

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
C H E M I E



GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON

HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER

B A N D 2 4 0



1 9 3 2

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
C H E M I E

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

B A N D 132



1 9 3 2

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

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

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



Inhalt

zu Band 132

(Neue Folge)

Heft 1/4

(November 1981)

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
R. Stollé und L. Ester: Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Diphenylacessigsäure	1
Mitteilungen aus der Chem. Abtlg. des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag.	
Hanns John: Chinolinderivate, XXXIII. 6-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin und 8-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin	15
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.	
Ernst Koenigs und Alfred Wylezich: Über einige p-Alkylsulfonyl-phenylhydrazine	24
Mitteilung aus der Anorgan. Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Bonn.	
O. Schmitz-Dumont und H. H. Saenger: Über die Polymerisation des Indols. III. Mitteilung. Mit 8 Figuren	39
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.	
Fr. Hein: Über die Organochromverbindungen und ihre Beziehung zur Komplexchemie des Chroms. Mit 2 Figuren	59
Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.	
Hans Th. Bucherer und Alfred Fröhlich: Zur Kenntnis der aromatischen Diazoverbindungen. III. Mitteilung	72

Heft 5/7

(November 1931)

	Seite
Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.	
Hans Th. Bucherer und Gert von der Recke: Beiträge zur Kenntnis der Diazoverbindungen. (IV. Mitteilung)	113
Mitteilung aus dem Chem. Laborat. des Deutschen Staatsrealgymnasiums in Dux und dem Chem. Laborat. der Landw. Fachabteilung der Prager Deutschen Technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.	
Ernst Langecker: Nitrierungsversuche in der Fluorensreihe	145
Julius Schmidt und Walter Maier: Über lichtempfindliche Diazoverbindungen. III. Mitteilung: p-Substituierte Diazo- und Tetrazoverbindungen	153
Bruno Zaar: Über die Limpricht-Piriasche Reaktion zur Gewinnung von Aldehyden	163
Bruno Zaar: Über Dodecylaldehyd	169
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.	
Hans Kleinfeller und Gerda Bönig: Die Reaktion zwischen Acetylen-bis-magnesiumbromid und Aziden	175
M. Nierenstein: Zur Darstellung des Trimethylgallussaldehyds	200
Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Sächsischen Technischen Hochschule Dresden.	
A. Heiduschka und A. Zwergal: Beiträge zur Kenntnis der Geschmacksstoffe von Meerrettich und Rettich	201

Heft 8/10

(Dezember 1931)

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Heidelberg.	
R. Stollé und E. Gaertner: Über Amino-1-amino-5-tetrazole und Amino-1-hydrazino-5-tetrazol	209
Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.	
Hans Th. Bucherer und Max Rauch: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 14. Mitteilung: Über	

	Seite
Umlagerungen von Azofarbstoffen, insbesondere über die Umwandlung von Azofarbstoffen in Küpenfarbstoffe	227
Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.	
Hans Th. Bucherer und Fritz Hanusch: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 15. Mitteilung: Über den Mechanismus bei der Umlagerung von Azofarbstoffen in Küpenfarbstoffe (Naphthocarbazolchinone)	274
Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.	
Hans Th. Bucherer und Mosuke Hayashi: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 16. Mitteilung: Über Carbazole und Carbazolchinone (Küpenfarbstoffe der α -Naphthochinonreihe	302

Heft 11/12

(Januar 1932)

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.	
Burckhardt Helferich und Otto Lang: Derivate der 3- und 4-Methyl-d-glucose. Zugleich Beitrag zur Spezifität der β -Glucosidase des Emulsins . . .	321
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Chemisch-Technischen Instituts zu Moskau.	
S. J. Kanewskaja: Zur Frage über die Wirkung von Kaliumhypobromit auf die Amide der Benzoyl- β -Aminosäuren. Ein neues Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Imidazolreihe	335
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Chem.-Technologischen Instituts zu Moskau.	
S. J. Kanewskaja und M. M. Schemiakin: Zur Kenntnis der α -Ester der Opian säure und über die Opian säure als Quelle zur Darstellung heterocyclischer Verbindungen. (I. Mitteilung)	341
Berichtigung zur Arbeit von Bruno Zaar, Über Dodecylaldehyd	348
Autorenregister	349
Sachregister	352
Formelregister	368



Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Diphenylenessigsäure¹⁾

Von R. Stollé und L. Ester

(Eingegangen am 18. August 1931)

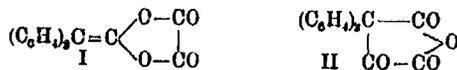


In Verfolg der noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen von R. Stollé und M. Luther²⁾ wurde auch die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Diphenylenessigsäure studiert, wobei mit der Bildung eines Säureabkömmlings eines Ketenhydrats oder o-Ketens gerechnet wurde.

Ein solcher Ring würde einem Oxazolidinring entsprechen, in welchem im Vergleich zum Imidazolidin auch noch die zweite NH-Gruppe durch Sauerstoff ersetzt wäre, wie ein solcher z. B. im Äthylencarbonat vorliegt.

Die Diphenylenessigsäure schien für diese Zwecke besonders geeignet.³⁾

Für den bei langem Kochen von Diphenylenessigsäure mit Oxalylchlorid, allerdings nur in geringer Menge gewonnenen gelben Körper kommt neben der Formel eines Ketenhydrat-oxalats (I) die eines Diphenylenoxallessigsäure-anhydrids (II) in Frage.



Mit beiden würde die gelbe Farbe, die Entfärbung acetonischer Permanganatlösung und die Spaltung durch Sodalösung schon in der Kälte unter Bildung von Oxalsäure und Diphenylenessigsäure vereinbar sein.

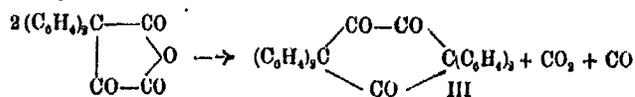
Unter Zugrundelegung der Formel (II) erklärt sich die

¹⁾ Vgl. L. Ester, Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Diphenylenessigsäure, Inaug.-Diss. Heidelberg 1922. Für die sorgfältige Durchführung verschiedener Ergänzungen bin ich meinem Privatassistenten Herrn Dr. Hanusch sehr zu Dank verpflichtet.

²⁾ Ber. 53, 814 (1920).

³⁾ Vgl. dazu Wilh. Wislicenus u. W. Mocker, „Synthesen mit Diphenylenessigsäureester“, Ber. 46, 2772 (1913).

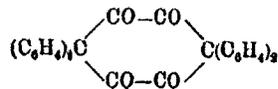
Bildung von Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan bei der Einwirkung von Pyridin durch Zusammentritt von 2 Molekülen Diphenylenoxalalessigester-anhydrids unter gleichzeitiger Abspaltung zweier Moleküle Kohlendioxyd und eines Moleküls Kohlenmonoxyds.



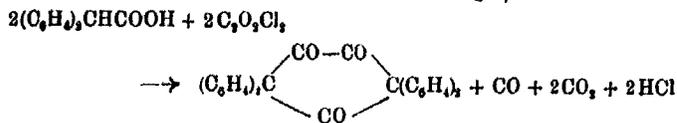
Diphenylen-vinylidenglykol-oxalester (I) müßte durch Pyridin dann zunächst eine Umlagerung in Diphenylenoxalalessigsäureanhydrid (II) erlitten haben.

Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan (III) entsteht andererseits bei der Einwirkung von Diphenylenessigsäure und Pyridin auf Oxalylchlorid.

Die einfachste Erklärung hierfür ist wohl die, daß unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Salzsäure zunächst ein Sechsering

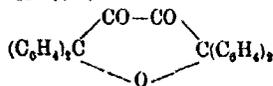


entsteht, der dann unter Abspaltung von Kohlenmonoxyd Ringverengung unter Bildung eines Fünferings¹⁾ erleidet.



Damit steht die Abspaltung von einem Molekül CO auf 2 Moleküle Diphenylenessigsäure, wie sie auch beim Versuch beobachtet wurde, im Einklang.

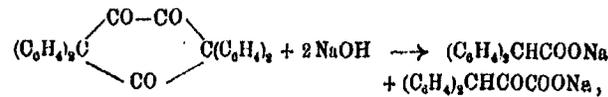
Neben Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan wurde unter bestimmten Bedingungen eine gelbe Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_3$ erhalten, für die vielleicht die Formel



in Betracht kommt.

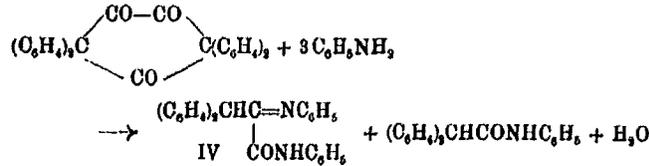
¹⁾ Vgl. die Bildung von Xanthogallol aus Pyrogallol, Chem. Zentralbl. 1917, II, 603.

Die Konstitution des Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentans wurde durch seine Spaltungsreaktionen sichergestellt. 10 Prozent. wäßrig-alkoholische Natronlauge spaltet bei gelindem Erwärmen in Diphenylenessigsäure und Fluorenoxalsäure

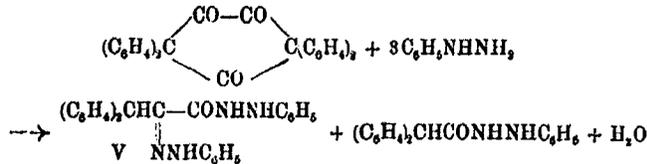


wobei in geringer Menge, herrührend von weitergehender Zersetzung auch Fluoren und Oxalsäure gefunden wurden. Die kleinen Mengen Fluorenon rühren wohl von der Oxydation des diphenylenessigsäuren Natriums in der alkalischen Lösung durch den Luftsauerstoff her.¹⁾

Überschüssiges Anilin spaltet beim Erwärmen unter Bildung von Anilino-fluorenoxalsäure-anilid (IV) und Diphenylenessigsäure-anilid.

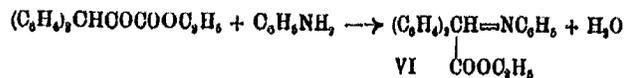


Phenylhydrazin entfärbt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Fluorenoxalsäure-phenylhydrazon-phenylhydrazid (V) und Diphenylenessigsäure-phenylhydrazid.



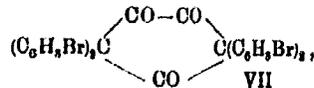
Die Darstellung von Fluorenoxalsäureanilid und Fluorenoxalsäure-phenylhydrazon-phenylhydrazid aus Fluorenoxalsäure-äthylester und Anilin bzw. Phenylhydrazin ist bislang nicht geglückt. Bei längerem Erwärmen gleichmolekularer Mengen Anilin und Fluorenoxalsäureäthylester entsteht Anilofluorenoxalsäureäthylester als orangefarbenes Krystallpulver, das an der Luft starken Isonitritgeruch zeigt.

¹⁾ Ber. 46, 2770 (1913).



Das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bis-diphenyl-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan entstehende Produkt bedarf noch der weiteren Aufklärung.

Dibrom-2,3-fluorencarbonsäure-9 wird durch Oxalylchlorid in Gegenwart von Pyridin offenbar ebenfalls in das entsprechende Trioxocyclopentanderivat übergeführt



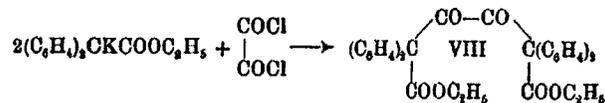
wie die intensive Rotfärbung und die Schwerlöslichkeit in organischen Mitteln zeigen.

Zur Synthese des Bis-diphenyl-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentans wurde die Darstellung von α, δ -Bis-diphenyl- β, γ -dioxobutan durch Einwirkung von einem Molekül Oxalsäureäthylester auf zwei Moleküle Fluoren in absolut ätherischer Lösung unter Verwendung von alkoholfreiem Natriumäthylat versucht. Unter Verseifung des zunächst gebildeten Fluorenoxalesters wurde nur fluorenoxalsaures Natrium erhalten.

Andererseits führte auch die Umsetzung von Oxalylchlorid mit Fluorennatrium in benzolischer Aufschlämmung nicht zum gewünschten α, δ -Bis-diphenyl- β, γ -dioxobutan, wohl aber zu kleinen Mengen Bis-diphenyl-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan (III).

Durch Umsetzung des ersteren mit unverändertem Fluorennatrium dürfte wohl die Natriumverbindung und durch Einwirkung von Oxalylchlorid dann, wie erwähnt, zunächst der Sechsering und unter Abspaltung von Kohlenoxyd der Fünfering entstanden sein.

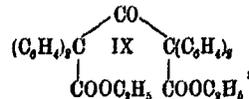
Die Umsetzung von Oxalylchlorid mit Kalium-diphenyl-essigsäure-äthylester führte in guter Ausbeute zu α, α' -Bis-diphenyl- β, β' -dioxo-adipinsäure-äthylester (VIII).



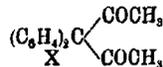
Die Verseifung zur Säure, die dann unter Kohlensäureabspaltung zum gewünschten α,δ -Bis-diphenyl- β,γ -dioxobutan führen sollte, gelang nicht, indem alkoholische Natronlauge schon in der Kälte Spaltung in Oxalsäure und Diphenylenessigsäure, die durch Einwirkung von Luftsauerstoff in der alkalischen Lösung in Diphenylglykolsäure übergegangen war, bewirkte. Ammoniak spaltet schon in der Kälte unter Bildung von Oxamid und Diphenylenessigsäureäthylester, so daß es nicht gelang, das erhoffte Amid, das durch Einwirkung von salpetriger Säure die gewünschte Bis-diphenylketipinsäure liefern sollte, zu erhalten.

Der Bis-diphenylketipinsäureester ist andererseits gegen Säuren sehr beständig und erleidet, wenn angegriffen, Spaltung unter Bildung von Diphenylenessigsäure und Oxalsäure.

Versuche zur Verseifung des Bis-diphenylacetondicarbonsäure-äthylesters



der aus Kalium-Diphenylenessigsäureester und Phosgen gewonnen wurde, stehen noch aus. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Diphenylenessigsäure wurde statt des erwarteten Diphenylvinylidenglykolacetats unter Kohlensäureabspaltung Bis-acetylfluoren



erhalten.

Versuchsteil

Diphenyl-oxallessigsäure-anhydrid (II)

50 g bei 110° getrocknete Diphenylenessigsäure wurden mit 200 g Oxalylechlorid unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit etwa 40 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt, nachdem schon beim Anwärmen Umsetzung unter starker Salzsäure- und Kohlensäureentwicklung stattgehabt hatte. Die beim Erkalten sich abscheidenden orangefarbenen Kryställchen (etwa 0,5 g) — aus verschiedenen Versuchen gesammelt — lieferten aus heißer benzolischer Lösung

feine gelbe Nadelchen, die bei etwa 230° sich rot zu färben beginnen und unter lebhafter Gasentwicklung bei etwa 311° schmelzen.

4,665, 3,405, 2,821 mg Subst.: 12,200, 9,068, 6,194 mg CO₂, 1,469, 1,021, 0,649 mg H₂O.

C ₁₆ H ₈ O ₄ (284)	Ber. C 72,46	H 3,08
	Gef. „ 72,22, 72,65, 72,68	„ 3,56, 3,85, 3,13

Diphenyl-oxalessigsäure-anhydrid lagert Brom nicht an, entfärbt aber eine Acetonlösung von Kaliumpermanganat sofort. Mit verdünnter Natriumcarbonatlösung tritt Spaltung in Diphenylessigsäure und Oxalsäure, mit Anilin in Diphenylessigsäure und Oxanilid ein. Vorsichtiger Zusatz von Pyridin (auch Dimethylanilin) bewirkt Zusammenlagerung zweier Moleküle unter Bildung des lebhaft rot gefärbten Bis-diphenyl-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentans, wobei sich 2 Moleküle Kohlendioxyd und 1 Molekül Kohlenmonoxyd abgespalten haben müssen. 0,5 g Diphenyl-oxalessigsäureanhydrid, in einem geeigneten Apparat im Kohlensäurestrom mit einem Überschuß von Pyridin versetzt, lieferten 20,8 ccm CO (in einem Azotometer über Kalilauge aufgefangen und analysiert) statt der für 1 Molekül berechneten Menge von 22,5 ccm.

Die bei der Einwirkung von Oxalylechlorid auf Diphenylessigsäure gewonnenen Filtrate hinterließen nach Abdunsten des Oxalylechlorids unter vermindertem Druck und längerem Stehen des zunächst öligen Rückstandes im Vakuum über Kalk eine gelbe, feste Masse (A), die unscharf bei 68° schmolz und stark halogenhaltig war.

Eine Probe lieferte in absolut ätherischer Lösung, mit einer ätherischen Pyridinlösung versetzt, unter lebhafter Gasentwicklung in etwa 40 Prozent Ausbeute Bis-diphenyl-trioxocyclopentan, was auf einen entsprechenden Gehalt an Diphenyloxalessigsäureanhydrid oder Diphenyloxalessigsäurechlorid schließen läßt.

Eine zweite Probe von A, in Äther gelöst, wurde in ätherische Anilinlösung unter Eiskühlung eingerührt. Das Gemisch wurde noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Die Ausscheidung bestand neben salzsaurem Anilin aus Diphenylessigsäureanilid (Schmp. 257°) und Oxanilid (Schmp. 248°).

Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan (III)

Die weingelb gefärbte Lösung von 42 g (200 MM) bei 110° getrockneter Diphenylessigsäure in 100 g Pyridin und 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Rühren in Verlauf von etwa 6 Stunden zu einer mit Kältemischung gekühlten Lösung von 25,2 g (200 MM) Oxalylchlorid in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff getropft, wobei das sich abspaltende Gas im Kohlensäurestrom in einem Azotometer über Kalilauge aufgefangen und als Kohlenoxyd festgestellt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde einige Zeit auf 40° erwärmt und noch 12 Stunden sich selbst überlassen. Die zunächst entstandene rotgelbe Ausscheidung hatte sich dann intensiv rot gefärbt, wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und mit viel Alkohol ausgekocht. Den durch Krystallisation aus viel Pentachloräthan gewonnenen roten Nadelchen, die bei etwa 345° schmelzen, haftet auch nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol noch etwas Pentachloräthan an, wie die,¹⁾wenn auch nur schwache Grünfärbung bei der Beilsteinprobe zeigt.

- I. 0,3044 g Subst.: 0,9855 g CO₂, 0,1010 g H₂O.
 II. 4,029 mg „ : 12,890 mg CO₂, 1,460 mg H₂O.
 III.¹⁾ 108,5 mg „ : 0,8 mg CO₂, 14,8 mg H₂O. — 106,0 mg Subst.:
 kein CO₂, 13,5 mg H₂O.
 IV. 0,0769 g Subst. in 43,4970 g Nitrobenzol: $\Delta = 0,021^\circ$.

	C	H	O	Mol.-Gew.
C ₂₀ H ₁₄ O ₃ (412)	Ber. 84,44	3,91	11,62	412
	Gef. I. 83,82 ²⁾	3,70		
	II. 83,70	4,08		
	III.		11,89, 11,32	
	IV.			421

Bis-diphenylen-2,3-trioxo-1,3,4-cyclopentan löst sich nicht in Äther, Alkohol, Aceton, Essigester, Oxalester, nur spurenweise in der Hitze in Benzol, Toluol und Chloroform. Es krystallisiert aus heißem Xylol, Pentachloräthan und Aceto-

¹⁾ Für die Ausführung der Sauerstoffbestimmungen sei auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. ter Meulen, Delft, bester Dank gesagt.

²⁾ Die Mitteilung von W. Wislicenus und Densch, Ber. 35, 760 (1902), Anm. 3, daß die Analysen bei vielen Derivaten der Fluoren-oxalsäuren nur bei Anwendung sehr langer Verbrennungsrohre (90 cm) richtige Werte für den Kohlenstoff ergaben, haben wir leider erst später gefunden.

phenon in metallischglänzenden, verfilzten Nadeln, aus denen Spuren des Lösungsmittels nur sehr schwer zu entfernen sind.

Das bei der Darstellung von Bis-diphenyl-trioxo-cyclopentan von diesem getrennte Filtrat lieferte nach dem Eindunsten im Vakuum und Behandlung des Rückstandes mit konz. Sodalösung Diphenylenessigsäure zurück.

Reduktionsmittel, wie schweflige Säure, Hyposulfit, Zinkstaub und Eisessig blieben ohne Einwirkung. Jodwasserstoffsäure und Phosphor lieferten unter Spaltung des Bis-diphenyltrioxocyclopentans Diphenylenessigsäure.

Wurde Bis-diphenyltrioxocyclopentan mehrere Stunden bei 110° mit einem Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxchlorid behandelt, so konnte nach dem Einengen im Vakuum und Zersetzung des Rückstandes mit Eis ein orangefarbenes Pulver herausgearbeitet werden, das, mehrmals aus Benzol umkrystallisiert, bei 196° schmilzt; die eingehende Untersuchung steht noch aus.

Bis-diphenyl-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan wurde auch bei dem Versuch Bis-diphenyl-1,4-dioxo-2,3-butan durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf Fluorennatrium in ganz geringer Ausbeute erhalten neben Bis-diphenyläthan.

Es wurde versucht, durch Einwirkung von Oxalester auf Fluoren Bis-diphenyl-1,4-dioxo-2,3-butan zu gewinnen, um durch Einwirkung von Phosgen auf dieses vielleicht Bis-diphenyl-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan zu erhalten. Zu aus 6,9 g Natrium bereiteten alkoholfreien Äthylat wurde eine ätherische Lösung von 7,5 g (50 MM) Oxalester und 16,6 g (100 MM) Fluoren gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde nach 8 Tagen mit Wasser versetzt; die ätherische Schicht wurde mit stark verdünnter Natronlauge gewaschen. Der beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit ausfallende gelbe flockige Niederschlag schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 146° und stellt wasserfreie Fluorenoxalsäure¹⁾ dar.

0,3042 g Subst.:	0,9097 g CO_2 ,	0,1287 g H_2O .
$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (238)	Ber. C 75,64	H 4,23
	Gef. „ 75,48	„ 4,38

Bei der Darstellung von Bis-diphenyl-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan durch Zutropfen von Pyridin und Diphenyl-

¹⁾ Ber. 35, 760 (1902).

essigsäure in Tetrachlorkohlenstoff zu einer Lösung von Oxalylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff konnte in einzelnen Fällen nach dem Eindampfen des Filtrats aus der benzolischen Lösung des Rückstandes ein gelber Körper vom Schmp. 283° herausgearbeitet werden.

Derselbe wurde in einem Fall gleicherweise erhalten, als der nach etwa 40 stündigem Kochen von Diphenylenessigsäure mit der vierfachen Menge Oxalylchlorid und Eindampfen des letzteren im Vakuum gewonnene Rückstand mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung zu einer ätherischen Pyridinlösung unter Kühlung getropft wurde. Der abgeschiedene, gelb gefärbte Brei wurde abgesaugt und mit heißem Benzol wiederholt behandelt. Durch Einengen der vereinigten benzolischen Auszüge wurden tiefgelb gefärbte Nadelchen vom Schmp. 283° gewonnen.

3,180, 3,190 mg Subst.: 9,630, 9,880 mg CO₂, 1,140, 1,160 mg H₂O.

C ₂₃ H ₁₀ O ₈ (400)	Ber. C 83,98	H 4,03
	Gef. „ 83,91, 84,04	„ 4,07, 4,07

Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in heißem Alkohol, leichter in der Hitze in Benzol und Aceton löslich. Entfärbt acetonische Permanganatlösung sofort in der Kälte. Er wird durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei längerem Erwärmen in einer Schale auf dem Wasserbad und Abdampfen des Alkohols gespalten, wobei neben Oxalsäure¹⁾ ein alkalisch unlöslicher Körper und beim Ansäuern des Filtrats eine auch in Alkalicarbonaten lösliche Ausscheidung erhalten wurde. Die nähere Untersuchung beider Substanzen steht noch aus.

Der bei der Gewinnung des vorbeschriebenen Körpers vom Schmp. 283° in Benzol unlösliche, flockige Anteil verschmierte beim Stehen an der Luft sehr schnell.

Eine Probe, auf Ton abgepreßt, lieferte unter durch den Geruch deutlich wahrnehmbarer Pyridinabgabe Bis-diphenyl-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan. Dies entsteht gleichfalls beim Kochen des Körpers mit Alkohol und wurde durch den

¹⁾ Die Bildung dieser sowie die gelbe Farbe der Substanz zeigen, daß dieselbe mit dem von Staudinger, Ber. 39, 3065 (1906) erhaltenen farblosen Körper von der gleichen Bruttoformel und dem Schmp. 269 bis 270° nicht identisch ist.

Schmelzpunkt (840°), auch den einer Mischprobe, und Eigenschaften gekennzeichnet.

Spaltung von Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan mit verdünnter Natronlauge

Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan wurde mit 10% wäßrig-alkoholischer Natronlauge bis zum fast völligen Verschwinden der roten Farbe auf 50—55° erwärmt. Die trübe alkalische Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der gelbe flockige Niederschlag wurde abgesaugt — das Filtrat gab nach Zusatz von viel Natriumacetat mit Chlorcalciumlösung einen weißen Niederschlag von oxalsaurem Kalk — und durch Krystallisation aus Eisessig in Diphenylenessigsäure (Schmp. 225°) und Fluoren-oxalsäure (Schmp. 148°) zerlegt. Letztere wurde auch durch das Phenylhydrazon (aus Benzol umkrystallisierte Schmp. 200°) gekennzeichnet.

Der nach Verdunsten des ätherischen Auszugs der alkalischen Lösung verbleibende gelbweiße Rückstand, der bei 108° schmilzt, wurde durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe als Fluoren sichergestellt.

Die gelbliche Farbe rührt wohl von kleinen Mengen beigemengten Fluorenon her.¹⁾

Einwirkung von Anilin auf Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,5-cyclopentan

Letzteres wurde mit der fünffachen Menge Anilin mehrere Stunden bis zur Entfärbung auf dem Wasserbad erhitzt, dann mit Äther versetzt. Die ungelöst gebliebenen Anteile wurden abgesaugt, mit Salzsäure und Wasser gewaschen, dann fraktioniert aus Alkohol umkrystallisiert. Das zunächst ausfallende Diphenylenessigsäureanilid wurde als solches durch eine Stickstoffbestimmung und den Schmelzpunkt einer Mischprobe²⁾ sichergestellt.

7,164 mg Subst.: 0,302 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{20}H_{16}ON$ Ber. N 4,91 Gef. N 4,89

Die zweite Krystallisation stellte intensiv gelb gefärbte

¹⁾ Vgl. Ber. 46, 2771 (1913).

²⁾ Ber. 46, 2250 (1913).

Nadelchen dar, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 245° schmolzen, wobei die Farbe im Laufe des Erhitzens orange-gelb wird. Die Analysen ergaben auf Anilo-fluorenoxalsäureanilid (IV) stimmende Werte.

0,1746 g Subst.: 0,5339 g CO₂, 0,0866 g H₂O. — 7,266 mg Subst.: 0,447 ccm N (18°, 753 mm).

C ₁₇ H ₁₀ ON ₂ (388)	Ber. C 83,48	H 5,20	N 7,21
	Gef. „ 83,40	„ 5,50	„ 7,15

Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in der Hitze in Alkohol und Benzol löslich. Eine Acetonlösung entfärbt Kaliumpermanganat in Aceton sofort in der Kälte.

Anil des Fluorenoxalsäureäthylesters (VI)

Aus Fluorenoxalsäure-äthylester und Anilin in äquimolekularen Mengen bei schwachem Erwärmen. Aus Alkohol gelbes Krystallpulver vom Schmp. 138°.

8,281 mg Subst.: 0,300 ccm N (22°, 750 mm).

C ₁₉ H ₁₀ O ₂ N (341)	Ber. N 4,10	Gef. N 4,16
--	-------------	-------------

Nicht in Wasser, mäßig in Alkohol und Eisesig löslich; zeigt an der Luft deutlich Isonitrilgeruch und entfärbt acetonsche Kaliumpermanganatlösung sofort in der Kälte. Erhitzen des Fluorenoxalesters mit überschüssigem Anilin auf 100° führt zur Spaltung unter Bildung von Oxanilid.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Bis-diphenyl-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan

Letzteres wurde mit der fünffachen Menge Phenylhydrazin im Wasserstoffstrom etwa 15 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und mit Äther versetzt. Der ungelöste Anteil wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und fraktioniert aus Alkohol umkrystallisiert. Die zunächst ausfallenden feinen weißen Nadelchen schmelzen bei 236° und stellen, wie die Stickstoffbestimmung und der Schmelzpunkt einer Mischprobe erwies, Diphenylensigsäurephenylhydrazid¹⁾ dar.

4,336 mg Subst.: 0,3588 ccm N (24°, 757 mm).

C ₂₀ H ₁₆ O ₂ N ₂ (300)	Ber. N 9,33	Gef. N 9,47
---	-------------	-------------

¹⁾ Ber. 30, 3065 (1906).

Das aus den Mutterlaugen gewonnene leichter lösliche weiße Krystallpulver schmilzt, nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, bei 190°, wobei Rotfärbung und schwache Gasentwicklung eintritt.

Die Analysen ergaben auf das Phenylhydrazon des Fluorenoxalsäurephenylhydrazids (V) stimmende Werte.

0,1531 g Subst.: 0,4350 g CO₂, 0,0783 g H₂O. — 6,588 mg Subst.: 0,7742 ccm N (24°, 755 mm).

C ₁₇ H ₁₂ ON (418)	Ber. C 77,48	H 5,30	N 13,40
	Gef. „ 77,51	„ 5,52	„ 13,42

Nicht in Wasser, wenig in Äther, leichter in Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung zeigt, mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak sofort Reduktion.

Es gelang auch beim Erwärmen des Phenylhydrazons des Fluorenoxalesters¹⁾ mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 150° nicht, das Phenylhydrazon des Phenylloxalsäure-phenylhydrazids zu erhalten. Wurde die Temperatur höher gesteigert, so trat Verschmierung ein.

Dibrom-2,7-fluoren-carbonsäure-9

Dibrom-2,7-fluoren-carbonsäure-9 wurde durch Einwirkung von Kohlensäure auf eine, durch Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid und 2,7-Dibromfluoren gewonnene Dibromfluorenmagnesiumbromidlösung in Xylol bei 110°, allerdings nur in schlechter Ausbeute von etwa 10%, erhalten. Die gelblich gefärbte Säure schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 240° unter Gasentwicklung.

0,1493, 0,1280 g Subst.: 0,1524, 0,1298 g AgBr.

C ₁₄ H ₈ O ₂ Br (367)	Ber. Br 43,43	Gef. Br 42,93, 43,16
--	---------------	----------------------

Sie liefert wie die nicht substituierte Fluoren-9-carbonsäure mit Oxalylchlorid in Tetrachlorkohlenstofflösung in Gegenwart von Pyridin einen intensiv rot gefärbten, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Körper, der gleicherweise einen Trioxocyclopentanabkömmling darstellen dürfte (VII). Die Löslichkeit in Pentachloräthan ist noch geringer als die des Bis-diphenyl-trioxocyclopentans.

¹⁾ Ber. 33, 771 (1900).

Bis-diphenylen-ketipinsäure-diäthylester (VIII)

Die Lösung von 23,8 g (100 MM) Diphenylen-essigsäure-äthylester in trockenem Benzol wurde unter Durchleiten von trockenem Wasserstoff und Rühren nach und nach mit 4 g (100 MM) Kalium in dünnen Scheibchen versetzt und noch etwa 4 Stunden bis zum Sieden erwärmt. Zu der so in feiner Aufschlämmung gewonnenen Kaliumverbindung des Diphenylen-essigesters wurde unter Kühlung mit Kältegemisch eine benzolische Lösung von 6,3 g (50 MM) Oxalylchlorid getropft. Die Umsetzung wurde durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt. Der nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit Äther und wenig Alkohol auf ein Saugfilter gebracht, dann mit viel Wasser gewaschen. Die Verbindung stellt, aus heißem Benzol umkrystallisiert, ein gelbes Krystallpulver vom Schmp. 213° dar. Ausbeute etwa 80%.

0,3347 g Subst.: 0,0271 g CO₂, 0,1615 g H₂O.

C ₂₄ H ₂₀ O ₆ (530)	Ber. C 76,95	H 4,94
	Gef. „ 76,80	„ 5,02

Bis-diphenylen-ketipinsäureester ist nicht in Wasser, schwer in Alkohol, mäßig in Benzol, Xylol und Eisessig löslich.

Eine acetonische Lösung von Kaliumpermanganat wird durch den Ester auch beim Erwärmen nicht entfärbt. Alkoholische Natronlauge spaltet den Ester bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur, schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbad, in Oxalsäure und Diphenylenessigsäure, die aber als Diphenylenglykolsäure¹⁾ gefaßt wurde.

Nach mehrstündigem Durchleiten von trockenem Ammoniak durch eine Lösung von Bis-diphenylen-ketipinsäure-äthylester war diese vollständig entfärbt.

Die gebildete Ausscheidung erwies sich als Oxamid; der beim Eindunsten des Filtrats verbleibende Rückstand wurde als Diphenylenessigeste r gekennzeichnet.

Der Bis-diphenylen-ketipinsäure-äthylester ist andererseits gegen Säuren sehr beständig und erleidet, wenn angegriffen, Spaltung unter Bildung von Diphenylenessigsäure und Oxalsäure.

¹⁾ Ber. 46, 2772 (1913).

Bis-diphenylen-acetondicarbon säure-äthylester (IX)

In eine Aufschlammung von Kaliumdiphenylenessigester aus 20 g Diphenylenessigester bereitet, wie beim Bis-diphenylen-ketipinsäureester beschrieben) in Benzol wurde unter guter Kühlung mit Kältemischung Phosgen in mäßigem Strome eingeleitet; der Überschuss des letzteren wurde dann unter schwachem Erwärmen mittels eines kräftigen Wasserstoffstromes verjagt. Der nach Eindampfen des benzolischen Filtrats im Vakuum verbleibende ölige Rückstand wurde mit Äther aufgenommen; die ätherische Lösung hinterließ, mit Natronlauge und Wasser ausgeschüttelt und gut getrocknet, ein braun gefärbtes Öl, das in wenig heißem Alkohol gelöst wurde. Die beim Erkalten sich abscheidenden weißen Nadelchen schmelzen nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 129°.

0,3090, 0,3084 g Subst.: 0,8914, 0,8757 g CO₂, 0,1444, 0,1450 g H₂O.
 C₂₂H₁₆O₄ (502) Ber. C 78,85 H 5,21
 Gef. „ 78,67, 78,72 „ 5,24, 5,85

Bis-diphenylen-acetondicarbon säure-äthylester ist nicht in Wasser, wenig in Äther, leicht in Alkohol, Aceton und Benzol löslich.

Diäcetylfluoren (X)

10 g Diphenylenessigsäure wurden mit 4 g entwässertem Natriumacetat und 50 ccm Essigsäureanhydrid etwa 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die anfangs farblose Lösung wurde orangegelb und schied beim Erkalten feine Nadelchen ab, die aus Alkohol umkrystallisiert, rein weiß sind und bei 97° schmelzen. Aus dem Eisessigfiltrat konnten nach dem Eindunsten im Vakuum durch Behandeln des Rückstandes mit Äther, Wasser und Sodalösung aus der ätherischen Schicht weitere Mengen gewonnen werden. Ausbeute etwa 90%.

0,2827, 0,3368 g Subst.: 0,8432, 1,0064 g CO₂, 0,1432, 0,1679 g H₂O.
 C₁₇H₁₄O₂ (250) Ber. C 81,57 H 5,60
 Gef. „ 81,35, 81,50 „ 5,66, 5,68

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich. Acetonische Permanganatlösung wird nicht entfärbt.

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

Chinolinderivate, XXXIII

6-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin und 8-Methyl- 2-phenyl-4-amino-chinolin

Von Hanns John

(Eingegangen am 20. August 1931)

Die in der Überschrift genannten zwei Basen, von denen die erste bereits von anderer Seite¹⁾ aus dem Säure-amid erhalten wurde, bilden Ausgangsstoffe. — Über die durch Ersatz der Wasserstoffe der Aminogruppen erlangten Produkte und die durch Oxydation der Methylgruppen gewonnenen Säuren wird später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Franz Schmit)

6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot C_8H_6N \cdot COOH$

Aus 140 g p-Toluidin, gelöst in 280 ccm absol. Alkohol, 140,3 g Benzaldehyd und 115 g Brenztraubensäure wurden unter den früher angegebenen Bedingungen²⁾ 98 g Säure vom Schmp. 228° erhalten. — O. Doebner und M. Gieseke³⁾ geben 228° an.

8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure

180 g o-Toluidin, in 360 ccm absolutem Alkohol, 180 g Benzaldehyd und 148,4 g Brenztraubensäure lieferten 142 g Substanz vom Schmp. 245°. — O. Doebner und M. Gieseke⁴⁾ fanden 245°.

¹⁾ M. Dohrn, C. Zöllner und Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) D.R.P. 375715.

²⁾ Vgl. H. John, dies. Journ. (2) 130, 305, 314, 332 (1931).

³⁾ Ann. Chem. 242, 298 (1887).

⁴⁾ A. a. O.

6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid,
 $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot C_8H_6N \cdot CO \cdot Cl$

Durch Behandlung von 80 g Säure mit 150 ccm Thionylchlorid wie angegeben¹⁾ 30 g Substanz. Schmelzpunkt unter Zersetzung 199°.

0,2948 g Subst.: 11,9 ccm N (18°, 736 mm). — 0,218 g Subst.:
 0,1963 g AgCl.

$C_{17}H_{15}ONCl$	Ber. N 4,42	Cl 22,11
	Gef. „ 4,49	„ 22,8

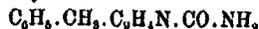
8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid

Darstellung und Ausbeute wie oben. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 245°.

0,2913 g Subst.: 13,4 ccm N (20°, 734 mm). — 0,242 g Subst.:
 0,1212 g AgCl.

$C_{17}H_{15}ONCl$	Ber. N 4,98	Cl 12,4
	Gef. „ 5,05	„ 12,88

8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-amid,



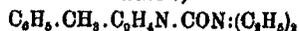
2 g Säurechlorid werden mit 30 ccm eiskaltem Ammoniak verrieben, das Produkt chlorfrei gewaschen und aus 200 ccm Alkohol umkrystallisiert: Menge: 1,8 g. Schmp. 241°.

0,2413 g Subst.: 23,4 ccm N (17°, 736 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$	Ber. N 10,69	Gef. N 10,83
--------------------	--------------	--------------

Das in weißen Nadeln krystallisierende Amid löst sich ziemlich schwer in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, Benzol und Toluol, fast nicht in Äther.

8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-diäthylamid,



Aus 4 g Säurechlorid, in 20 ccm Benzol, und 0,8 g Diäthylamid nach 3stündigem Erwärmen 3,7 g Substanz vom Schmp. 105° und 0,4 g rückgewonnene Säure. Aus 20 ccm Äther weiße, in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 107°.

0,2280 g Subst.: 18,1 ccm N (17°, 739 mm).

$C_{21}H_{23}ON_2$	Ber. N 8,8	Gef. N 8,95
--------------------	------------	-------------

¹⁾ Vgl. H. John, dies. Journ. (2) 131, 301 (1931).

6-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl- β -amino-äthylalkohol,
 $C_6H_5.CH_2.C_6H_4N.CO.NH.CH_2.CH_2.OH$

3 g Säurechlorid und 3 g β -Aminoalkohol werden 3 Stunden im Pseudo-Cumol-Bade erhitzt. Ergebnis: 3 g Substanz vom Schmp. 190°. Nach Umkrystallisation aus 30 ccm 75 Prozent Alkohol weiße Prismen vom Schmp. 191°.

0,2322 g Subst.: 19,6 ccm N (20°, 788 mm).

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,33

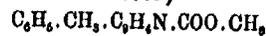
8-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl- β -amino-äthylalkohol

Darstellung und Ansatz wie oben. Ausbeute: 3,2 g Substanz vom Schmp. 196°. Aus 50 ccm Methylalkohol weiße, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 198°.

0,2634 g Subst.: 22,1 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,26

**6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-methyl-
ester,**



Durch 10 stündiges Erwärmen von 5 g Säure mit 25 ccm absolutem Methylalkohol bei Gegenwart von 7 ccm konz. Schwefelsäure 5 g bei 84° schmelzende Substanz. Umkrystallisation aus 40 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 85°.

0,2730 g Subst.: 12,7 ccm N (20°, 737 mm).

$C_{18}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,06 Gef. N 5,14

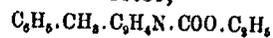
**8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-methyl-
ester,**

Ansatz, Darstellung und Ausbeute wie oben. Nach Umkrystallisation aus 25 ccm Äther, nachfolgend aus 50 ccm Methylalkohol farblose Prismen vom Schmp. 86°.

0,2574 g Subst.: 12,1 ccm N (19°, 733 mm).

$C_{18}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,06 Gef. N 5,21

**8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-äthyl-
ester,**



Aus 84 g Säure und 420 ccm absolutem Alkohol bei Gegenwart von 117 ccm konz. Schwefelsäure nach 10stündigem Er-

wärmen auf dem Wasserbade 76 g Substanz vom Schmp. 67°. Durch Umkrystallisation erst aus 400 ccm Äther, dann zweimal aus je 700 ccm Alkohol farblose, plattenförmige Krystalle vom Schmp. 70°.

0,2080 g Subst.: 13,8 ccm N (19°, 736 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N$ Ber. N 4,81 Gef. N 4,94

6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure- β -chlor-
äthylester,



2 g Säurechlorid und 2 g β -Chloräthylalkohol werden 8 Stunden im Toluolbade erhitzt. Ergebnis: 1,8 g Substanz vom Schmp. 79° und 0,5 g wiedererlangte Säure. Aus 30 ccm Äther, nachfolgend aus 40 ccm 75prozent. Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 81°.

0,248 g Subst.: 0,1183 g AgCl.

$C_{17}H_{16}O_2NCl$ Ber. Cl 11,9 Gef. Cl 12,05

8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure- β -chlor-
äthylester

Darstellung wie oben. Nach Umkrystallisation aus Äther und Methylalkohol weiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 84°.

0,263 g Subst.: 0,1143 g AgCl.

$C_{19}H_{18}O_2NCl$ Ber. Cl 10,72 Gef. Cl 10,8

6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_8H_7N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$

Nach 40stündigem Erwärmen von 48 g Äthylester mit 10,1 g 100prozent. Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade 48 g Substanz vom Schmp. 216°.

0,2280 g Subst.: 31,7 ccm N (20°, 736 mm).

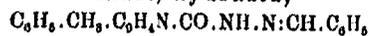
$C_{17}H_{16}ON_2$ Ber. N 15,17 Gef. N 15,31

8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid

54 g Äthylester und 10,6 g 100prozent. Hydrazinhydrat lieferten nach 40stündigem Erhitzen wie oben 52 g Substanz vom Schmp. 222°.

0,2262 g Subst.: 31,1 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{17}H_{16}ON_2$ Ber. N 15,17 Gef. N 15,28

Benzyliden-(6-methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,

Darstellung wie in früheren Mitteilungen beschrieben.
Aus Methylalkohol kurze, starke, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 234°.

0,274 g Subst.: 23,8 ccm N (18°, 735 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ Ber. N 11,5 Gef. N 11,68

Benzyliden-(8-methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid

Aus Xylol farblose, meist fiederförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 226°. — Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit dem Ausgangsmaterial ergibt 201°.

0,2432 g Subst.: 25,3 ccm N (20°, 736 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{ON}_2$ Ber. N 11,50 Gef. N 11,59

Methyl-benzyliden-(6-methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid

Aus Alkohol Nadeln, die bei 227° schmelzen.

0,3144 g Subst.: 20,5 ccm N (19°, 737 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON}_2$ Ber. N 11,09 Gef. N 11,16

Methyl-benzyliden-(8-methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid

Nach Umkrystallisation aus Alkohol prismatische Krystalle vom Schmp. 215°.

0,2164 g Subst.: 21,6 ccm N (17°, 735 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ON}_2$ Ber. N 11,09 Gef. N 11,13

(6-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl)-3-methyl-pyrazolon-5

1 g Säurehydrazid und 1,2 g Acetessigester ergeben nach Hinzufügen von einem Tropfen Alkohol und achtstündigem Erhitzen auf dem Drahtnetz 0,8 g Substanz vom Schmelzpunkt über 300°. Auskochen mit 20 ccm Alkohol, Lösen in 50 ccm n/10-Salzsäure und Fällen mit Soda liefern weiße Nadeln vom Schmelzpunkt über 300°.

0,2114 g Subst.: 23,5 ccm N (17°, 735 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. N 12,24 Gef. N 12,30

(8-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl)-3-methyl-pyrazolon-5

Darstellung und Reinigung wie vorstehend. Schmelzpunkt über 300°.

0,2418 mg Subst.: 26,9 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{17}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 12,24 Gef. N 12,29

Die Verbindung löst sich gleich der oben genannten fast nicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-azid,

$C_9H_8.CH_3.C_6H_4N.CO.N_3$

36 g Säurehydrazid, gelöst in 520 ccm n/1-Salzsäure, mit 520 ccm n/1-Natriumnitrit bei -10° behandelt, geben 35 g hellgelbe Substanz, die sich bei 210° zersetzt.

8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-azid

Aus 48 g Säurehydrazid (Schmp. 222°) in 270 ccm 2n/1-Salzsäure durch 270 ccm 2n/1-Natriumnitrit bei -10° 47 g Substanz, die sich bei 90° zersetzt.

6-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl-i-cyansäure-ester,

$C_9H_8.CH_3.C_6H_4N.N:CO$

Nach 8stündigem Erwärmen von 3 g Azid mit 20 ccm Benzol 2,8 g Substanz, welche nach Waschen mit heißem Wasser, heißem Chlorbenzol und Äther unter Zersetzung bei 214° schmilzt.

0,2312 g Subst.: 22,5 ccm N (18°, 737 mm).

$C_{17}H_{15}ON_3$ Ber. N 10,77 Gef. N 10,85

10stündiges Erhitzen von 0,6 g i-Cyansäureester mit 40 ccm 30prozent. alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade liefert 0,3 g bei 188° schmelzendes 6-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin.

8-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl-i-cyansäure-ester

Darstellung wie oben. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 261°.

0,2282 g Subst.: 22,5 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{17}H_{15}ON_3$ Ber. N 10,77 Gef. N 10,84

10stündiges Erwärmen von 0,5 g Substanz mit 20 ccm 30prozent. alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade verseift den Ester nicht.

N,N'-Bis-(6-methyl-2-phenyl-4-chinoly)-harnstoff,
(C₆H₅.CH₃.C₆H₄N.NH)₂CO

4 g Azid werden mit 200 ccm n/10-Salzsäure 5 Stdn. auf dem Drahtnetz erhitzt. Ergebnis: Nach Umkrystallisation aus 35 ccm Benzol 2,6 g Substanz vom Schmp. 189°.

0,2230 g Subst.: 23,1 ccm N (20°, 735 mm).

C₂₃H₂₆ON₄ Ber. N 11,34 Gef. N 11,44

Der Harnstoff löst sich bei Zimmertemperatur in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, in der Hitze in Toluol, fast nicht in Äther und Wasser.

In kalter konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe. Auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure wird die Lösung braunrot, durch Natriumnitrit kirschrot.

N,N'-Bis-(8-methyl-2-phenyl-4-chinoly)-harnstoff

3 g Azid ergeben nach 3stündigem Erhitzen mit 100 ccm 2n/1-Salzsäure und Waschen des Reaktionsproduktes mit Wasser, Alkohol und Äther 2,8 g Substanz vom Schmelzpunkt über 300°.

0,2914 g Subst.: 30,4 ccm N (20°, 734 mm).

C₂₃H₂₆ON₄ Ber. N 11,34 Gef. N 11,47

Der Harnstoff erscheint fast unlöslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln.

N,N'-Bis-(8-methyl-2-phenyl-4-chinoyl)-harnstoff,
(C₆H₅.CH₃.C₆H₄N.CO.NH)₂CO

3 g Säurechlorid und 0,35 g Harnstoff werden 10 Stdn. im Amylalkoholbade erhitzt. Ergebnis: 2,8 g Substanz vom Schmp. 210° und 0,3 g rückgewonnene Säure.

0,2114 g Subst.: 19,9 ccm N (20°, 733 mm).

C₂₃H₂₆O₂N₄ Ber. N 10,18 Gef. N 10,33

Die Verbindung löst sich in Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, sehr schwer in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, fast nicht in Äther.

6-Methyl-2-phenyl-4-chinoly-urethan,

Erwärmen von 30 g Azid mit 300 ccm absolutem Alkohol ergibt nach Umkrystallisation der erst bei 178° schmelzenden Substanz aus 100 ccm Alkohol 21 g farbloser Prismen vom Schmp. 178°.

0,2417 g Subst.: 20,3 ccm N (20°, 784 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,21

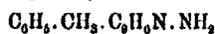
Das Urethan löst sich mit Ausnahme von Äther leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

8-Methyl-2-phenyl-4-chinoly-urethan

Darstellung wie oben. Aus Methylalkohol farblose, prismatische Nadeln vom Schmp. 134°.

0,2320 g Subst.: 19,6 ccm N (20°, 783 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,27

6-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin,

Kochen von 17,5 g Urethan mit 300 ccm konz. Salzsäure auf dem Drahtnetz liefert 14,8 g Substanz vom Schmelzpunkt 185°. Umkrystallisation aus 100 ccm 75prozent. Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 188°. M. Dohrn, C. Zöllner und Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) geben im DRP. 375715 188—189° an.

Chlorhydrat: lange Nadeln. Sulfat: haarförmige Krystalle. Nitrat: sehr leicht löslich. Pikrat: Prismen vom Schmp. 208°.

Die Lösung des Amins in kalter konz. Schwefelsäure ist schwach gelb und zeigt eine violette Fluorescenz. Durch verdünnte Salpetersäure wird die Lösung weinrot, durch Natriumnitrit braunrot.

8-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin

Aus 14 g Urethan nach 15stündigem Erhitzen mit 200 ccm konz. Salzsäure 8,2 g Substanz vom Schmp. 118°. Umkrystallisation aus Äther erhöht diesen auf 123°. Aus 40 ccm 75proz. Alkohol farblose, plattenförmige Krystalle vom Schmp. 125°.

0,2964 g Subst.: 32,2 ccm N (20°, 740 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3$ Ber. N 11,98 Gef. N 12,06

Die Löslichkeit des Amins stimmt mit der des oben beschriebenen überein.

Chlorhydrat: lange, prismatische Krystalle. Sulfat: feine Nadeln. Nitrat: farblose Prismen. Pikrat: monokline Krystalle vom Schmp. 221°.

Die Lösung der Base in kalter konz. Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt und zeigt eine blaue Fluorescenz. Zusatz von verdünnter Salpetersäure färbt die Lösung purpurrot, Natriumnitrit weinrot.

8-Methyl-2-phenyl-4-acetylamino-chinolin,

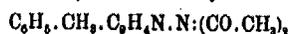


Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen von 1 g Amin (Schmp. 125°) mit 10 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade und Umkrystallisation des Reaktionsproduktes aus 8 ccm Alkohol 1 g Substanz vom Schmp. 212°.

0,2462 g Subst.: 22,7 ccm N (18°, 737 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ Ber. N 10,14 Gef. N 10,27

6-Methyl-2-phenyl-4-diacetylamino-chinolin,



1 g Amin mit 10 ccm Acetylchlorid gekocht, liefern 1,1 g Substanz vom Schmp. 246°. Aus 40 ccm absoluten Alkohol feine Nadeln, die bei 247° schmelzen.

0,2740 g Subst.: 22,1 ccm N (21°, 738 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. N 8,80 Gef. N 8,87

8-Methyl-2-phenyl-4-diacetylamino-chinolin

I. Darstellung wie oben. Nach Umkrystallisation aus Methylalkohol kleine, prismatische Nadeln vom Schmp. 293°.

0,2862 g Subst.: 22,8 ccm N (17°, 739 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. N 8,80 Gef. N 8,95

II. Durch Behandlung des mono-Acetylproduktes mit Essigsäureanhydrid.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

Über einige p-Alkylsulfonyl-phenylhydrazine

Von Ernst Koenigs und Alfred Wylezich

(Eingegangen am 31. August 1931)

Der eine von uns hat in den letzten Jahren eine Reihe von Substanzen aufgebaut im Laufe einer gemeinsam mit Herrn E. Hesse und Frl. G. Meißner durchgeführten Untersuchung, welche die Auffindung eines gegen Tuberkulose wirkenden Chemotherapeuticums zum Ziele hat; über diese Versuche wird später berichtet werden.¹⁾ Es zeigte sich, daß für dieselben Phenylhydrazine benötigt wurden, welche in p-Stellung einen Substituenten zweiter Ordnung trugen, der keinen sauren Charakter haben durfte.

Neben vielen bereits bekannten Phenylhydrazinderivaten schienen auch diejenigen mit einer Alkylsulfonylgruppe von Interesse, und da dieselben bisher nicht bekannt waren, haben wir sie dargestellt. Für pharmakologische Versuche boten sie noch den Vorteil, daß man erwarten durfte, durch Änderung des Alkylrestes die Wirkung zu beeinflussen. Andererseits steht allerdings nicht fest, inwieweit man den Alkylsulfonylrest zu den Substituenten zweiter Ordnung rechnen darf. Bourgeois und Abraham²⁾ haben z. B. beobachtet, daß bei dem Bromieren von Methyl-phenyl-sulfon das Brom in die p-Stellung eintritt. Wir entschlossen uns, die Synthese über eben diese p-Brom-phenyl-alkyl-sulfone zu versuchen und diese mit Hydrazin umzusetzen in der Hoffnung, daß die p-ständige Alkylsulfonylgruppe das Bromatom genügend reaktionsfähig machen, sich also wie ein Substituent zweiter Ordnung verhalten werde.

¹⁾ Vgl. E. Hesse u. G. Meißner, *Archiv f. exper. Pathologie und Pharmakologie* 159, 676 (1931).

²⁾ E. Bourgeois u. A. Abraham, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 30, 424 (1911).

Tatsächlich gelang diese Umsetzung meist schon durch längeres Erhitzen des Bromderivates mit alkoholischer Hydrazinlösung auf dem Wasserbade. Unser Ausgangsmaterial, die p-Bromphenyl-alkyl-sulfone, haben wir nicht nach dem oben erwähnten Verfahren, durch Bromieren der Sulfone, sondern aus dem p-Brom-thiophenol dargestellt, das durch Reduktion des p-Brombenzol-sulfosäurechlorids bequem zu erhalten ist.¹⁾ Durch Alkylieren und Oxydieren der so gebildeten Thioäther mittels Wasserstoffsperoxyds lassen sich die gesuchten Sulfone gewinnen. Die Ausbeuten sind nur teilweise gut, aber immer einigermaßen befriedigend. Auch die weitere Umsetzung der p-Bromphenyl-sulfone mit Hydrazin verläuft nicht immer ganz glatt, doch war es in allen Fällen möglich, die gesuchten Hydrazine in leidlicher Ausbeute zu bekommen.

Wir haben nach dieser Methode das Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, n-Hexyl-, Benzyl- und β -Phenyläthyl-derivat gewonnen. Ferner haben wir noch das p-[Phenyl-sulfonyl]-phenyl-hydrazin, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$, dargestellt. Das p-Brom-diphenyl-sulfon, das wir als Ausgangsmaterial benötigten, erhielten wir nach der Vorschrift von Böeseken²⁾ aus p-Brom-benzol-sulfochlorid und Benzol mittels Aluminiumchlorids.

Versuche, den Rest des [Sulfonyl-phenyl]-hydrazins zweimal mit einem Alkylen zu kombinieren, schlugen fehl. Wir erhielten zwar bei Anwendung von Methylenjodid und homologen Dihalogeniden die Alkylen-di-[p-bromphenyl-sulfone], doch mißlang die Umsetzung mit Hydrazin.

Wir haben von unsern neuen Hydrazinen einige Hydrazone dargestellt, die keine bemerkenswerten Eigenschaften aufwiesen. Ein Versuch, mit Traubenzucker ein Osazon zu erhalten, lieferte kein gut charakterisiertes Produkt.

Beschreibung der Versuche

(p-Brom-phenyl)-methyl-sulfon, $BrC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$

12g p-Brom-thiophenol, das wir durch Reduktion von p-Brom-phenyl-sulfonsäure-chlorid nach der Vorschrift von

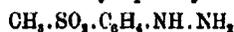
¹⁾ F. Arndt, Ber. 58, 1617 (1925).

²⁾ J. Böeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 30, 138 (1911).

Arndt¹⁾ erhalten hatten, wurden in 42 ccm 2n-Natronlauge und 60 ccm Wasser gelöst und nach Filtrieren von wenig Schmutz unter Umschütteln mit 10,4 g Dimethylsulfat versetzt. Die Lösung erwärmte sich schwach und schied ein farbloses Öl ab; nach Zugabe von weiteren 12 ccm 2n-Natronlauge wurde sie scharf abgekühlt, wobei das Öl zu farblosen, verwachsenen Rosetten erstarrte. Diese wurden abfiltriert, mit Äther aufgenommen und dieser nach dem Waschen mit verdünntem Ammoniak und Wasser, sowie Trocknen über Natriumsulfat verdampft. Es hinterblieb ein allmählich erstarrendes Öl; die Ausbeute an dem so gewonnenen Rohprodukt, das zur Weiterverarbeitung genügend rein war, betrug 10,4 g. Eine Probe des (p-Brom-phenyl)-methyl-sulfids zeigte nach dem Umkrystallisieren in Übereinstimmung mit Bourgeois²⁾ den Schmp. 37,5°, während Taboury³⁾ 32° angibt.

5 g des Sulfids wurden heiß in 30 ccm Eisessig gelöst und zu dieser Lösung allmählich eine Mischung von 5 ccm Perhydrol und 5 ccm Eisessig zugetropt, wobei eine stürmische Reaktion erfolgte. Nach Beendigung derselben wurde nochmals die gleiche Menge Perhydrol und Eisessig zugegeben und 5 Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen wurde viel Wasser zugegeben, worauf das Sulfon sich krystallinisch abschied. Die Ausbeute betrug 4 g. Der Schmelzpunkt von 102—103° stimmte mit dem von Bourgeois⁴⁾ und von T. van Hove⁵⁾ angegebenen überein. Diese beiden Autoren haben das Sulfid mit Kaliumpermanganat zum Sulfon oxydiert. Die von uns angewandte Oxydation mit Perhydrol dürfte bedeutend bequemer sein.

p-Methyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin,



3 g (p-Brom-phenyl)-methyl-sulfon wurden mit 10 g Hydrazinhydrat und 10 ccm absolutem Alkohol 15 Stunden auf dem

¹⁾ F. Arndt, Ber. 53, 1617 (1925).

²⁾ E. Bourgeois u. A. Abraham, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 30, 415 (1911).

³⁾ F. Taboury, Bull. Soc. chim. France (3) 31, 1185 (1911).

⁴⁾ E. Bourgeois u. A. Abraham, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 30, 425 (1911).

⁵⁾ T. van Hove, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 12, 929 (1927).

Wasserbad erhitzt. Dann wurde die Lösung auf dem Wasserbade möglichst eingedampft, Alkohol zugegeben, wiederum eingeeengt und dies mehrere Male wiederholt, bis die Hauptmenge des Hydrazins verjagt war, und die Masse kaum noch rauchte. Nach dem Abkühlen erstarrte dieselbe; sie wurde zur Reinigung in heißem Chloroform gelöst, filtriert und noch warm mit Petroläther gefällt. Die Ausbeute betrug 1,7 g. Das p-Methyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin krystallisiert in zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 185—186°; es ist löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther.

0,1987 g Subst.: 0,8210 g CO₂, 0,0970 g H₂O. — 0,0952 g Subst.: 12,5 ccm N (18°, 768 mm, 23 prozent. Lauge).

C ₇ H ₁₀ O ₂ N ₂ S	Ber. C 45,11	H 5,41	N 15,05
	Gef. „ 45,20	„ 5,60	„ 15,18

Ein Versuch, Glucose mit der doppelten Gewichtsmenge des Hydrazins durch 1stündiges Erhitzen in verdünnter Essigsäure zu kombinieren, gab keinen Erfolg. Es konnte zwar durch Aussalzen mit Kochsalz ein gelblicher Niederschlag gefällt werden, doch war derselbe offenbar nicht einheitlich, sein Schmelzpunkt schwankte bei verschiedenen Fraktionen von 155—176°. Da der Stoff außerdem leicht löslich in Wasser war und deshalb zur Charakterisierung von Glucose ungeeignet schien, wurde er nicht näher untersucht.

Wir haben noch festgestellt, daß das Hydrazin unter ähnlichen Bedingungen mit Benzaldehyd glatt reagiert.

Zur Darstellung des p-Methyl-sulfonyl-phenyl-hydrazons des Benzaldehyds wurde 1 g des Hydrazins zunächst in 20 ccm Alkohol gelöst, dann mit einer Mischung von 15 ccm Eisessig und 130 ccm Wasser versetzt und schließlich eine Lösung von 0,7 g Benzaldehyd in 16 ccm Alkohol zugegeben. Bei dem Erhitzen auf dem Wasserbade schied sich nach etwa 15 Minuten das Hydrazon in guter Ausbeute ab. Aus ziemlich viel Alkohol umkrystallisiert, bildete es gelbliche Blättchen vom Schmp. 206—208°. Das Hydrazon ist mäßig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther.

0,1068 g Subst.: 10,1 ccm N (21°, 738 mm).

C ₁₄ H ₁₄ O ₂ N ₂ S	Ber. N 10,22	Gef. N 10,43
---	--------------	--------------

p-Brom-phenyl-äthyl-sulfon

10 g p-Brom-thiophenol wurden in 80 ccm Alkohol gelöst und zunächst 9 g Äthyljodid, dann 2,5 g gepulvertes Natriumhydroxyd zugegeben. Die Lösung erwärmte sich bis zum Sieden und schied gleichzeitig Natriumjodid ab. Sie wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und das hierbei zurückbleibende Öl mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, eingedampft und so ein Öl erhalten, das keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Da sich dasselbe beim Destillieren im Vakuum unter Bildung brauner Dämpfe zersetzte, wurde das rohe p-Brom-phenyl-äthyl-sulfid ohne weitere Reinigung zum Sulfon oxydiert.

4,5 g des öligen Sulfids wurden in Eisessig gelöst und heiß zweimal mit 5 ccm Perhydrol, die mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt waren, oxydiert. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum über Natriumhydroxyd und Kalk eingedunstet, da eine Probe auf Zusatz von Wasser eine ölige Fällung ergeben hatte. Es hinterblieb ein Öl; nachdem eine kleine Portion durch scharfes Abkühlen und Kratzen mit dem Glasstabe zur Krystallisation gebracht worden war, erstarrte auf Animpfen die Hauptmenge in kurzer Zeit. Sie wurde kalt mit Wasser digeriert und abgesaugt. Die Ausbeute betrug 2,8 g. Das p-Brom-phenyl-äthyl-sulfon krystallisiert aus heißem Petroläther in Prismen, die bei 56—57° nach vorherigem Sintern schmelzen. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, etwas schwerer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

0,1890 g Subst.: 0,2660 g CO₂, 0,0646 g H₂O.

C ₈ H ₉ O ₂ BrS	Ber. C 38,54	H 3,64
	Gef. „ 38,88	„ 3,88

p-Äthyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

3 g p-Brom-phenyl-äthyl-sulfon, 4 g Hydrazinhydrat und 5 ccm absoluter Alkohol wurden 18 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde das Gemisch eingedampft, wiederholt mit Alkohol versetzt und dieser wiederum verjagt, bis es beim Abkühlen erstarrte. Nun wurde Wasser zugegeben, abgesaugt, in Chloroform gelöst und noch heiß mit

Petroläther gefällt. Ausbeute 1,8 g. Das p-Äthyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin krystallisiert in sechseitigen Täfelchen vom Schmp. 112—113°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther.

0,1470 g Subst.: 0,2692 g CO₂, 0,0848 g H₂O. — 0,1625 g Subst.: 0,1884 g BaSO₄. — 0,1086 g Subst.: 13,9 ccm N (21°, 743 mm).

C ₆ H ₁₁ O ₂ N ₂ S	Ber. C 47,95	H 6,04	S 16,02	N 14,00
	Gef. „ 48,09	„ 6,45	„ 15,92	„ 14,18

p-Brom-phenyl-n-propyl-sulfon

5 g p-Brom-thiophenol wurden, wie beim Äthylderivat beschrieben, mit 3,2 g n-Propyl-bromid und 1,3 g Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung umgesetzt. Die Ausbeute an öligem Rohprodukt betrug 3,7 g.

Wir haben auch den technischen n-Propyl-p-toluol-sulfonsäure-ester zur Einführung der Propylgruppe verwandt und befriedigende Resultate erhalten. Der rohe Ester wurde durch Waschen mit wäßriger Soda und nachheriges Trocknen mit Natriumsulfat gereinigt.

3 g Brom-thiophenol wurden mit 3,6 g des so gereinigten Esters und mit 0,7 g Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei sich toluol-sulfonsaures Natrium abschied. Ohne zu filtrieren, wurde eingedampft, mit Wasser aufgenommen, ausgeäthert und so 2,3 g rohes p-Brom-phenyl-n-propyl-sulfid isoliert.

2,3 g dieses Rohproduktes wurden in Eisessiglösung zweimal mit einem Gemisch von 3 ccm Perhydrol und 3 ccm Eisessig in der beim Äthylderivat angegebenen Weise oxydiert. Ausbeute 2,4 g.

Das p-Brom-phenyl-äthyl-sulfon krystallisiert aus Petroläther in sechseitigen Täfelchen, die nach vorherigem Sintern bei 52—53° schmelzen. Es ist in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, weniger in Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser.

0,2084 g Subst.: 0,3158 g CO₂, 0,0810 g H₂O.

C ₆ H ₁₁ O ₂ BrS	Ber. C 41,05	H 4,22
	Gef. „ 41,83	„ 4,85

p-n-Propyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

3 g p-Brom-phenyl-n-propyl-sulfon wurden mit 12 g Hydrazinhydrat und 10 ccm Alkohol 12 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt und in der gewohnten Weise aufgearbeitet. Das Rohprodukt krystallisierte mitunter nicht spontan; in diesem Falle wurde eine Probe mit Äther verrieben und mit den so gewonnenen Krystallen angeimpft. Dann wurde mit Wasser gewaschen, scharf abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,6 g.

Das n-Propyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin krystallisiert in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 104—105°. Es ist löslich in Aceton, Chloroform, heißem Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin.

0,1452 g Subst.: 0,2684 g CO₂, 0,0852 g H₂O, 0,1566 g BaSO₄. —
0,0997 g Subst.: 11,9 ccm N (21°, 748 mm).

C ₉ H ₁₄ O ₂ N ₂ S	Ber. C 50,42	H 6,59	N 13,08	S 14,97
	Gef. „ 50,41	„ 6,57	„ 13,25	„ 14,83

p-Brom-phenyl-isopropyl-sulfon

Nach der bei dem p-Brom-phenyl-äthyl-sulfon angegebenen Vorschrift wurde zunächst aus 10 g p-Brom-thio-phenol, 9 g Isopropyl-jodid und 2,5 g Natriumhydroxyd das p-Brom-phenyl-isopropyl-sulfid in einer Ausbeute von 10 g gewonnen und dieses durch Oxydation mit Perhydrol in Eisessig in 8,4 g Sulfon übergeführt.

Aus wenig Alkohol oder ziemlich viel Petroläther umkrystallisiert, bildet das p-Brom-phenyl-isopropyl-sulfon rhomboederartige Krystalle, die nach vorherigem Sintern bei 66° bis 67° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, weniger in Petroläther, unlöslich in Wasser.

0,1572 g Subst.: 0,2974 g CO₂, 0,0612 g H₂O.

C ₉ H ₁₁ O ₂ BrS	Ber. C 41,05	H 4,21
	Gef. „ 41,19	„ 4,35

p-Isopropyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

4 g p-Brom-phenyl-isopropyl-sulfon wurden im Einschmelzrohr mit 15 g Hydrazinhydrat und 15 ccm Alkohol 10 Stunden auf 120° erhitzt und dann, wie beim Äthylderivat beschrieben,

aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Das p-Isopropyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin krystallisiert in länglichen Blättchen, die nach vorherigem Sintern bei 110 bis 111° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform, mäßig löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther. Ausbeute 1,1 g.

0,1536 g Subst.: 0,2840 g CO₂, 0,0904 g H₂O. — 0,1382 g Subst.: 16,6 ccm N (22°, 746 mm).

C ₉ H ₁₁ O ₂ N ₂ S	Ber. C 50,42	H 6,59	N 13,08
	Gef. „ 50,43	„ 6,59	„ 13,29

p-Brom-phenyl-n-butyl-sulfon

5 g p-Brom-thio-phenol wurden mit 6 g p-Toluol-sulfonsäure-n-butyl-ester unter Zugabe von 1,3 g Natriumhydroxyd in der bei dem Propylderivat angegebenen Weise kombiniert. Es wurden so 4,7 g rohes p-Brom-phenyl-n-butyl-sulfid als gelbes Öl gewonnen. Dies wurde in Eisessig mit zweimal 5 ccm Perhydrol zum Sulfon oxydiert, das in einer Ausbeute von 4,6 g erhalten wurde. Aus Petroläther umkrystallisiert, schied es sich in Nadeln ab, die nach vorherigem Sintern bei 61° schmolzen. Es ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, nur mäßig löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser.

0,1980 g Subst.: 0,3146 g CO₂, 0,0860 g H₂O.

C ₁₀ H ₁₃ O ₂ BrS	Ber. C 43,31	H 4,73
	Gef. „ 43,33	„ 4,86

p-n-Butyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

7,4 g rohes p-Brom-phenyl-n-butyl-sulfon wurden durch 11 stündiges Erhitzen mit 30 g Hydrazinhydrat und 15 ccm Alkohol im Einschmelzrohr auf 120° umgesetzt und das p-n-Butyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin, das in einer Ausbeute von 4,3 g entstanden war, zur Reinigung in Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt. Es krystallisierte in langen Nadeln vom Schmp. 139—140° nach vorherigem Sintern. Es ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig, ziemlich löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol und unlöslich in Äther und Petroläther.

0,1280 g Subst.: 0,2374 g CO₂, 0,0786 g H₂O, 0,1234 g BaSO₄. —
0,1020 g Subst.: 11,4 ccm N (22°, 752 mm).

C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ S	Ber. C 52,58	H 7,07	S 14,05	N 12,28
Gef. „	52,64	„ 7,15	„ 13,78	„ 12,47

p-Brom-phenyl-isobutyl-sulfon

Aus 5 g p-Brom-thiophenol, 3,6 g Isobutyl-bromid und 1,3 g Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung wurden 4,4 g rohes, öliges p-Brom-phenyl-isobutyl-sulfid erhalten. Diese wurden durch zweimaliges Behandeln mit 5 ccm Perhydrol in Eisessig zu dem Sulfon oxydiert. Ausbeute 4,2 g. Aus Petroläther krystallisiert es in eckigen Blättchen, die nach vorherigem Sintern bei 49° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, ziemlich schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser.

0,1866 g Subst.: 0,2982 g CO₂, 0,0828 g H₂O.

C ₁₀ H ₁₃ O ₂ BrS	Ber. C 43,31	H 4,78
Gef. „	43,58	„ 4,95

p-Iso-butyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

5,8 g rohes p-Bromphenyl-isobutyl-sulfon wurden durch 10stündiges Erhitzen auf 120° mit 15 g Hydrazin-hydrat und 10 ccm Alkohol in das p-Iso-butyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin verwandelt, das durch Lösen in Chloroform und Füllen mit Petroläther gereinigt wurde. Ausbeute 3,5 g. Es krystallisiert in langen Nadeln vom Schmp. 127—128°; es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform und heißem Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther.

0,1598 g Subst.: 0,3100 g CO₂, 0,1020 g H₂O, 0,1592 g BaSO₄. —
0,0985 g Subst.: 10,7 ccm N (21°, 756 mm).

C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ S	Ber. C 52,58	H 7,07	S 14,05	N 12,28
Gef. „	52,91	„ 7,14	„ 13,66	„ 12,26

p-Isoamyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

Aus 12 g p-Brom-thiophenol wurden durch Umsetzen mit 10,3 g Isoamyl-bromid und 3 g Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung 12 g öliges p-Brom-phenyl-isoamyl-sulfid gewonnen. Dies wurde mit 2mal 12 ccm Perhydrol in Eisessig zum Sulfon oxydiert. Ausbeute an Rohprodukt 11,4 g. Es ist

eine wachsweiche gelbliche Masse, die wir nicht durch Umkrystallisieren reinigen konnten. Wir haben deshalb das Rohprodukt weiterverarbeitet. 4,6 g wurden durch 10stündiges Erhitzen mit 12 g Hydrazinhydrat und 8 ccm Alkohol auf 120° im Einschmelzrohr in das p-Isoamyl-sulfonyl-phenylhydrazin übergeführt. Ausbeute 2,8 g. Das Rohprodukt wurde in Chloroform gelöst und noch warm mit Petroläther gefällt. So krystallisiert es in länglichen Blättchen, die nach vorherigem Sintern bei 143° schmelzen. In Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform löst es sich leicht, ziemlich schwer in heißem Wasser; es ist unlöslich in Äther und Petroläther.

0,1416 g Subst.: 0,2838 g CO₂, 0,0986 g H₂O. — 0,1066 g Subst.: 10,9 ccm N (23°, 757 mm).

C ₁₁ H ₁₆ O ₂ N ₂ S	Ber. C 54,50	H 7,49	N 11,57
	Gef. „ 54,66	„ 7,79	„ 11,48

p-Brom-phenyl-n-hexyl-sulfon

Aus 5 g p-Brom-thiophenol wurden durch Kombination mit 4,4 g n-Hexyl-bromid unter Zufügen von 1,2 g Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung 5,7 g rohes, öliges p-Brom-phenyl-n-hexyl-sulfid gewonnen. Dasselbe wurde mit zweimal 6 ccm Perhydrol oxydiert und lieferte 5,8 g Sulfon. Aus Ligroin krystallisiert das p-Brom-phenyl-n-hexyl-sulfon in Blättchen, die nach vorherigem Sintern bei 49° schmelzen. Dasselbe ist in fast allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln leicht löslich, weniger leicht in Petroläther, unlöslich in Wasser.

0,2064 g Subst.: 0,8572 g CO₂, 0,1004 g H₂O.

C ₁₃ H ₁₇ O ₂ BrS	Ber. C 47,20	H 5,62
	Gef. „ 47,20	„ 5,44

p-n-Hexyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

3 g p-Brom-phenyl-n-hexyl-sulfon wurden mit 10 g Hydrazinhydrat und 12 ccm Alkohol 28 Stunden im siedenden Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisierte das neue Hydrazin teilweise aus; der Rest wurde aus den Mutterlaugen durch Zugaben von Wasser gewonnen. Das Rohprodukt wurde durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther gereinigt. Ausbeute 1,6 g.

Das p-n-Hexyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin krystallisiert in länglichen Blättchen vom Schmp. 125—126°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Benzol, recht schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin.

0,1378 g Subst.: 0,2854 g CO₂, 0,0998 g H₂O, 0,1258 g BaSO₄. —
0,1168 g Subst.: 11,7 ccm N (24°, 750 mm).

C ₁₃ H ₂₀ O ₂ N ₂ S	Ber. C 56,21	H 7,87	N 10,94	S 12,52
	Gef. „ 56,49	„ 7,62	„ 11,04	„ 12,54

p-Phenyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

2,8 g p-Brom-di-phenyl-sulfon, das nach der Vorschrift von Böeseken¹⁾ aus p-Brom-benzol-sulfochlorid und Benzol mittels Aluminiumchlorid erhalten worden war, wurde mit 12 g Hydrazinhydrat und 20 ccm Alkohol im Einschmelzrohr 10 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich das Umsetzungsprodukt in glänzenden Schuppen abgeschieden. Es wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 1,8 g.

Das p-Phenyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin wurde aus o-Dichlorbenzol umkrystallisiert und so in Form 6 eckiger Täfelchen gewonnen, die nach vorherigem Sintern bei 202—208° schmolzen. Es ist leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol; in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie in Wasser ist es unlöslich.

0,1398 g Subst.: 0,2972 g CO₂, 0,0648 g H₂O. — 0,1046 g Subst.:
10,9 ccm N (21°, 739 mm).

C ₁₃ H ₁₃ O ₂ N ₂ S	Ber. C 58,02	H 4,88	N 11,29
	Gef. „ 57,98	„ 5,19	„ 11,49

p-Brom-phenyl-benzyl-sulfon

Das p-Brom-phenyl-benzyl-sulfid ist bereits von Taboury²⁾ aus p-Brom-phenyl-thio-magnesium-bromid und Benzylchlorid dargestellt worden. Unser Weg scheint bequemer zu sein.

Die alkoholische Lösung von 5 g p-Brom-thio-phenol und 3,5 g Benzylchlorid wurden mit 1,8 g Natriumhydroxyd versetzt, wobei sich das Gemisch stark erwärmte. Nach dem Einengen und Versetzen mit Wasser schied sich der Thioäther krystallinisch ab. Ausbeute 7,3 g. Er stimmte in seinen Eigenschaften mit den von Taboury angegebenen überein.

¹⁾ Vgl. Anm. 2, S. 25.

²⁾ Vgl. Anm. 3, S. 26.

7,3 g des Sulfids wurden mit 2 mal 8 ccm Perhydrol in Eisessiglösung zum Sulfon oxydiert. Aus Zusatz von Wasser schied die abgekühlte Eisessiglösung dasselbe krystallinisch ab. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 8 g.

Aus absolutem Alkohol krystallisierte das p-Brom-phenyl-benzyl-sulfon in viereckigen Blättchen vom Schmp. 159°. Es ist leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, mäßig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

0,0998 g Subst.: 0,1844 g CO₂, 0,0844 g H₂O.

C ₁₈ H ₁₁ O ₂ BrS	Ber. C 50,14	H 3,56
	Gef. „ 50,89	„ 3,86

p-Benzyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

6 g p-Brom-phenyl-benzyl-sulfon wurden mit 25 g Hydrazinhydrat und 10 ccm Alkohol im Einschmelzrohr 10 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die Lösung; sie wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat fiel auf Zugabe von Wasser noch ein weiterer Teil aus. Aus ziemlich viel Alkohol krystallisiert das p-Benzyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin in büschelförmig angeordneten Nadeln. Ausbeute 2,3 g. Es löst sich leicht in Aceton, mäßig in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol und Chloroform; unlöslich ist es in Äther, Ligroin und kaltem Wasser.

0,1452 g Subst.: 0,3174 g CO₂, 0,0746 g H₂O -- 0,1122 g Subst.:
11,2 ccm N (23°, 744 mm).

C ₁₃ H ₁₄ O ₂ N ₂ S	Ber. C 59,50	H 5,88	N 10,89
	Gef. „ 59,82	„ 5,75	„ 10,97

p-Brom-phenyl-phenyläthyl-sulfon

11 g p-Brom-thiophenol lieferten mit 10,6 g β-Phenyl-äthyl-bromid und 3 g Natriumhydroxyd 13 g rohes, öliges p-Brom-phenyl-phenyläthyl-sulfid. Diese gaben bei der Oxydation mit 2 mal 13 ccm Perhydrol in Eisessig 15 g rohes Sulfon. Aus Ligroin krystallisierte dasselbe in kleinen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln vom Schmp. 86—87°.

Das p-Brom-phenyl-phenyläthyl-sulfon besitzt einen charakteristischen Geruch; es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, mäßig löslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

0,1904 g Subst.: 0,8620 g CO₂, 0,0698 g H₂O. — 0,2824 g Subst.:
0,1952 g BaSO₄.

C ₁₄ H ₁₀ O ₄ BrS	Ber. C 51,68	H 4,08	S 9,86
	Gef. „ 51,85	„ 4,10	„ 9,50

p-Phenyl-äthyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

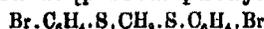
3 g p-Brom-phenyl-phenyläthyl-sulfon wurden mit 10 g Hydrazin in 10 ccm Alkohol durch 17 stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade umgesetzt. Die Ausbeute betrug 1,4 g.

Das p-Phenyl-äthyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin krystallisiert aus absolutem Alkohol in schönen Nadeln vom Schmp. 144—145°. Es ist leicht löslich in Aceton, mäßig löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Ligroin.

0,1824 g Subst.: 0,2944 g CO₂, 0,0690 g H₂O, 0,1128 g BaSO₄. —
0,1160 g Subst.: 10,9 ccm N (22°, 740 mm).

C ₁₄ H ₁₆ O ₄ N ₂ S	Ber. C 60,88	H 5,84	N 10,14	S 11,61
	Gef. „ 60,64	„ 5,88	„ 10,35	„ 11,71

Methylen-di-[p-brom-phenyl-sulfid],



Zu einer alkoholischen Lösung von 3 g p-Brom-thiophenol wurden 2,1 g Methylenjodid und 0,7 g Natriumhydroxyd gegeben. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade fiel ein weißer Körper aus, dessen Abscheidung durch Zusetzen von Wasser vervollständigt werden konnte. Ausbeute 3,3 g.

Aus viel Alkohol krystallisiert das Methylen-di-(p-brom-phenyl-sulfid) in farblosen rechteckigen Blättchen vom Schmelzpunkt 77°. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln.

0,1926 g Subst.: 0,2844 g CO₂, 0,0460 g H₂O.

C ₁₃ H ₁₀ Br ₂ S ₂	Ber. C 39,99	H 2,58
	Gef. „ 40,27	„ 2,67

Methylen-di-(p-brom-phenyl-sulfon)

3,3 g des Disulfids wurden in Eisessig mit 2 mal 8 ccm Perhydrol zum Sulfon oxydiert. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurden farblose Nadeln vom Schmp. 209—210° gewonnen. Ausbeute 2,4 g. Das Disulfon ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

0,1954 g Subst.: 0,2474 g CO₂, 0,0392 g H₂O.

C ₁₄ H ₁₀ O ₄ Br ₂ S ₂	Ber. C 34,86	H 2,22
	Gef. „ 34,63	„ 2,24

Als das Methylen-di-(p-brom-phenyl-sulfon mit 5 Teilen Hydrazinhydrat und 7 Teilen Alkohol 15 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde, blieb der größte Teil unangegriffen. Als wir dieselbe Mischung im Einschmelzrohr 10 Stunden auf 115—120° erhitzen, konnten wir aus dem Reaktionsgemenge in recht mäßiger Ausbeute p-Methylsulfonyl-phenyl-hydrazin¹⁾ isolieren. Das Disulfon war also durch Hydrazin gespalten worden.

Äthylen-di-(p-brom-phenyl-sulfid)

10 g p-Brom-thiophenol ergaben auf Zugabe von 4,6 g Äthylenbromid und 2,3 g Natriumhydroxyd nach einer stürmischen Reaktion 10 g des Disulfids, das sich aus der alkoholischen Lösung abschied und durch Waschen mit Wasser gereinigt wurde.

Aus viel Alkohol krystallisiert es in farblosen, fettig glänzenden, 6seitigen Blättchen vom Schmp. 177°. Es löst sich leicht in Aceton, Benzol, Eisessig, Chloroform und Ligroin, schwerer in Alkohol und Äther; in Wasser ist es unlöslich.

0,1548 g Subst.: 0,2364 g CO₂, 0,0442 g H₂O.

C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ S ₂	Ber. C 41,57	H 2,99
	Gef. „ 41,65	„ 3,20

Äthylen-di-(p-brom-phenyl-sulfon)

6 g Disulfid wurden in ziemlich viel Eisessig gelöst und mit 2mal 12ccm Perhydrol oxydiert. Falls sich gelegentlich auf Zugeben des Letzteren ein Teil des Ausgangsmaterials ölig abschied, so konnte es durch Zufügen von mehr Eisessig leicht in Lösung gebracht werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Eisessig so lange abdestilliert, bis plötzlich die ganze Masse erstarrte. Nach dem Erkalten wurde noch reichlich Wasser zugesetzt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 7 g. Das Disulfon löst sich leicht in Chloroform, Aceton und o-Dichlorbenzol, schwer in Eisessig und Essigester; unlöslich ist es in Alkohol, Äther und Wasser.

¹⁾ Vgl. S. 26.

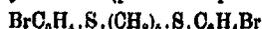
Aus Eisessig krystallisiert es in feinen Nadelchen, die bei 271 bis 272° schmelzen.

0,1876 g Subst.: 0,2474 g CO₂, 0,0144 g H₂O.

C ₁₄ H ₁₁ O ₄ Br ₂ S ₂	Ber. C 35,89	H 2,58
	Gef. „ 35,97	„ 2,05

Verschiedene Versuche, das Disulfon mit Hydrazinhydrat umzusetzen, hatten keinen Erfolg.

Pentamethylen-di-(p-brom-phenyl-sulfid),



6 g p-Brom-thiophenol reagierten mit 2,2 g 1,5-Dichlor-pentan auf Zugabe von 1,4 g Natriumhydroxyd nur träge; nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler wurde der Alkohol größtenteils verjagt und durch Zufügen von Wasser 3,9 g Disulfid gefällt, das nach dem Waschen mit Wasser ziemlich rein war.

Aus Ligroin krystallisiert dasselbe in länglichen Tafelchen vom Schmp. 70—71°. Es ist leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Ligroin, schwerer in Eisessig, noch schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,2070 g Subst.: 0,3484 g CO₂, 0,0734 g H₂O.

C ₁₇ H ₁₈ Br ₂ S ₂	Ber. C 45,73	H 4,07
	Gef. „ 45,90	„ 3,97

Pentamethylen-di-(p-brom-phenyl-sulfon)

4,2 g des Disulfids wurden in viel Eisessig mit 2 mal 10 ccm Perhydrol oxydiert. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingedunstet, der Rückstand mit Wasser digeriert und abgesaugt. Ausbeute 4 g. Das rohe Disulfid wurde aus 80 Tln. Alkohol umkrystallisiert und so in Form von farblosen Nadelchen erhalten, die bei 151° schmelzen. Es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, mäßig löslich in Äther und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,2190 g Subst.: 0,3234 g CO₂, 0,0710 g H₂O.

C ₁₇ H ₁₆ O ₄ Br ₂ S ₂	Ber. C 39,99	H 3,56
	Gef. „ 40,28	„ 3,63

Auch aus dem Pentamethylen-derivat konnten wir durch Umsetzen mit Hydrazinhydrat keine krystallisierten Produkte erhalten.

Mitteilung aus der Anorgan. Abteilung des Chemischen Institutes der
Universität Bonn

Über die Polymerisation des Indols

III. Mitteilung:

Der Polymerisations-Mechanismus in salzsaurer Lösung

Von O. Schmitz-Dumont und H. H. Saenger

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 29. August 1931)

Die zweite Mitteilung¹⁾ über die Polymerisation des Indols behandelte die Einwirkung von wäßrigen Halogenwasserstoffäuren auf Indol. Je nach den Versuchsbedingungen entstehen hierbei Diindol, Triindol oder ein Gemisch beider Polymeren in Form der Hydrohalogenide. Die vorliegende Arbeit befaßt sich im wesentlichen mit den Beziehungen zwischen Indol, Diindol und Triindol. Zunächst soll die Reaktion, welche zu Diindol führt, besprochen werden.

I. Beziehungen zwischen Indol und Diindol

Die Polymerisation des Indols zu Diindol ist ein reversibler Prozeß. Durch einfaches Erhitzen läßt sich Diindol quantitativ in Indol zurückverwandeln.²⁾ In salzsaurer Lösung erfolgt die Depolymerisation bereits bei gewöhnlicher Temperatur, verläuft allerdings nicht vollständig, so daß die Lösung neben Indol stets Diindol enthält. Auf colorimetrischem Wege konnte nachgewiesen werden, daß Diindol in salzsaurer Lösung etwa zu 50% gespalten ist (vgl. Tab. II, S. 49). Da andererseits Indol in salzsaurer Lösung teilweise in Diindol verwandelt wird, lag der Gedanke nahe, daß in einer solchen Lösung zwischen Indol und Diindol ein Gleichgewicht besteht:



¹⁾ Dies. Journ. [2] 131, 146 (1931).

²⁾ Ber. 63, 828 (1930).

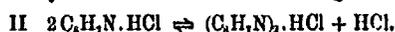
Ist dies der Fall, so muß durch Eliminierung des Diindols das Indol quantitativ in Diindol übergeführt werden, während ein Abfangen des Indols eine vollkommene Depolymerisation nach sich ziehen sollte.

Wie aus den Versuchen der II. Mitteilung hervorgeht, scheidet sich aus einer Lösung von Indol in Salzsäure von passender Konzentration Diindol als Hydrochlorid infolge seiner Schwerlöslichkeit ab. Hierdurch wird das Gleichgewicht gestört und alles Indol in Diindol umgewandelt.

Der umgekehrte Vorgang, die Eliminierung des Indols, gelang mittels einer chemischen Reaktion nicht, da alle in Betracht gezogenen Reagenzien sowohl mit Diindol wie mit Triindol reagieren. Das Ziel wurde dagegen durch Ausschütteln mit Äther erreicht. Beim Ausschütteln von Diindol-Hydrochlorid unter 0,25 n-HCl mit Äther ging ersteres innerhalb von 8 Tagen vollkommen in Lösung und war fast quantitativ in dem Äther in Form von Indol enthalten. Es war also eine vollkommene Depolymerisation eingetreten.

Somit ist erwiesen, daß in salzsaurer Lösung ein Gleichgewicht zwischen Diindol und Indol besteht.

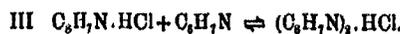
Die Spaltung des Diindols in wäßriger Lösung erfolgt nur in Gegenwart von Säure, die auch für den umgekehrten Prozeß (Bildung des Diindols aus Indol) notwendig ist. Da eine Salzbildung zwischen Chlorwasserstoff und Diindol nachgewiesen und mit Indol¹⁾ sehr wahrscheinlich ist, kann die katalytische Wirkung der Säure auf eine primäre Salzbildung zurückgeführt werden. Es ist anzunehmen, daß durch die Anlagerung von H-Ionen die Aktivierungsenergie erniedrigt wird, so daß die reversible Umwandlung von Indol in Diindol erfolgen kann. Demnach wird in der salzsaurer Lösung des Diindols nicht zwischen Diindol und Indol selbst, sondern zwischen den Hydrochloriden ein Gleichgewicht bestehen:



Dem Schema II entsprechend sollte durch Erhöhung der Säurekonzentration das Gleichgewicht zugunsten des Indol-Hydrochlorids verschoben werden. Wir fanden dagegen eine weitgehende Unabhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Säure-

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 43, I, 385, 393 (1913).

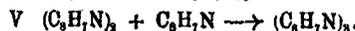
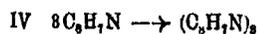
Konzentration (vgl. Tab. II, S. 49). Diese Tatsache wird durch die Annahme erklärt, daß sich 1 Mol. Indol-Hydrochlorid mit einem Mol. freien Indols zu einem Mol. Diindol-Hydrochlorid vereinigt:



Da Indol eine sehr schwache Base ist, so werden in salzsaurer Lösung relativ große Mengen freien Indols vorhanden sein, die im Sinne obiger Gleichung¹⁾ mit Indol-Hydrochlorid reagieren.

II. Beziehungen zwischen Di- und Triindol

Für die Bildung des Triindols kam eine direkte Trimerisierung des Indols nach „IV“ oder eine Vereinigung von einem Mol. Diindol mit einem Mol. Indol in Betracht nach „V“.



Wie aus der II. Mitteilung zu ersehen ist, führte das Studium des zeitlichen Verlaufes der Polymerisation zu dem Schluß, daß Triindol in salzsaurer Lösung auch aus Diindol entstehen kann. Wir untersuchten die Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Diindol-Hydrochlorid und konnten dies bestätigen (Tab. III, S. 53). Da in einer salzsauren Lösung des Diindols außer diesem stets Indol vorhanden ist, ergibt sich die Möglichkeit, daß sich Triindol sowohl nach „IV“ wie auch nach „V“ bilden kann. Hierdurch wird auf jeden Fall das zwischen Indol und Diindol bestehende Gleichgewicht gestört, woraus die vollkommene Umwandlung des Diindols in Triindol folgt.

Eine direkte Trimerisierung des Indols (IV) besaß von vornherein, als trimolekulare Reaktion, die geringere Wahrscheinlichkeit. Immerhin war sie in Betracht zu ziehen, besonders im Hinblick auf bekannte Polymerisationsprozesse, die zu trimeren Produkten führen, ohne daß Anhaltspunkte für dimere Zwischenstufen bestehen (Polymerisation des Acetaldehydes zu Paraldehyd u. a.).

Die Tatsache, daß sich bei der Polymerisation des Indols

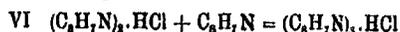
¹⁾ Da das Chlor-Ion nicht in Reaktion tritt, kann „III“ auch folgendermaßen geschrieben werden:



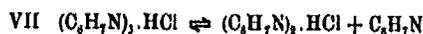
zu Triindol stets Diindol isolieren läßt, wenn die Reaktion früh genug unterbrochen wird, spricht dafür, daß sich Triindol nach „V“, also durch Verbindung eines Moleküles Diindol mit einem Molekül Indol, bildet. Ist dies der Fall, so muß sich die Bildung von Triindol ganz unterbinden lassen, wenn das entstehende Diindol sofort eliminiert wird. Dies trifft tatsächlich zu. Läßt man eine alkoholische Lösung von Indol in ein Gemisch von rauchender Salzsäure und Alkohol eintropfen, so scheidet sich das entstehende Diindol-Hydrochlorid infolge seiner Schwerlöslichkeit in konz. Salzsäure sofort aus, und die Triindolbildung unterbleibt.¹⁾ Aus dem gleichen Grunde tritt beim Einleiten von Halogenwasserstoff in die benzolische Lösung von Indol kein Triindol auf; es scheidet sich nur Diindol-Hydrochlorid ab.

Ferner gelang es, Triindol durch Vereinigen von Diindol mit Indol darzustellen. Zusammenschmelzen der Komponenten führt allerdings nicht zum Ziel. Man muß berücksichtigen, daß bei der Bildung von Triindol in salzsaurer Lösung Diindol und Indol als Hydrochloride vorliegen. Da festes Indol-Hydrochlorid bisher nicht bekannt ist, versuchten wir Diindol-Hydrochlorid mit Indol durch Zusammenschmelzen zu vereinigen. Die Reaktion findet bereits bei Wasserbadtemperatur statt; es wurde in nahezu quantitativer Ausbeute Triindol-Hydrochlorid erhalten. Damit dürfte das Schema „V“ gesichert sein.

Da sich Diindol mit Indol ohne Gegenwart von Chlorwasserstoff (bzw. einer anderen Säure) nicht verbindet, ist es zweckmäßig, „V“ folgendermaßen zu schreiben:



Es war auch ein Gleichgewichtsverhältnis zwischen Triindol-Hydrochlorid, Diindol-Hydrochlorid und Indol in Betracht zu ziehen.



¹⁾ Würde Triindol durch direkte Trimerisierung des Indols entstehen, so müßte sich, da die Bildungsgeschwindigkeit des ersteren mit der Säurekonzentration ansteigt, unter diesen Bedingungen auch Triindol-Hydrochlorid abscheiden, zumal dieses bedeutend schwerer löslich als Diindol-Hydrochlorid ist.

Wir fanden dafür jedoch keinerlei Anzeichen. Aus einer Suspension von Triindol-Hydrochlorid in 0,25 n-HCl ließen sich mit Äther nicht die geringsten Spuren von Indol ausschütteln. Demnach ist Triindol bei Raumtemperatur das stabile Polymere des Indols, während Indol und Diindol metastabile Formen darstellen.

Rückblickend können wir sagen, daß die Vollständigkeit der Polymerisation des Indols zu Di- oder Triindol in salzsaurer Lösung auf einer Störung des zwischen Indol und Diindol bestehenden Gleichgewichtes beruht. Dieses kann gestört werden 1. durch eine Abscheidung des schwer löslichen Diindol-Hydrochlorids und 2. durch die Bildung von Triindol.

III. Der Polymerisationsverlauf in wäßrigem Chlorwasserstoff

Um den Polymerisationsverlauf in wäßrigem Chlorwasserstoff zu verstehen, müssen noch zwei Punkte näher besprochen werden:

1. Die katalytische Wirkung der Säure.
2. Die Rolle, welche die Löslichkeiten von Indol-, Diindol- und Triindol-Hydrochlorid im Polymerisationsprozeß spielen.

Die katalytische Wirkung der Säure beruht, wie bereits gesagt, auf einer primären Salzbildung, die lediglich in einer Addition von H-Ion an Indol besteht. Demgemäß ist die Polymerisationsgeschwindigkeit in hohem Maße von der H-Ionen-Konzentration abhängig. Wir haben die H-Ionen-Katalyse eingehend unter Verwendung auch anderer Säuren, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure und Essigsäure untersucht; hierüber soll in einer anderen Arbeit berichtet werden. Aus Tab. I ist der große Einfluß, welchen die HCl-Konzentration auf die Polymerisationsgeschwindigkeit ausübt, ersichtlich.¹⁾ Im besonderen wird nicht nur die Bildungsgeschwindigkeit des Diindols, sondern auch die des Triindols durch Erhöhung der Säure-Konzentration gesteigert. Dies geht aus der genauen Untersuchung der zu Triindol führenden Umwandlungsreaktion des Diindols in salzsaurer Lösung hervor (vgl. Tab. IV, S. 53). Die Folge ist, daß innerhalb eines be-

¹⁾ Die Versuche 81—83 sind der II. Mitteilung entnommen.

Tabelle I

Versuch Nr.	Mol.-Konz. HCl	Reaktionsdauer	Temp.	Polym.-Prod.
80	0,018	72 Stdn.	+30°	0,19 g
89	0,041	72 „	+30	1,02
81	0,26	2 „	+20	0,75
82	1,50	2 „	+20	1,29
88	4,0	1 Stde.	+20	1,29

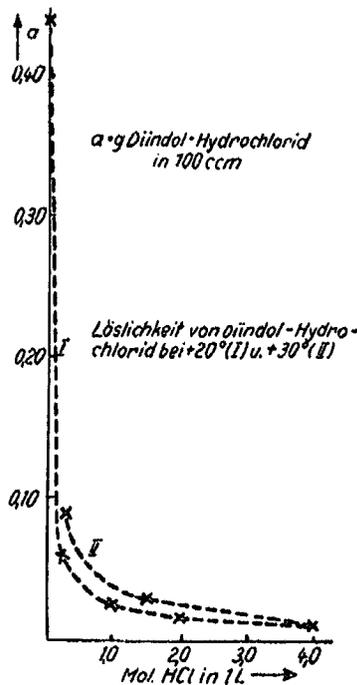


Fig. 1

stimmten Konzentrations-Bereiches mit Erhöhung der HCl-Konzentration die Abscheidung des Triindol-Hydrochlorids zunimmt. Sie verringert sich wiederum bei Überschreitung dieses Konzentrations-Bereiches. Die Ursache ist eine mit der HCl-Konzentration zunehmende Löslichkeitsverminderung des Diindol-Hydrochlorids (vgl. Fig. 1); die hiermit verbundene Herabsetzung der Konzentration des gelösten Diindol-Hydrochlorids muß eine Verringerung der Bildungsgeschwindigkeit des Triindols bewirken, so daß eine vermehrte Abscheidung des Diindol-Hydrochlorids stattfindet.¹⁾

Die Betrachtung der Löslichkeitsverhältnisse

¹⁾ Die Erhöhung der HCl-Konzentration beeinflusst demnach die Triindol-Ausbeute in zwei einander entgegengesetzten Richtungen: 1. Die Vermehrung der H-Ionen wirkt reaktionsbeschleunigend, 2. die mit der Erhöhung der Säure-Konzentration parallel gehende Verminderung der Löslichkeit des Diindol-Hydrochlorids setzt die Bildungsgeschwindigkeit des Triindols herab.

der Hydrochloride des Indols, Di- und Triindols ist für das Verständnis des Polymerisationsprozesses von großer Wichtigkeit. Das Hydrochlorid des Diindols ist bedeutend leichter löslich, als das des Triindols, während die Löslichkeit des Indol-Hydrochlorids von ganz anderer Größenordnung sein muß. Das stabilste Polymere (Triindol) bildet somit das schwerstlösliche Hydrochlorid. Die Möglichkeit, Indol vollkommen in Diindol zu überführen, besteht in der relativ sehr geringen Löslichkeit des Diindol-Hydrochlorids gegenüber der des Indol-Hydrochlorids, derzufolge sich ersteres als Bodenkörper abscheiden kann.

Eine vermehrte bzw. verminderte Löslichkeit des Diindol-Hydrochlorids beeinflusst auch die Triindol-Bildung in hohem Maße. Alle Faktoren, welche die Löslichkeit herabsetzen, müssen aus dem bereits oben angeführten Grunde eine verminderte Bildung des Triindols bewirken. Außer durch Erhöhung der HCl-Konzentration läßt sich die Löslichkeit noch durch Temperatur-Erniedrigung herabsetzen. Durch entsprechende Wahl der Säurekonzentration bzw. der Temperatur kann man daher die Entstehung des Triindols ganz unterbinden, so daß eine ausschließliche Abscheidung von Diindol-Hydrochlorid stattfindet.

Der unterschiedliche Polymerisationsverlauf, welcher bei der Wahl einer anderen Halogenwasserstoffsäure festzustellen ist, dürfte in der Hauptsache in den veränderten Löslichkeiten begründet sein. Unter dieser Perspektive ist es nicht verwunderlich, daß bei Anwendung von Bromwasserstoffsäure, die im Vergleich zum Chlorwasserstoff ein viel schwerer lösliches Diindolsalz liefert (vgl. Fig. 2), schon bei relativ niedriger HBr-Konzentration kein Triindol-Hydrobromid, sondern nur noch Diindol-Hydrobromid zur Abscheidung gelangt. Die Konzentration des in Lösung befindlichen Diindol-Hydrobromids bleibt während des Polymerisationsprozesses zu gering, als daß die Bildungsgeschwindigkeit des Triindols meßbare Werte erreichen könnte.

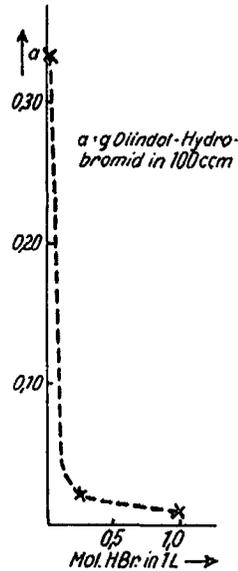
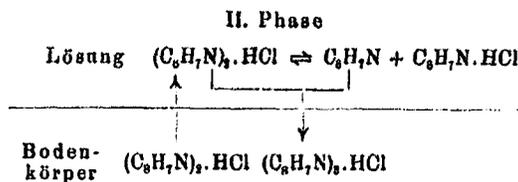
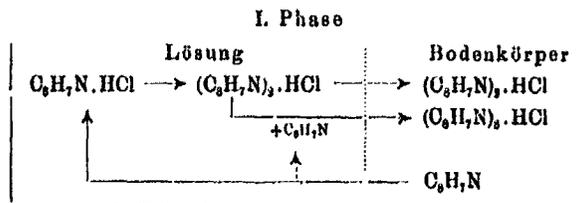


Fig. 2

Auf Grund der mitgeteilten Befunde können wir folgendes Schema für die Polymerisation des Indols mit verdünnter wässriger Chlorwasserstoffsäure aufstellen:



Während der ersten Reaktionsphase enthält der Bodenkörper außer Di- und Triindol-Hydrochlorid unverändertes Indol. In dem Maße, wie die Polymerisation fortschreitet, verschwindet letzteres aus dem Bodenkörper. Das in der salzsauren Lösung zum Teil als Hydrochlorid enthaltene Indol polymerisiert sich zu Diindol, das sich als Hydrochlorid abscheidet, sobald dessen Löslichkeitsprodukt überschritten wird. Das gelöste Diindol-Hydrochlorid reagiert außerdem mit überschüssigem, aus dem Bodenkörper nachgeliefertem Indol unter Bildung von Triindol-Hydrochlorid. Letzteres fällt infolge seiner außerordentlichen Schwerlöslichkeit (vgl. Versuchsteil S. 58) sofort in fester krystalliner Form aus, so daß es nicht in nennenswerter Menge in der Lösung enthalten ist.

Bei Beginn der zweiten Phase besteht der Bodenkörper nur noch aus Di- und Triindol-Hydrochlorid und enthält kein Indol mehr. Damit hat die Bildung von Diindol ihr Ende erreicht. Die Indol-Konzentration in der Lösung entspricht annähernd der Gleichgewichts-Konzentration, welche sich aus dem Gleichgewicht zwischen Indol- und Diindol-Hydrochlorid ergibt. Die Triindolbildung schreitet nach demselben Prinzip wie innerhalb der ersten Phase fort. Das hierfür nötige Indol

wird aus dem Gleichgewicht zwischen Diindol und Indol und das Diindol-Hydrochlorid aus dem Bodenkörper nachgeliefert

Am Ende der zweiten Reaktionsphase besteht der Bodenkörper nur aus Triindol-Hydrochlorid, und die Lösung enthält höchstens Spuren an Diindol und Indol; es ist nunmehr ein stationärer Zustand eingetreten.

Bei dem aufgestellten Polymerisations-Schema ist zu beachten, daß bei zu niedrigen Temperaturen die Polymerisation auf der Stufe des Diindols stehen bleibt (infolge zu geringer Löslichkeit des Diindol-Hydrochlorids), während bei zu hohen Temperaturen keine Abscheidung von Diindol-Hydrochlorid stattfindet.

Die Teerverwertungs-A.-G. in Duisburg-Meiderich hat unsere Arbeiten durch verbilligte Lieferung von Indol ermöglicht, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

Beschreibung der Versuche

A. Beziehungen zwischen Indol und Diindol

I. Nachweis und Bestimmung des Indols

in einer salzsauren Lösung von Diindol-Hydrochlorid

Diindol-Hydrochlorid wurde durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Indol in benzolischer Lösung dargestellt (vgl. Ber. 63, 328 (1930)). Jedoch wurde der Chlorwasserstoff nicht, wie dies früher geschah, in die benzolische Lösung bis zur Sättigung eingeleitet, weil sich das Hydrochlorid bei Gegenwart überschüssigen Chlorwasserstoffs rötlich färbt. Man verfährt am besten so, daß man in die benzolische Lösung des Indols HCl-haltiges Benzol, das etwas weniger als die äquivalente Menge Chlorwasserstoff enthält, tropfen läßt. Auf diese Weise erhält man ein schneeweißes Hydrochlorid, das abgenutscht und gut mit Benzol gewaschen wird.

1—10. 1,71 g Diindol-Hydrochlorid (entsprechend 1,48 g Diindol) wurden in CO_2 -Atmosphäre mit 150 ccm Salzsäure¹⁾ bei konstanter Temperatur geschüttelt. Die vom ungelösten Hydrochlorid abfiltrierte Flüssigkeit wurde gegen Phenolphthalein genau neutralisiert, wodurch die als Hydrochloride in Lösung befindlichen Polymeren größtenteils ausfielen. Das Indol blieb

¹⁾ Die Säure wurde bei allen Versuchen vorerst im CO_2 -Strom ausgekocht.

infolge seiner bedeutend größeren Löslichkeit gelöst. Nach dem Filtrieren durch ein Membranfilter wurde das völlig klare Filtrat auf 250 ccm aufgefüllt. Zur kolorimetrischen Bestimmung des Indols wurde, um streng reproduzierbare Versuchsbedingungen zu schaffen, folgendermaßen verfahren: 20 ccm der indolhaltigen Lösung wurden nach Zusatz einiger Tropfen Dimethylgelb-Lösung mit 0,2 n-H₂SO₄ auf den Umschlagsfarbton titriert. Die hierbei verbrauchte Menge Säure wurde zu einer weiteren Probe von 20 ccm der Indollösung (ohne Indicatorzugabe) hinzugefügt. Je 10 ccm dieser (gegen Dimethylgelb neutralen) Lösung wurden zur kolorimetrischen Bestimmung des Indols verwendet.

Ausführung der kolorimetrischen Bestimmung: 10 ccm der zu prüfenden Lösung wurden in einem Reagenzglas mit 0,5 ccm 0,2 n-H₂SO₄ und darauf mit 0,5 ccm 0,15 n-NaNO₂ versetzt. Durch vorsichtiges Hin- und Herneigen des Reagenzglases wurde für genügende Durchmischung gesorgt. Kräftiges Schütteln hat zu unterbleiben, da hierbei das sich bildende Isonitroso-indol ausflockt. Der entstehende rote Farbton wurde nach 1 Minute mit ebenso behandelten Lösungen von bekanntem Indolgehalt verglichen. Die Standard-Lösung wurde durch Auflösen von 0,1 g Indol in 1000 ccm Wasser hergestellt. Der Farbton bleibt nur einige Minuten konstant infolge einer allmählichen Ausflockung. Es ist deshalb notwendig, die Färbung in Versuchs- und Vergleichslösung möglichst gleichzeitig hervorzurufen. Aus diesem Grunde ist auch ein nachträgliches Verdünnen der gefärbten Lösungen zwecks Angleichung der Farbtöne nicht zulässig. Zur Erzielung übereinstimmender Farbtöne hat eine sinn-gemäße Verdünnung stets vor Zugabe der Nitritlösung zu erfolgen.

Zur Bestimmung des Dissoziationsgrades von Diindol in wäßriger Salzsäure war außer dem Indol das in Lösung gehende Diindol zu bestimmen. Letzteres ergab sich durch Wägung des ungelösten Diindol-Hydrochlorids, das mittels eines Glasfiltertiegels abfiltriert und über Ätzkali im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Die Versuchsergebnisse sind aus Tab. II zu ersehen.

Der maximale Fehler dürfte etwa $\pm 5\%$ betragen. Da es infolge der allmählich einsetzenden Triindol-Bildung nicht möglich ist, die Bestimmungen erst nach vollständiger Gleichgewichts-Einstellung auszuführen, und da wir über die Abhängigkeit der Einstellungsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration nichts wissen, stellen die für die verschiedenen Konzentrationen gefundenen Dissoziationsgrade streng genommen

keine direkt vergleichbaren Werte dar. Wir möchten deshalb aus der Tatsache, daß bei der niedrigsten Konzentration (0,1 n-HCl) geringere Dissoziationsgrade gefunden wurden als bei den höheren Konzentrationen, keine weiteren Schlüsse ziehen. Daß die Dissoziation mit der Temperatur zunimmt, erscheint selbstverständlich.

Tabelle II

Ver- such Nr.	Mol- Konz. HCl	Temp. + in °	Reak- tions- dauer in Min.	In Lsg. ge- gangenes Di- indol-Hydro- chlorid in g	Indol in g	Disso- ziations- grad
1	0,25	20	30	0,058	0,021	0,41
2	0,25	20	40	0,064	0,029	0,49
3	0,10	30	20	0,175	0,073	0,48
4	0,10	30	40	0,229	0,083	0,42
5	0,25	30	10	0,089	0,046	0,59
6	0,25	30	20	0,108	0,054	0,58
7	0,25	30	40	0,141	0,074	0,61
8	1,50	30	10	0,030	0,012	0,46
9	1,50	30	20	0,034	0,017	0,58
10	1,50	30	40	0,044	0,022	0,57

II. Depolymerisation von Diindol.

11. 1,71 g Diindol-Hydrochlorid (entsprechend 1,48 g Diindol) wurden 72 Stunden bei + 20° mit 150 ccm 0,25 n-HCl und 150 ccm Äther in CO₂-Atmosphäre geschüttelt. Nach 24 Stunden war noch ein beträchtlicher Bodenkörper vorhanden, nach 48 Stunden noch geringe Mengen, nach 72 Stunden war alles in Lösung gegangen. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt, zur Entfernung gelöster Chlorwasserstoffsäure mit verdünnter Natronlauge und darauf mit Wasser geschüttelt und nach dem Trocknen mit geglühtem Kaliumcarbonat im Vakuum verdampft. Es verblieb ein Rückstand von 1,36 g, der fast ausschließlich aus Indol bestand. Bei der Wasserdampfdestillation verblieben nur 0,05 g, woraus sich eine Ausbeute von 1,31 g Indol ergibt (87% der möglichen Indolmenge). Bei einem Kontrollversuch wurden 1,35 g Indol erhalten.

III. Einwirkung von konz. Salzsäure auf Indol in alkoholischer Lösung

12. Bei + 20°. Zu einem Gemisch von 15 ccm rauchender Salzsäure und 10 ccm Alkohol wurde allmählich unter Umrühren

eine Lösung von 2 g Indol in 5 ccm Alkohol gegeben, wobei die Temperatur auf $+35^{\circ}$ anstieg. Nach etwa 10—15 Sekunden trübte sich die Flüssigkeit, worauf eine rasche Abscheidung eines weißen Niederschlages erfolgte. Die überstehende Flüssigkeit war orangerot gefärbt. Nach 10 Minuten wurde abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator über Ätzkali getrocknet. Ausbeute: 1,85 g Diindol-Hydrochlorid (82% der Theorie), unter dem Mikroskop deutlich kristallin.

0,4283 g Subst.: 0,1788 g Ag,

$(C_8H_7N)_2 \cdot HCl$ Ber. Cl 13,10 Gef. Cl 13,72

Das Hydrochlorid wurde mit wäßrig-alkoholischen Kali (10 ccm Alkohol + 2 ccm 2 n-KOH) in der Kälte zersetzt; durch Eingießen in etwa 500 ccm Wasser wurde das freie Diindol ausgefällt: 1,43 g Hydrochlorid lieferten 1,17 g Diindol (94% der Theorie), Schmp. 100° .

13. Bei -10° . Das hier beschriebene Verfahren ist die beste und bequemste Darstellungsmethode für Diindol-Hydrochlorid.

Eine Lösung von 2 g Indol in 5 ccm Alkohol wurde auf -10° gekühlt und allmählich unter Umrühren zu einem auf -13° gekühlten Gemisch von 15 ccm rauchender Salzsäure und 10 ccm Alkohol gegeben. Die Temperatur stieg hierbei auf -7° , wurde jedoch durch energische Kühlung wieder auf -13° gebracht. Nach 10 Sekunden begann die Abscheidung des Hydrochlorids, das nach 10 Minuten abgenutscht, mit gekühltem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. Ausbeute: 2,20 g (97% der Theorie). Oft wurden höhere Ausbeuten, aber niemals geringere erhalten.

0,4520 g Subst.: 0,1867 g Ag.

$(C_8H_7N)_2 \cdot HCl$ Ber. Cl 13,10 Gef. Cl 13,27

Die HCl-Abspaltung mit wäßrig-alkoholischem Kali lieferte direkt reines Diindol in fast quantitativer Ausbeute: 1,73 g Hydrochlorid gaben 1,43 g Diindol (94% der Theorie), Schmelzpunkt 108° .

In der ersten Mitteilung über die Polymerisation des Indols wurde als Maximalschmelzpunkt des wiederholt aus Ligroin umkristallisierten Diindols 107° angegeben. In der Tat erhielten wir auch später nie höhere Schmelzpunkte, sofern Ligroin zum Umkristallisieren verwendet wurde.

Aus Benzol umkristallisiert, stellten wir jedoch als höchsten Schmp. 111° fest. Es scheint, daß der Schmelzpunkt bereits durch minimalste Verunreinigungen beträchtlich herabgedrückt wird.

B. Beziehungen zwischen Diindol und Triindol

I. Umwandlung von Diindol in Triindol

Mit verdünnter Salzsäure zur Reaktion gebracht, wandelt sich sowohl freies Diindol wie auch Diindol-Hydrochlorid allmählich in Triindol-Hydrochlorid um. Die Ausbeuten sind jedoch bedeutend schlechter bei Anwendung von freiem Diindol als bei Verwendung des Hydrochlorids. Auf jeden Fall bleiben

Triindol-Ausbeute bei der Einwirkung von 0,25 n-HCl auf Indol (I) und auf Diindol (II)

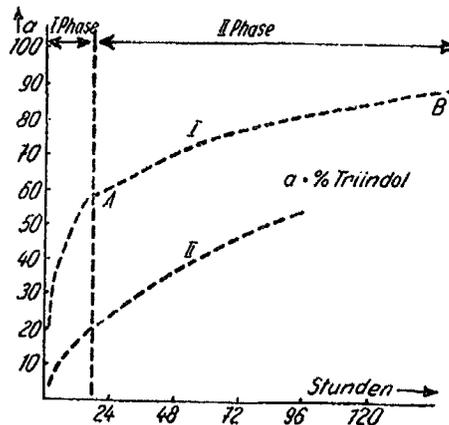


Fig. 3

sie beträchtlich hinter den Ausbeuten zurück, die nach gleichen Zeiten ausgehend von Indol erhalten werden, wie aus einem Vergleich der Kurven I und II der Fig. 3 hervorgeht. Kurve II, welche die Triindolbildung aus Diindol-Hydrochlorid wiedergibt, verläuft annähernd parallel mit dem für die zweite Reaktionsphase geltenden Kurvenstück AB der Kurve I. Die Bildungsgeschwindigkeiten des Triindols aus Diindol und aus Indol sind in zweiter Reaktionsphase demnach gleich. Während der ersten

Phase, solange noch unverändertes Indol als Bodenkörper vorliegt, ist jedoch die Bildungsgeschwindigkeit des Triindols ganz bedeutend größer. Allein aus dieser Tatsache muß man schließen, daß sich Triindol (wenigstens innerhalb der ersten Phase) unter Mitwirkung noch unveränderten Indols bildet.

14. Umwandlung durch Einwirkung von 0,25 n-HCl auf Diindol. 1 g Diindol wurde mit 100 ccm 0,25 n-HCl in Kohlendioxyd-Atmosphäre zur Reaktion gebracht. Die Einwirkungsdauer betrug unter dauerndem Schütteln 96 Stunden. Der Bodenkörper wurde abgenutscht und der HCl-Abspaltung mit verdünntem Ammoniak- und Natronlauge unterworfen. Es resultierten 0,94 g, Erw. 80°, Schmp. 105°. Bei der anschließenden Wasserdampf-Destillation gingen nur minimale Mengen Indol über. Der Destillationsrückst. (0,80 g) mußte sehr oft mit heißem Ligroin behandelt werden, bis er auch in der Wärme pulvrige Beschaffenheit beibehielt: 0,4 g Rückstand, Erw. 151°, Schmp. 154°, aus Alkohol umkryst.: 0,25 g Triindol, Erw. 161°, Schmp. 162–165°. Erst nach zweimaligem weiteren Umkrystallisieren wurde reines Triindol erhalten (Schmp. und Misch.-Schmp. mit Triindol 168°).

15–21. Umwandlung durch Einwirkung von Salzsäure auf Diindol-Hydrochlorid. Die Versuche wurden wie Vers. 14, jedoch mit 1,71 g Diindol-Hydrochlorid (entsprechend 1,48 g Diindol) und 120 ccm Chlorwasserstoffsäure angesetzt. Die abfiltrierten Reaktionsprodukte wurden sofort mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (10 ccm Alkohol + 2 ccm 2n-KOH) geschüttelt. Durch Eingießen in etwa 500 ccm Wasser wurde das gebildete Triindol mit noch unverändertem Diindol ausgefällt. Letzteres wurde durch Extraktion mit Ligroin herausgelöst und der verbleibende Rückstand (rohes Triindol) aus Alkohol umkrystallisiert¹⁾.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. III zusammengestellt. Die Triindol-Ausbeuten in Prozenten beziehen sich auf das der angewandten Menge Diindol-Hydrochlorid entsprechende freie Diindol (1,48 g).

¹⁾ Näheres über die Aufarbeitung von Gemischen, welche aus Di- und Triindol bestehen, siehe II. Mittel.

Tabelle III

Vers.-Nr.	Mol. Konz. HCl	Temp. + °	Reaktionsdauer Stdn.	Polym. Prod. g	Diindol g	Extraktionsrückstand		Triindol		Triindol %
						g	Schmp.	g	Schmp.	
15	0,25	20	8	1,20	1,07	0,00	—	0,00	—	0,0
16	0,25	20	24	1,20	0,84	0,86	168/65	0,23	168/69	15,5
17	0,25	20	65	1,39	—	0,66	161/63	0,51	168/69	34,5
18	0,25	20	96	1,20	0,43	0,83	168	0,83	168	56,0
19	0,25	30	8	1,18	0,32	0,67	142/45	0,36	163	24,3
20	1,5	30	24	1,35	0,66	0,47	147/50	0,30	165	20,3
21	1,5	20	72	1,37	1,23	0,00	—	0,00	—	0,0

Umwandlung von Diindol-Hydrochlorid in wäßriger Lösung (ohne Zusatz von Salzsäure)

Bei diesen Versuchen (22—25) gelangte lediglich die durch hydrolytische Spaltung des Diindol-Hydrochlorids freigemachte Säure zur Wirkung. Ein Vergleich der Versuche Nr. 22 und Nr. 19 (siehe Tabelle IV) zeigt deutlich, daß mit Zunahme der Säurekonzentration, trotz der hiermit verbundenen Herabsetzung der Löslichkeit des Diindol-Hydrochlorids, die Bildungsgeschwindigkeit des Triindols beträchtlich erhöht wird. Versuch Nr. 23 beweist, daß auch ohne Säurezusatz die vollständige Umwandlung des Diindol-Hydrochlorids in Triindol-Hydrochlorid bei genügend langer Reaktionsdauer erfolgen kann. Bei Anwendung von 1,5 n-HCl verläuft die Reaktion bedeutend langsamer als mit 0,25 n-HCl, was auf die starke Löslichkeitsverminderung des Diindol-Hydrochlorids durch die konzentriertere Säure zurückzuführen ist. Die Löslichkeit in 1,5 n-HCl ist bei + 20° bereits so gering, daß die Umwandlung in Triindol nicht mehr mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt, so daß selbst nach 72 Stunden noch kein Triindol isoliert werden konnte (Vers. Nr. 21).

Tabelle IV

Versuch Nr.	Mol. Konz. HCl	Reaktionsdauer Stdn.	Temp. + °	Triindol
				%
22	0,00	8	30	Spuren
19	0,25	8	30	24
23	0,00	72	30	94
20	1,5	24	30	20

Wie aus Tabelle IV hervorgeht, ist die Bildungsgeschwindigkeit des Triindols bereits bei 1,6 n-HCl gegenüber der bei 0,25 n-HCl stark herabgesetzt. Dies trifft nur auf Lösungen mit einem von Indol freien Bodenkörper zu. Sobald Indol im Bodenkörper vorhanden ist, ändern sich die Verhältnisse. Die Konzentration des gelösten Indols ist in diesem Falle gegenüber der Konzentration, die sich aus der Spaltung des Diindol-Hydrochlorids ergibt, sehr viel größer, woraus sich eine erhöhte Bildungsgeschwindigkeit für Triindol ergibt. Dies dürfte der Hauptgrund sein, weshalb bei Säure-Konzentrationen, mit denen keine nennenswerte Umwandlung des Diindols in Triindol erzielt werden kann, die Einwirkung auf Indol doch im wesentlichen zu Triindol führt.

22. Bei + 30° wurden innerhalb 8 Stunden keine nennenswerten Mengen Triindol gebildet.

1,71 g Diindol-Hydrochlorid (entsprechend 1,48 g Diindol) wurden mit 150 ccm ausgekochtem Wasser in CO₂-Atmosphäre 8 Stdn. bei + 30° geschüttelt. Die Aufarbeitung geschah in der auf Seite 52 für die Versuche 15—21 beschriebenen Weise: 0,5 g Polym.-Prod., Erw. 70°, Schmp. 94°; mit Ligroin extrahiert: 0,41 g Diindol (Schmp. 98°); 0,07 g Rückst., Spuren Triindol enthaltend (als Pikrat nachgewiesen).

23. Nach 72 Stunden waren 94% des Diindols in Triindol umgewandelt.

Versuchsausführung wie bei Vers. 22. Bei der Aufarbeitung des Bodenkörpers resultierten direkt 1,39 g fast reines Triindol (Schmp. 166°), das kein Diindol enthielt. 1,2 g aus Alkohol unkryst.: 1,09 g Triindol, Schmp. 169°. Das Filtrat vom Bodenkörper roch nach Indol und reagierte sauer. Bei der Neutralisation (Methylorange als Indikator) wurden 29,6 ccm 0,2 n-NaOH verbraucht, während die Gesamtmenge des ursprünglich an Diindol gebundenen Chlorwasserstoffs 31,82 ccm 0,2 n-NaOH entsprechen würde. Die wäßrige Lösung enthielt also fast sämtlichen, ursprünglich an Diindol gebundenen Chlorwasserstoff infolge hydrolytischer Spaltung. Aus dem neutralisierten Filtrat schieden sich 0,05 g Polym.-Prod. ab, aus denen 0,02 g Triindol (Schmp. 167°) gewonnen werden konnten. Gesamtausbeute an rohem Triindol: 1,41 g (94% der Theorie)

24. Bei + 50° konnten bereits nach 1 Stunde 47% des angewandten Diindols als Triindol isoliert werden.

1 g Diindol-Hydrochlorid (entsprechend 0,87 g Diindol), in 15 ccm Wasser aufgeschlämmt und 1 Stunde auf 50° erwärmt, wurden anschließend mit 2 n-NaOH im Überschuß versetzt und zwecks vollständiger Zersetzung noch eine weitere Stunde auf 50° erwärmt: 0,60 g Polym.-Prod., Erw. 162,5°, Schmp. 164°, mit Ligroin extrahiert: 0,58 g, Erw. 165°, Schmp. 190°. Der hohe Schmelzpunkt deutet auf eine Beimengung von noch unzersetztem Hydrochlorid hin. Tatsächlich konnten beim Umkrystallisieren aus Alkohol außer 0,41 g Triindol (Schmp. 163°) 0,06 g Triindol-Hydrochlorid aus der Mutterlauge erhalten werden.

25. Auch beim allmählichen Neutralisieren einer wäßrigen Aufschlammung von Diindol-Hydrochlorid in der Wärme kann sich Triindol bilden.

1 g Diindol-Hydrochlorid wurde in 15 cem Wasser aufgeschlämmt und nach Zusatz von Dimethylgelb als Indikator bei + 50° innerhalb einer Stunde mit 0,2 n-KOH neutralisiert. Zwecks vollständiger Zersetzung wurde mit überschüssiger Lauge noch weitere 15 Minuten erwärmt: 0,88 g Polym.-Prod., Erw. 162°, Schmp. 167°; mit Ligroin extrahiert: Kein Diindol, 0,03 g Indol; 0,46 g Extraktionsrückstand. Da letzterer noch geringe Mengen unverändertes Hydrochlorid enthielt, wurde er mit alkoholischem Kali behandelt. Es resultierten 0,38 g rohes Triindol, Erw. 164°, Schmelzpunkt 167°; unkryst.: 0,12 g, Schmp. 167°.

Dieser Versuch gibt wahrscheinlich die Bedingungen wieder, unter denen Oddo¹⁾ Diindol-Hydrochlorid zersetzte und hierbei Triindol statt Diindol erhielt.

26. Beim Erwärmen von Diindol-Hydrochlorid mit überschüssiger Natronlauge bildet sich kein Triindol.

1 g Diindol-Hydrochlorid wurden mit der doppelten, zur Neutralisation erforderlichen Menge Natronlauge 1 Stunde auf + 50° erwärmt: 0,91 g Polym.-Prod., mit Ligroin extrahiert: 0,16 g Diindol (Schmp. 100°) und 0,47 g noch unzersetztes Diindol-Hydrochlorid, aus dem durch Zersetzen mit alkoholischer Kalilauge und Ausfällen mit Wasser 0,27 g Diindol (Schmp. 104°) resultierten, in heißem Ligroin ohne Rückstand löslich.

II. Bildung von Triindol-Hydrochlorid aus Diindol-Hydrochlorid und Indol

27. Eine innige Mischung von 8 g Indol und 1,5 g Diindol-Hydrochlorid wurde in einem kurzen, weiten Reagenzglas unter dauerndem Rühren auf 70° erhitzt. Die Masse schmolz zu einer gelben, zähflüssigen Paste. Nach 20 Min. wurde 45 Min. im siedenden Wasserbad erwärmt. Sehr bald (nach etwa 10 Min.) machte sich eine Verfestigung des Gemisches bemerkbar, so daß es sich nur schwer durchkneten ließ. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Masse mit Äther behandelt, um das unveränderte Indol herauszulösen. Sie zerfiel zu einem weißen Pulver, das abgenutzt und wiederholt mit Äther gewaschen wurde. Ausbeute: 2,30 g. Die Ausbeute ist bei der Annahme, daß es sich um reines Triindol-Hydrochlorid handelt, gegenüber

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 54, 339, 343 (1924).

der theoretisch berechneten (2,14 g) etwas zu hoch. Es ist anzunehmen, daß trotz der Behandlung mit Äther geringe Mengen Indol eingeschlossen blieben. Darauf deutet auch der zu niedrige Chlorwert hin.

0,4514 g Subst.: 0,1103 g Ag. — 0,4418 g Subst.: 0,1108 g Ag.
 $(C_8H_7N)_2 \cdot HCl$ Ber. Cl 9,15 Gef. Cl 8,08 8,24

HCl-Abspaltung mit wäßrig-alkoholischem Kali: 1,40 g Hydrochlorid lieferten 1,07 g Polym.-Prod., Erw. 168°; Schmp. 165°; 1,05 g mit Ligroin extrahiert: 0,01 g Diindol, Schmp. 101°; 1,02 g rohes Triindol, Schmp. 166°; umkryst.: 0,91 g, Schmp. 169°.

III. Beim Zusammenschmelzen von Diindol mit Indol entsteht kein Triindol

28. 3 g Indol wurden mit 1,2 g Diindol bei 100° zusammenschmolzen, und dann auf 150° erhitzt. Bei einem anderen Versuch wurden je 0,5 g Diindol und Indol längere Zeit lediglich auf 100° erwärmt. In beiden Fällen löste sich die Schmelze rückstandslos in Ligroin, womit die Abwesenheit von Triindol bewiesen war.

G. Polymerisation von Indol mit stark verdünnter Salzsäure

Angewandt wurden 1,5 g Indol und 150 ccm Säure. Die Temperatur betrug 30° und die Reaktionsdauer 72 Stunden.

29. Die angewandte Menge von 0,041 n-HCl reicht gerade aus, um alles Indol in Form von Diindol-Hydrochlorid zu binden.

Das Filtrat vom Bodenkörper enthielt noch 90% der gesamten HCl-Menge, so daß der Hauptteil des Polymerisationsproduktes in Form der freien Polymeren vorliegen mußte. HCl-Abspaltung des Bodenkörpers mit wäßrig-alkoholischem Kali: 1,02 g Polym.-Prod., Erw. 161°, Schmp. 165°; mit Ligroin extrahiert: Kein Diindol, 0,02 g Indol; 0,94 g rohes Triindol, Erw. 167°, Schmp. 168°; umkryst.: 0,90 g, Schmp. 169°.

30. Die angewandte Menge von 0,013 n-HCl reicht aus, um die Hälfte des Indols in Form von Triindol-Hydrochlorid zu binden.

Die Menge der im Filtrat vom Bodenkörper enthaltenen Chlorwasserstoffsäure betrug 94% der Gesamtmenge. Die Aufarbeitung geschah wie bei Vers. 29. 0,29 g Polym.-Prod., Erw. 147°, Schmp. 154°; kein Diindol; 0,19 g rohes Triindol, Erw. 165°, Schmp. 166°; umkryst.: 0,15 g, Schmelzpunkt 169°.

D. Löslichkeiten der Hydrohalogenide des Diindols und Triindols

I. Löslichkeit des Diindol-Hydrochlorids in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration

Wegen der Umwandlung des Diindols konnten die Löslichkeits-Bestimmungen nicht durch Schütteln der Substanz mit dem Lösungsmittel bis zur Einstellung des Lösungsgleichgewichtes ausgeführt werden. Um ein annäherndes Bild von den relativen Löslichkeiten in Säuren verschiedener Konzentration zu gewinnen, wurden je 0,7 g Diindol-Hydrochlorid mit je 100 ccm der betreffenden Säure (im CO_2 -Strom ausgekocht) 10 Minuten geschüttelt, hiernach durch Porzellanfiltertiegel abfiltriert und im Vakuum über Ätzkali bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Versuchsergebnisse sind aus Tab.V zu ersehen. Um die Frage zu prüfen, ob der große Unterschied in den Löslichkeiten bei 0,25 n-HCl und 1,5 n-HCl auch nach längerer Dauer des Versuches bestehen bleibt, wurde noch eine Reihe von Löslichkeiten in Abhängigkeit von der Zeit ausgeführt. Wie aus Tab.VI hervorgeht, bleiben die großen Differenzen zwischen den Löslichkeiten bestehen.

Tabelle V

Temp.	Mol.-Konz. HCl	Gelöstes Diindol-Hydrochlorid in 100 ccm
+20°	0,00	0,441 g
+20	0,25	0,059
+20	1,00	0,024
+20	2,00	0,014
+20	4,00	0,012
+30	0,25	0,093
+30	1,50	0,028
+30	4,00	0,011

Tabelle VI

Temp.	Mol.-Konz. HCl	Dauer in Min.	Gelöstes Diindol-Hydrochlorid in 100 ccm
+20°	0,25	10	0,059 g
+20	0,25	20	0,082
+20	0,25	40	0,069
+20	0,25	80	0,081
+20	1,50	10	0,017
+20	1,50	20	0,018
+20	1,50	60	0,022

II. Löslichkeit des Diindol-Hydrobromids in Abhängigkeit von der HBr-Konzentration

Diindol-Hydrobromid wurde analog dem Hydrochlorid in benzolischer Lösung dargestellt.

Die Löslichkeiten wurden wie beim Diindol-Hydrochlorid bestimmt. Es kamen stets 0,7 g Diindol-Hydrobromid und 100 ccm Versuchsflüssigkeit zur Anwendung. Nach 10 Minuten langem Schütteln wurde das ungelöst gebliebene Hydrobromid abfiltriert. Aus den Versuchsergebnissen (Tab. VII) geht hervor, daß die Löslichkeit des Diindol-Hydrobromids beträchtlich geringer ist als die des Hydrochlorids.

Tabelle VII

Temp.	Mol.-Konz. HBr	Gelöstes Diindol- Hydrobromid in 100 ccm
+20°	0,00	0,336 g
+20	0,25	0,020
+20	1,00	0,010

III. Löslichkeit von Triindol-Hydrochlorid in Salzsäure verschiedener Konzentration

Triindol-Hydrochlorid wurde in analoger Weise wie Diindol-Hydrochlorid, jedoch ausgehend von reinem Triindol in benzolischer Lösung dargestellt. Aus 2,5 g Triindol wurden 2,65 g Hydrochlorid erhalten.

0,4298 g Subst. : 0,1182 g Ag.

(C₈H₇N)₃.HCl Ber. Cl 9,15 Gef. Cl 9,18

Durch HCl-Abspaltung wurde sofort reines Triindol (Schmelzpunkt 169°) in quantitativer Ausbeute zurückgewonnen.

Die Löslichkeits-Bestimmungen erfolgten wie bei denen des Diindol-Hydrochlorids. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. VIII aufgeführt.

Tabelle VIII

Temp.	Mol.-Konz. HBr	Gelöstes Triindol- Hydrochlorid in 100 ccm
+20°	0,00	0,0047 g
+20	0,25	0,0042
+20	1,50	0,0037

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Über die Organochromverbindungen und ihre Beziehung zur Komplexchemie des Chroms¹⁾

Von Fr. Hein

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Oktober 1931)

Zunächst einige Worte über die Organometallverbindungen im allgemeinen. Diese Verbindungen, die das Metallatom in unmittelbarer Bindung an den Kohlenstoff der Alkylgruppen enthalten, Me—C, und daher auch echte Organometallverbindungen genannt werden, begegnen heutzutage wieder einem erhöhten Interesse und zwar aus verschiedenen Gründen. Einmal vom Standpunkt der Valenztheorie, weil der ungewöhnliche Bindungszustand der Metalle, die hier bis auf ganz wenige von mir aufgefundene Ausnahmen²⁾ nicht in der aus der anorganischen Chemie her gewohnten Ionengestalt fungieren, neue sonst nicht beobachtbare Eigenschaften offenbart, zum andern wegen ihrer mannigfachen, auch technischen Anwendbarkeit. Es sei hier nur erinnert an das Grignardreagens und an die Organoquecksilber- und Organobleiverbindungen.

Betrachtet man die verschiedenen Metalle auf ihre Fähigkeit, Organometallverbindungen zu liefern, so erkennt man, daß in dieser Beziehung bemerkenswerte Unterschiede bestehen. Von einer ganzen Reihe sind überhaupt noch nicht derartige Derivate bekannt. In der folgenden Übersicht, die die Metalle in der üblichen Anordnung des natürlichen Systems enthält, sind diejenigen, von denen man zur Zeit echte Organoverbindungen kennt, fett bezeichnet, die anderen gewöhnlich (Tab. 1). Man sieht, daß besonders in den höheren Gruppen VI—VIII wenig Organobildner anzutreffen sind, ein Umstand, der seiner-

¹⁾ Dieser Aufsatz geht auf einen Vortrag zurück, den der Verfasser über das gleiche Thema vor den Chemikern der I. G.-Werke Wolfen und Bitterfeld gehalten hat.

²⁾ Vgl. z. B. Z. anorg. u. allg. Chem. 141, 161 (1924).

zeit direkt zu der Hypothese geführt hat, daß speziell in der VI. und VII. Gruppe des natürlichen Systems die Metalle überhaupt nicht Organodorivate bilden könnten (Zeltner).¹⁾

Tabelle 1

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Li	Be	Al					
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni
K	Cu	Ca	Ge	(As)			
	Zn	Ga					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru Rh Pd
	Cd	In	Sn	Sb			
Ag		La	Hf	Ta	W	Re	Os Ir Pt
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
	Hg	Ac	Th	Po	U		
Au							
—	Ra						

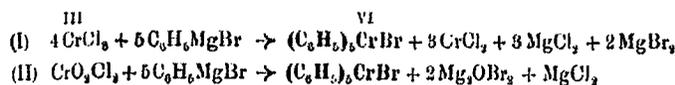
Diese Auffassung entbehrte indessen einer stichhaltigen Begründung und daher hörten die Versuche auch nicht auf, Organoverbindungen der genannten Metalle herzustellen. Die Untersuchungen schienen um so verlockender, als gerade bei dem Valenzreichtum dieser „Zwischenelemente“²⁾ Besonderheiten erwartet werden konnten. Mir war es nun vergönnt beim Chrom die Bedingungen ausfindig zu machen, die die Darstellung und Isolierung von Organochromverbindungen ermöglichten.³⁾

Die Bildung basierte auf der Umsetzung von wasserfreiem Chromchlorid bzw. Chromylchlorid mit gut gekühlten Grignardlösungen. In erster Linie wurden die Phenylchromverbindungen synthetisiert und näher untersucht. Es ergab sich dabei, daß nebeneinander verschiedene Polyphenylchromsalze entstehen, die das Chrom in maximo 6wertig enthalten und daher aus dem Chromchlorid, dem Hauptausgangsmaterial, unter Disproportionierung entstehen müssen. Das Reaktionsschema ist aus Gleichung I und II zu ersehen.

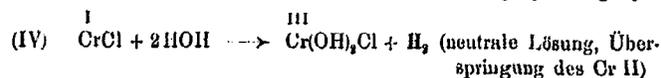
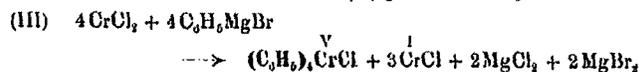
¹⁾ Dies. Journ. [2] 77, 394 (1908); vgl. auch Mendelejew, Grundl. d. Chemie, russ., 6. Aufl., S. 445.

²⁾ Die Metalle der VI. und VII. Gruppe gehören ja insgesamt den Übergangsreihen der großen Perioden an. Vgl. Theorie des natürl. Systems von N. Bohr, Naturwissenschaften Bd. 11, Heft 27 (1923) und Handbuch d. Physik 23, 186 ff.

³⁾ Vgl. z. B. Ber. 54, 1905 (1921).



Das hiernach gleichzeitig gebildete Chrom(2)chlorid reagiert mit Phenylmagnesiumbromid in entsprechender Weise weiter und liefert außer Organochromverbindungen Derivate des bis dahin unbekanntem 1 wertigen Chroms, die an der sofortigen Wasserstoffentwicklung mit Wasser unter Übergang in Chrom(III)-Derivate erkannt werden können¹⁾ (vgl. Gleichung III und IV).



Aus dem unter Kühlung mit Eis und Säure zerlegten Reaktionsgemisch lassen sich die Organochromverbindungen nach Abblasen des Äthers mit Chloroform extrahieren. Schnelles Arbeiten und sofortige Entsäuerung der Extrakte ist dabei wesentlich. Nach Entfernung des stets reichlich gebildeten Diphenyls mittels Äthers hinterbleibt eine siegellackbraune Masse von teerartiger Konsistenz, die beim Trocknen über Schwefelsäure unter Aufblähen meist fest wird. Dieses Rohbromid genannte amorphe Produkt besteht hauptsächlich aus den genannten Polyphenylchrombromiden und ist fast gänzlich alkohollöslich. Das Verhalten der schön roten Alkohollösungen läßt erkennen, daß die genannten Bromide Salzcharakter haben. Mit Quecksilberchlorid wurde daraus seinerzeit das erste analytisch faßbare Präparat, ein Komplexsalz der Formel



gefällt. Aus diesem gelang es dann auch das Pentaphenylchrombromid relativ rein herzustellen.²⁾

Erhebliche Schwierigkeiten bereitete es, das Rohbromid in brauchbarem Ausmaß in seine Bestandteile zu zerlegen und insbesondere kristallisierte Substanzen daraus zu gewinnen. Weiter führte hier die Untersuchung der zunächst mit Silberoxyd hergestellten alkoholischen Lösungen der entsprechenden

¹⁾ Ber. 60, 749 (1927).

²⁾ Ber. 52, 195 (1919).

Basen, die mit Ammonium-Reineckosalz, $\text{NH}_4[(\text{SCN})_2\text{Cr}(\text{NH}_3)_2]$, die ersten kristallisierten Organochromverbindungen lieferten. Diese wiesen aber variable Zusammensetzungen auf und waren daher anfänglich für die Aufklärung der Verhältnisse nicht geeignet. Entscheidenden Fortschritt brachte die Feststellung, daß das Basengemisch nach Abdunsten des Alkohols durch Wasser getrennt werden kann und daß die Entbindung der Basen statt mit Silberoxyd viel vorteilhafter mit alkoholischem Kali bewerkstelligt wird. Relativ reichlich scheidet sich hierbei das Pentaphenylchromhydroxyd, $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{CrOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, in schönen goldorangenen Krystallblättchen Helianthin-ähnlich ab.

In der wäßrigen Lösung befinden sich zwei weitere Basen, Tetra- und Triphenylchromhydroxyd in wechselnden Mengen, die durch ihre Salze — Anthranilate und Reineckosalze — erkannt und getrennt werden konnten.¹⁾

Von diesen drei Basen leiten sich im wesentlichen die Phenylchromverbindungen ab. Sehr auffallend ist, daß trotz der verschiedenen Wertigkeit des Chroms darin alle drei, ebenso wie ihre Salze, praktisch die gleiche orangerote Farbe besitzen. Als Abbau- bzw. Zersetzungsprodukte wurden daneben gelegentlich noch braunes Diphenylchromhydroxyd und grünes Phenylchromoxyd, beide vom 3wertigen Chrom abstammend, erhalten, so daß sich im ganzen folgende Typen unterscheiden lassen:



Von diesen erscheinen besonders die mittleren bemerkenswert, da sie nach allem das Chrom 5- bzw. 4wertig, also in Wertigkeitsstufen enthalten müssen, die sonst bei diesem Metall kaum bzw. gar nicht bekannt sind.

Es ist dann auch gelungen analog konstituierte Verbindungen mit anderen Radikalen der aromatischen Reihe aufzubauen, wie aus der folgenden Tabelle erschen werden kann (Tab. 2).²⁾

¹⁾ Ber. 54, 2708 u. 2727 (1921).

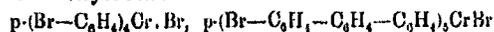
²⁾ Vgl. Ber. 57, 899 (1924); 59, 751 (1926); zum Teil noch unveröffentlicht.

Tabelle 2

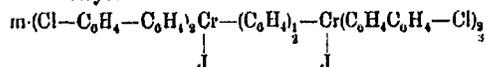
1. Phenylreihe:

2. Tolyldreihe: $p\text{-(CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{CrX}$, $o\text{-(CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{CrX}$ 3. Xylyldreihe: $1,3,4\text{-[(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{CrX}$ 4. Naphthylreihe: $\alpha\text{-(C}_{10}\text{H}_7)_2\text{CrBr}$

5. p-Br-Phenylreihe:

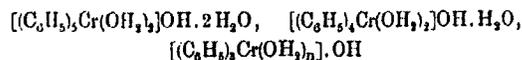


6. m-Cl-Phenylreihe:



Die eigentümlichen p-Brom- und m-Chlor-Polyphenylenchromsalze entstanden in komplizierter Reaktion aus p-Brom- bzw. m-Chlor-phenylmagnesiumbromid und Chromchlorid. Von all diesen Substanzen waren aber die Phenylchromverbindungen relativ am beständigsten, obgleich auch hier die Handhabung infolge der Empfindlichkeit gegenüber Wärme, Licht, Luft, Säuren usw. mit Schwierigkeiten verknüpft war.

Die weitere Untersuchung erstreckte sich daher vor allem auf die Phenylchromverbindungen. Hier interessierte in erster Linie die nähere Charakterisierung der Basen selbst. Außer dem Pentaphenylchromhydroxyd konnte noch das Tetraphenylchromhydroxyd in Gestalt eines kristallisierten Hydrates isoliert werden, indem das auf verschiedene Weise gleichfalls gut kristallisiert erhaltliche Tetraphenylchromjodid vorsichtig mit Silberoxyd umgesetzt wurde.¹⁾ In Krystallform, Farbe und Schmelzpunkt (104—105°) gleicht es fast vollkommen der Pentabase, nur ist es zum Unterschied von dieser ebenso wie das Triphenylchromhydroxyd leicht wasserlöslich. Alle drei Basen sind einsäurig, wie aus der folgenden Gegenüberstellung zu ersehen ist:



Ihre Stärke mußte beträchtlich sein, da sie Schwermetallbasen, wie z. B. Silberoxyd aus Silbernitrat fällten,

¹⁾ Ber. 57, 8 (1924).

Ammoniak aus Ammonsalzen verdrängten und mit Indikatoren starke Basenreaktionen ergaben. Dies wurde vollauf durch Leitfähigkeitsuntersuchungen bestätigt, die in Wasser und mit Rücksicht auf die Schwerlöslichkeit der Pentabase auch in Methylalkohol durchgeführt wurden und zeigten, daß die Stärke dieser Basen z. T. sogar an die der Ätzalkalien heraneicht ($(C_6H_5)_3CrOH$), wenn man die Unterschiede der Ionenbeweglichkeiten mit in Rechnung setzt¹⁾ (Fig. 1a, 1b). Die Tatsache,

Molares Leitvermögen der Polyphenylchromhydroxyde bei 25°

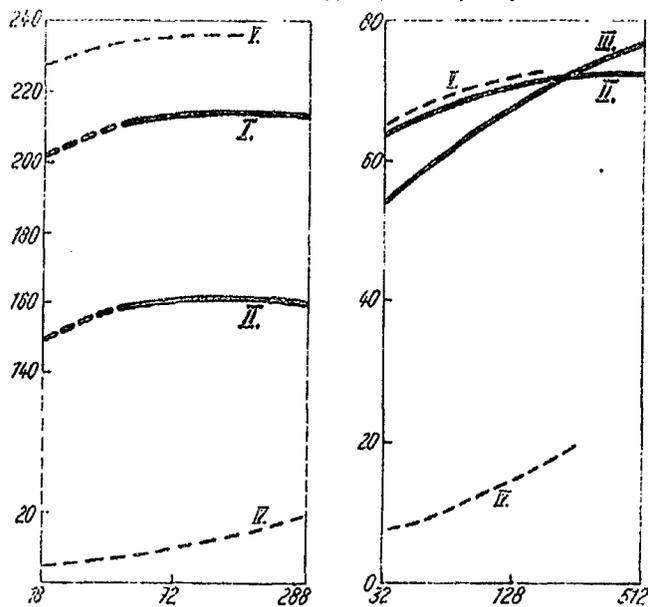


Fig. 1a: in Wasser

I. Triphenylchromhydroxyd

II. Tetraphenylchromhydroxyd

V. Natriumhydroxyd

Fig. 1b: in Methylalkohol

III. Pentaphenylchromhydroxyd

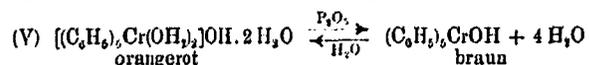
IV. Ammoniumhydroxyd

daß sich von den höheren Wertigkeitsstufen des Chroms so starke Basen ableiten, erscheint besonders interessant im Hinblick auf die Säurenatur der anorganischen Hydroxylderivate des 6wertigen Chroms. Man vergleiche z. B. $(C_6H_5)_6Cr.OH$

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 145, 95 (1925).

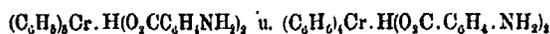
und $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$. Es folgt daraus unter anderem im Einklang mit der Kosselschen Theorie, daß vorzugsweise die hohe Aufladung des Chroms in der heteropolaren CrO_4H_2 , deren Säurecharakter bedingt, während im $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Cr}\cdot\text{OH}$ 5 Valenzelektronen des Chroms homöopolar beansprucht sind und somit das eine OH^- -Ion nur einer relativ schwachen Feldwirkung unterliegt.

Das Krystallwasser der Basen ist verschieden fest gebunden und läßt sich stufenweise herausnehmen.¹⁾ Sehr schön ist dieser Vorgang beim Pentaphenylchromhydroxyd zu beobachten. Über Calciumchlorid tritt nach Abgabe von 2 Mol. Wasser praktisch Gewichtskonstanz ein, Phosphorpentoxyd dagegen entzieht das gesamte Hydratwasser (Gleichung V). Gleichzeitig geht die leuchtend goldorangerote Farbe in Tiefolivbraun über. Gibt man dann wieder Wasser hinzu, tritt alsbald Hydratation unter Rückgewinnung der schönen Ursprungsfarbe ein.



In der Farbänderung kommt ein Konstitutionswechsel zum Ausdruck; das tiefbraune Produkt ist eine Anhydrobase und besitzt dementsprechend keine eigentlichen Baseneigenschaften mehr. Unter anderem ist das Anhydrid im Gegensatz zum Hydrat glatt chloroformlöslich und weiterhin viel instabiler.

Eine sehr eigentümliche Erscheinung, die so recht den Wert des Studiums der Organometallverbindungen für Valenzprobleme offenbart, wurde bei der Untersuchung der Salzbildung des Pentaphenylchromhydroxyds festgestellt. Es zeigte sich nämlich bei der Umsetzung der Base mit Säuren bzw. Metallsalzen, daß statt der erwarteten Pentaphenylchromsalze überwiegend Tetraphenylchromsalze gebildet werden.²⁾ Der Vorgang scheint bei stärkeren Säuren besonders bevorzugt zu sein, doch sind sicherlich auch sterische Momente maßgebend. Von verschiedenen Säuren konnten sowohl Penta- wie auch Tetraphenylchromsalze hergestellt werden. Erwähnt seien z. B. die Anthranilate:



Die 5. eliminierte Phenylgruppe ging dabei, sofern nur

¹⁾ Vgl. auch die Tensionsmessungen, Z. phys. Chem. A, 156, 81 (1931).

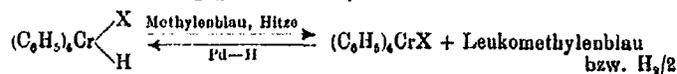
²⁾ Vgl. z. B. Ber. 61, 730 (1928).

genügend Wasser zugegen war, auch bei völligem Sauerstoffausschluß quantitativ in Phenol über. Die Reaktion läßt sich folgendermaßen formulieren:



Das Tetraphenylchromsalz konnte ebenso wie das Phenol quantitativ der Theorie entsprechend gefaßt werden und nur bei Umsetzung der Anhydrobase in gänzlich wasserfreien Medien mit gleichfalls wasserfreien Metallsalzen wie z. B. Zinkjodid wurde weniger (etwa die Hälfte) Phenol gefunden.¹⁾

Der Gleichung zufolge mußte bei der Umsetzung Wasserstoff verfügbar werden, doch eine Gasentwicklung wurde nie beobachtet. Der Schluß, daß demnach der Wasserstoff irgendwie am Tetraphenylchromsalz haften geblieben sei, wurde dadurch bestätigt, daß die Salze Methylenblau zur Leukobase zu reduzieren vermochten. Belichtung beförderte diesen Vorgang. Weiterhin wurde festgestellt, daß auch bei vorsichtigem Erwärmen im Hochvakuum der Wasserstoff in nachweisbarem Maße als Gas abgegeben wird.²⁾



Merkwürdigerweise unterscheiden sich die dehydrierten Präparate — wegen der großen Empfindlichkeit der Organochromverbindungen und der eigentümlichen vermutlich z. T. osmotischen³⁾ Bindung des Wasserstoffs konnte der Entzug nur bis zu einem gewissen Grade (etwa 20%) durchgeführt werden — praktisch gar nicht von den wasserstoffhaltigen Tetraphenylchromsalzen. Eine derartig geringe Eigenschaftsbeeinflussung kennt man nur von den legierungsartigen Hydriden (z. B. PdH) und wir sind daher geneigt, die Bindung des Wasserstoffs ähnlich zu formulieren: $(C_6H_5)_4Cr \begin{array}{l} \text{X} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$.⁴⁾ Wir waren dann noch in der Lage, den dehydrierten Präparaten den Wasserstoff

¹⁾ Ber. 62, 1151 (1929).

²⁾ Noch unveröffentlicht.

³⁾ Vgl. z. B. G. F. Hüttig, Fortschritte der Chemie, Physik u. physikalischen Chemie 18, Heft 1 (1924).

⁴⁾ Dies stellt für die Übergangsmetalle der großen Perioden einen ganz neuen Verbindungstyp dar. Kürzlich wurde von W. Hieber u. F. Leutert (Naturw. 19, 360) ein weiteres Beispiel im Eisencarbonylwasserstoff gefunden.

mittels Überträger (Palladium) wieder anzufügen und fanden dabei, daß die Aufnahme quantitativ dem Entzug entsprach. Außerdem bestätigte sich bei dieser Gelegenheit eine schon bei der Methylenblau-Einwirkung gemachte frühere Beobachtung, daß nämlich bereits die Isolierung der Tetraphenylchromsalze mit einem gewissen Wasserstoffverlust (etwa 10%) verbunden ist.¹⁾

Die bisher behandelten Organochromverbindungen gehörten dem sogenannten gemischten Typ an, das sind die partiell alkylierten Organometalle, in denen noch ein bzw. mehrere Valenzen der Metalle durch Säurereste bzw. Hydroxylgruppen abgesättigt sind. Eine Möglichkeit zur Darstellung typischer Phenylchrome, in welchen alle beanspruchten Valenzen des Metalles durch Phenylgruppen saturiert sind, bot sich nun in der Elektrolyse der Tetra- und Triphenylchromsalze. Speziell die haltbaren Jodide eigneten sich dazu. Schwierigkeiten bereitete nur die Unbeständigkeit der angestrebten Organochromverbindungen. Arbeiten bei tiefer Temperatur in flüssigem Ammoniak unter Verwendung eines Diaphragmas führte aber zum Ziel und es wurden so unter Einhaltung sonstiger geeigneter Vorsichtsmaßnahmen, wie Luft- und Feuchtigkeitsausschluß, sowohl das Tetraphenylchrom $(C_6H_5)_4Cr$ wie auch das Triphenylchrom $(C_6H_5)_3Cr$ hergestellt.²⁾ Beide waren orange- bis kupferfarbig; sie lösten sich in Pyridin monomolar, gingen aber mit Quecksilber im Gegensatz zu den Tetraäthylammoniumradikalen, die in analoger Weise präpariert werden können, keine Amalgame ein.

Gegen Sauerstoff zeigten sie sich sehr empfindlich, geradezu überraschend war aber ihr Verhalten zu Wasser und Alkohol, mit denen sie sich sofort unter quantitativer Bildung der entsprechenden Basen: $(C_6H_5)_4Cr + HOH \rightarrow (C_6H_5)_4Cr.OH$ umsetzten. Da Wasserstoffentwicklung nicht zu beobachten war, ist eine analoge Fixierung desselben wie in den Tetraphenylchromsalzen anzunehmen.

Das gesamte Verhalten des Tetra- und Triphenylchroms, insbesondere ihre prompte Reaktion mit Wasser usw. steht im ausgesprochenen Gegensatz zu den Eigenschaften ähnlich zu-

¹⁾ Ber. 62, 1156 (1920) ²⁾ Ber. 59, 862 (1926); 61, 2255 (1928).

sammengesetzter Verbindungen wie etwa des Tetraphenylbleis oder Triphenylwismuts und läßt erkennen, daß sie nicht zu den sogenannten typischen Metallalkylen gehören, sondern regelrechte Radikale sind. Nicht einmal solche Verbindungen wie das Triäthylblei, das in analoger Weise durch Elektrolyse z. B. des Triäthylbleihydroxyds gewonnen werden kann, zeigen einen derartigen Charakter. Das Tetra- und Triphenylchrom sind insofern die ersten Vertreter einer besonderen Gruppe von Organometallverbindungen.

Nach einer von A. v. Gross¹⁾ entwickelten Theorie sind solche Radikalorganometalle nur bei den Übergangsmetallen der großen Perioden zu erwarten, die an sich wenig Neigung zeigen Organoverbindungen zu bilden. Man vergleiche die Darstellung des natürlichen Systems nach Bohr-Thomsen, wo die genannten Elemente eingerahmt und die Organoderivate liefernden Metalle wieder fett bezeichnet sind (Tab. 3).

Tabelle 3

The diagram is a Bohr-Thomsen periodic table. It shows the following groups of elements from left to right:

- Group 1: H, Li, Na, K, Rb, Cs
- Group 2: He, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra
- Group 3: B, Al, Ga, In, Tl
- Group 4: C, Si, Ge, Sn, Pb
- Group 5: N, P, As, Sb, Bi
- Group 6: O, S, Se, Te, Po
- Group 7: F, Cl, Br, I, At
- Group 8: Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
- Group 9: H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne
- Group 10: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar
- Group 11: K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr
- Group 12: Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe
- Group 13: Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
- Group 14: Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr

Elements from Sc to Lu are enclosed in a rectangular box. Elements from Ca to Lu are enclosed in a larger rectangular box. Elements from Ca to Lu are also enclosed in a third, even larger rectangular box. The elements from Sc to Lu are also enclosed in a fourth, even larger rectangular box. The elements from Ca to Lu are also enclosed in a fifth, even larger rectangular box. The elements from Ca to Lu are also enclosed in a sixth, even larger rectangular box.

Das bedeutet, daß die betreffenden Erscheinungen — Mangel an Organoderivaten und Radikalcharakter der scheinbar typischen Elementalkyle — mit den Eigentümlichkeiten des Atombaus jener Metalle zusammenhängen; wesentlich erscheint

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 152, 133 (1926); Ber. 59, 2647 (1926).

hierbei, daß die Valenzelektronen verschiedenen Schalen angehören (Chrom z. B. 3. und 4. Hauptquantengruppe) und demgemäß differenten Energiestufen entsprechen.

Soweit der allgemeine Überblick über die Organochromverbindungen selbst. Die jetzt noch zu besprechende Beziehung zur Komplexchemie des Chroms betrifft die Abhängigkeit der Bildung jener Verbindungen von der Konstitution der zur Reaktion benutzten Komplexsalze. Diesbezügliche Versuche waren bisher bei keinem Metall durchführbar und erst die Auffindung der Organochromderivate bot die Gelegenheit, derartigen Zusammenhängen nachzugehen, da einerseits Chromkomplexsalze in großer Auswahl zur Verfügung standen, andererseits die Existenz der leicht erkennbaren Organoderivate erwiesen war.

Tabelle 4

A. Komplexkationen: ¹⁾	
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ -	$[\text{Cr} \begin{array}{c} \text{Py}_3 \\ \text{Br}_3 \end{array}]$ +
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -	$[\text{Cr} \begin{array}{c} \text{Py}_3 \\ \text{F}_3 \end{array}]$ -
$[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{J}_3$ -	$[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{HO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{Cl}_3 \end{array}]$ +
$[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ -	$[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{SCN}_2\text{H}_4)_3 \\ \text{Cl}_3 \end{array}]$ +
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ -	
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6](\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3)_2$ -	$\left[\text{Cr} \left(\begin{array}{c} \text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \\ \text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \end{array} \end{array} \right) \right]_3$ +
$[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_6 \\ \text{Cl} \end{array}] \text{Cl}_2$ -	
$[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{en})_2 \\ \text{Cl}_2 \end{array}] \text{Cl}$ -	$\left[\text{Cr} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{N} \end{array} \right) \right]_2$ +
$[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{OH}_2)_4 \\ \text{Cl}_2 \end{array}] \text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ +	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_3]$ -
$[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3)_6 \\ (\text{OH}_2)_6 \end{array}] (\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} +$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2)_3]$ -
	CH_3
	$\{(\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}=\text{O})_2\text{Cr}\}$ -
	CH_3
B. Komplexanionen	
$\text{K}_2[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ -	
$(\text{NH}_4)_2[\text{Cr}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ -	
$[(\text{KCl})_2 \text{CrCl}_2]$ +	
	D. Gewöhnliche Chromsalze:
C. Nichtelektrolyte:	
$[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{Cl}_3 \end{array}]$ +	CrCl_3 +
$[\text{Cr} \begin{array}{c} \text{Py}_3 \\ \text{Cl}_3 \end{array}]$ +	CrBr_3 +
	CrF_3 -
	CrCl_2 +
	$\text{Cr}(\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3)_2$ +
	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ -

¹⁾ (en) bedeutet $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, Py = Pyridin.

Unsere Untersuchungen erstreckten sich auf Komplexsalze, in denen das Chrom einmal Zentralatom des Kations, zum andern des Anions war, und schließlich auf komplexe Nichtelektrolyte, unter welchen sich auch typische Innerkomplexsalze befinden (Tab. 4). Die Fälle, wo das betreffende Komplexsalz mit Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von Polyphenylchromsalzen reagierte, sind durch ein Kreuz gekennzeichnet.¹⁾

Aus dem Vergleich folgt als offensichtliche Regel, daß die komplexen Elektrolyte im allgemeinen keine Organochromderivate bilden können, während die Nichtelektrolyte bis auf bestimmte Fälle dazu befähigt sind.

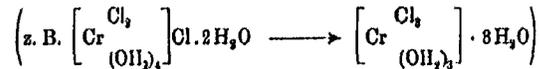
Die Erklärung hierfür ergibt sich bei Betrachtung der Nichtelektrolyte. In diesen sind sämtliche Säurereste direkt oder nicht ionogen, d. h. vorzugsweise homöopolar an das Chrom gebunden und das scheint die wesentliche Vorbedingung für den Ersatz durch Organogruppen zu sein. In einer gewissen Weise ist das auch verständlich: Die Organoreste sind eo ipso mit homöopolaren Bindungen ausgestattet und benötigen normalerweise²⁾ anscheinend die Präformierung dieses Valenzzustandes auch am Metallatom, bevor sie sich mit ihm verketten können. In den kationischen Komplexen vom Typ $[\text{CrAm}_6]\text{X}_3$ sind alle Säurereste ionogen gebunden, was nach obigem ihre völlige Passivität erklärlich macht. Erstaunlich ist es, wie inert sich auch die komplex fixierten Ammoniak- und Wassermoleküle in diesen Fällen zum Grignardreagens verhalten. Das hat wohl dieselbe Ursache wie die Reaktionslosigkeit der Komplexe vom Pentammin- $[\overset{\text{X}}{\text{CrAm}}_5]\text{X}_2$ und Tetrammintyp $[\overset{\text{X}_2}{\text{CrAm}}_4]\text{X}$, die trotz Vorhandenseins eines bzw. zweier homöopolar gebundener Säurereste keine Phenylchromverbindungen liefern: Das gesamte komplexe Ion wird durch seine Ladung geschützt. Ebenso liegt es bei den Komplexanionen, obwohl hier bis sechs Säurereste gleichzeitig direkt

¹⁾ Z. Teil noch unveröffentlicht.

²⁾ Bis auf die von mir untersuchten Fälle der Alkalimetallalkyle, a. a. O.

gebunden sein können. Die Aufladung vereitelt den Zugriff des Grignardreagens.

Die Ausnahmen erklären sich wahrscheinlich so, daß entweder Umlagerungen in Nichtelektrolyte erfolgen



bzw. keine eigentlichen Komplexe vorliegen ($2\text{KCl} \cdot \text{CrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oder im Fall von nichtelektrolytischer Struktur dadurch, daß die Bildung von Phenylchromderivaten durch Vorliegen zu hoher Atomaffinität bzw. durch Folgereaktionen verhindert bzw. verschleiert wird.

Sehr interessant sind die Verhältnisse bei den Innerkomplexsalzen, die der Theorie nach durchweg Organochromverbindungen liefern sollten. Chromazetylazetonat tut das so prompt und leicht wie keine andere Chromverbindung, Chromglycin und -alanin dagegen gar nicht. Es offenbart sich in Übereinstimmung mit dem sonstigen Verhalten (Unlöslichkeit in indifferenten Medien, schwere Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit), daß die letzteren gar keine eigentlichen Innerkomplexsalze sind, sondern nach allem eine offene Struktur haben: " $\text{Cr}(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_3$ " und dementsprechend eine Art Ionengitter bilden müssen, indem die Säurereste des einen Komplexes durch Chromionen der Nachbarkomplexe neutralisiert werden.¹⁾

Ähnlich passiv verhalten sich auch die Komplexe aus aromatischen o-Oxyketonen wie o-Oxyacetophenon, 1-Oxyanthrachinon und Alizarin — also auch typische Farblacke —, denn diese alle liefern mit Phenylmagnesiumbromid keine Phenylchromverbindungen.

Überträgt man diese Resultate schließlich auf die gewöhnlichen Chromsalze, so ergibt sich, daß die reaktionsfähigen wie Chrom(3)chlorid, Chrom(3)bromid, Chrom(2)chlorid usw. auch homöopolar konstituiert sein müssen, während dem inerten Chrom(3)fluorid und Chrom(3)sulfat heteropolarer Bau zuzuschreiben ist. Ähnliche Verhältnisse fanden sich dann auch beim Blei, wo das Chlorid reagiert, das Fluorid aber keine Umsetzungen mit Grignardreagens eingeht.

¹⁾ Vgl. hierzu die Theorie der Betaine von P. Pfeiffer, Ber. 55, 1762 (1922).

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen
Hochschule München

Zur Kenntnis der aromatischen Diazoverbindungen

(III. Mitteilung)

Von **Hans Th. Bucherer** und **Alfred Fröhlich**

(Eingegangen am 1. Oktober 1931)

Allgemeiner Teil

A. Untersuchungen über die Umwandlungsprodukte
der Diazooxyverbindung aus diazotiertem
p-Nitranilin und 2,1-Naphtholsulfonsäure
(leichtlösliches Gelb I und schwerlösliches Gelb II)¹⁾

Bucherer und Tama fanden²⁾, daß, je nachdem ob 2,1-Naphtholsulfonsäure und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in stark saurer, schwach saurer, neutraler, schwach alkalischer oder stark alkalischer Lösung vereinigt werden, verschiedene Produkte entstehen, von denen nur das Pararot und das p-Nitrobenzol-Diazoniumnaphtholsulfonat, ein Isomeres des Diazooxykörpers, bisher bekannt waren.

Wird dieses Diazoniumsalz in sodaalkalische R-Salzlösung eingegossen, so tritt sofort eine Kupplung zum roten R-Salz-Azofarbstoff ein. Dabei reagiert also das Diazoniumsulfonat genau so, wie z. B. das gewöhnliche Diazoniumchlorid.

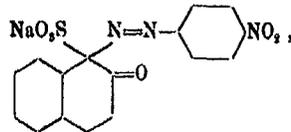
Nebenher entsteht etwas von der Diazooxyverbindung. Mit Natriumbicarbonat geht das Diazoniumsulfonat in eine echte Diazooxyverbindung vom Typus $R.O.N_2.R'$ über. Wird diese bicarbonatische Lösung der Diazooxyverbindung in sodaalkalische R-Salzlösung eingetragen, so treten zwei Reaktionen

¹⁾ Vgl. Bucherer u. Tama, dies. Journ. [2] 127, 53 ff. (1930).

²⁾ A. a. O.

nebeneinander ein: Ein Teil der Diazooxyverbindung kuppelt mit dem R-Salz zum roten Azofarbstoff, der andere Teil wird durch die Soda allmählich in das Natriumsalz der 1,2-Naphtholsulfonsäure und p-Nitrobenzol-Antidiazotat gespalten. Wird dieses Reaktionsgemisch sofort auf Fließpapier gegossen, so zeigt der Aufguß einen deutlichen roten Kern (von aus-
 geschiedenem Azofarbstoff) mit einem schwach rosa gefärbten Auslauf. Die Farbe des Auslaufes nimmt zu und nähert sich allmählich dem kräftigen Rot des Kerns. Wird der Auslauf mit Salzsäure überstrichen, so schlägt er sofort stark nach Rot um (Pararot). Der Auslauf enthält also anfänglich auch noch von der langsam kuppelnden Diazooxyverbindung.

Dieser Diazooxyverbindung sprechen Rowe und Mitarbeiter¹⁾ folgende Formel:



also sozusagen die „Ketoform“ der Buchererschen Formel $R.O.N_2.R'$ zu. Die eben angeführten Kupplungsreaktionen sprechen aber wohl gegen die Auffassung von Rowe und für die von Bucherer vorgeschlagene Formulierung.

Wird die bicarbonatische Lösung des Diazooxykörpers in überschüssige Natronlauge eingetragen, so entsteht eine tief violette Färbung, die beim Stehen mit starkem Alkali innerhalb weniger Minuten (schwächeres Alkali erfordert längere Zeit) über eine braunrote Mischfarbe in Gelb übergeht (Gelb I). Aber auch schon durch Soda wird die Diazooxyverbindung allmählich in Gelb I übergeführt.²⁾ Andererseits stellt sich zwischen der Diazooxyverbindung und der 2,1-Säure + Antidiazotat in sodaalkalischer Lösung ein chemisches Gleichgewicht ein: Diazooxyverbindung \rightleftharpoons 2,1-Säure + Antidiazotat. Bucherer und Möhlau²⁾ haben nun versucht, die Diazooxyverbindung im Sinne jener Gleichung aus 2,1-Naphtholsulfonsäure und Antidiazotat zu gewinnen. Dabei wird aber, wie

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 45, 691 (1926).

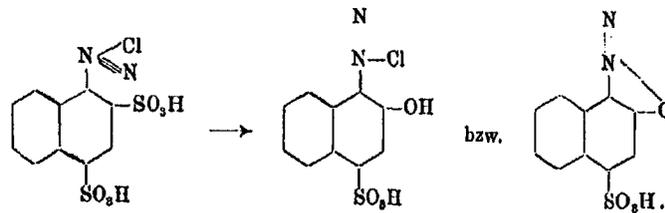
²⁾ Dies. Journ. [2] 131, 251 (1931).

oben bemerkt, die jeweils gebildete Diazooxyverbindung durch die Soda langsam in Gelb I übergeführt. Sie ließen 2,1-Naphtholsulfonsäure + Antidiazotat in verschiedenen Medien und bei verschiedenen Temperaturen aufeinander einwirken. Diese Versuche wurden von uns fortgesetzt, und wir konnten dabei feststellen, daß die besten Ausbeuten an Gelb I beim Arbeiten in bicarbonatischem Medium und bei Zimmertemperatur zu erzielen waren; es bildeten sich unter diesen Bedingungen am wenigsten harzige Nebenprodukte und Pararot. Da jedoch das dem Antidiazotat entstammende NaOH im bicarbonatischen Medium zur Entstehung von schädlicher Soda Veranlassung gibt, so stellten wir einen weiteren Versuch derart an, daß wir zwar Antidiazotat und 2,1-Säure in bicarbonatischer Lösung vereinigten, aber obendrein während der ganzen Dauer des Versuchs Kohlensäure einleiteten, um die Entstehung von Soda durch das freiwerdende NaOH des Antidiazotats zu verhindern. Parallel mit diesem Versuch setzten wir noch einen zweiten an, indem wir Antidiazotat und 2,1-Säure (Na-Salz) in wäßriger Lösung ohne jeden Zusatz von Bicarbonat zusammengeben und ebenfalls Kohlensäure einleiteten. In beiden Fällen bildete sich ausschließlich Pararot, wobei die Reaktion in 12 Tagen beendet war. Die Diazooxyverbindung konnte in beiden Fällen während des Reaktionsverlaufes nachgewiesen werden. Einen genaueren Einblick in diesen etwas verwickelten Reaktionsmechanismus gewährten uns die auf S. 93 ff. beschriebenen Versuche, die zunächst die Entstehung der Diazooxyverbindung verständlich machen. Aus diesen Versuchen geht unter anderem hervor, daß die Kohlensäure das p-Nitrobenzoldiazotat zur Synform isomerisiert. Diese reagiert nun mit der 2,1-Säure unter Bildung der Diazooxyverbindung, die sich ihrerseits im kohlensauren Medium in Pararot umwandelt. Es geht also aus diesen letzten Versuchen hervor, daß eine bestimmte Sodaalkalität erforderlich ist, um die Reaktion über den Diazooxykörper und die noch unbekannt, äußerst unbeständige, mit Alkalien nach Violett umschlagende Zwischenstufe schließlich zum Gelb I zu lenken und die Entstehung von Pararot zu verhindern.

Bei der Umwandlung der Diazooxyverbindung in das Gelb I (durch Alkalien) stellt letzteres den ersten faßbaren und

analysenrein zu erhaltenden Körper dar. Bereits Bucherer und Tama¹⁾ haben festgestellt, daß dieser Körper durch verdünnte Salzsäure in das Gelb II übergeführt wird. Wir konnten denselben Übergang auch durch verdünnte NaOH bewirken. Diese Umwandlung vollzieht sich aber besser in saurem Medium, und zwar geht sie unter Abspaltung von Schwefeldioxyd vor sich. Die Tendenz des Gelb I, Schwefeldioxyd in ätzalkalischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur abzuspalten, geht soweit, daß eine völlige Verhinderung dieser Reaktion bei der Darstellung des Gelb I aus der Diazooxyverbindung nicht erzielt werden konnte. Sowohl aus der alkalischen als auch aus der alkoholischen Mutterlauge vom Umkrystallisieren des Gelb I ließ sich mit Mineralsäuren oder mit Essigsäure ein gelbes, harziges Produkt fällen, das sich bei der näheren Untersuchung als unreines Gelb II erwies.

Die leichte Abspaltbarkeit der Sulfogruppe in 1-Stellung in Form von Schwefeldioxyd erinnert an die bekannte Reaktion, wonach es gelingt, einen Ersatz der Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe herbeizuführen bei der orthoständigen Sulfogruppe der diazotierten 1,2,4-Naphthylaminsulfonsäure:



Bei der 2,1-Naphtholsulfonsäure selbst tritt durch Erhitzen mit Mineralsäuren eine Abspaltung der Sulfogruppe in Form von Schwefelsäure ein.²⁾ Eine solche Abspaltung erfolgt aber unter bestimmten Bedingungen sehr leicht, ja sogar unter Umständen augenblicklich und bei gewöhnlicher Temperatur. Auf ihr gründet sich z. B. die Pararotbildung durch Kupplung einer sodaalkalischen, besser bicarbonatischen Lösung der 2,1-Säure mit Diazoniumchloridlösung

¹⁾ A. a. O., S. 73 ff.

²⁾ Vgl. Bucherer u. Möhlau, a. a. O., S. 245.

und darauffolgendes Ansäuern der Diazooxyverbindung mit Salzsäure.

Das Gelb II, mit dessen Untersuchung wir uns eingehender beschäftigten, läßt sich benzoylieren, verestern und, ohne sonstige Veränderung, an der Nitrogruppe reduzieren. Insbesondere dieses Verhalten gegen Reduktionsmittel liefert einen Beweis dafür, daß im Gelb II kein normal konfigurierter Azofarbstoff vorliegen kann; denn ein solcher müßte bei der Reduktion auch an der Azogruppe angreifbar sein und in seine Komponenten zerfallen. Anscheinend wird aber dabei lediglich die Nitrogruppe angegriffen, wie aus der Elementaranalyse hervorgeht.¹⁾

Zur Aufspaltung des Moleküls bedienten wir uns verschiedener Reagenzien, und zwar verwendeten wir zu diesem Zweck das Gelb II, da das Gelb I bei der Säure- und Alkaliabspaltung ohnehin in das Gelb II übergeht. Das Gelb II wurde, sowohl als solches als auch nach der Reduktion, der Aufspaltung unterworfen. Als erstes Spaltmittel versuchten wir 10 Prozent Salzsäure und ließen diese im Einschmelzrohr bei 150° einwirken. Elementaranalyse und Reaktionen ergaben, daß diese Operation eine Decarboxylierung bewirkte, für die vor allem die Unlöslichkeit des Körpers in Soda spricht; auch in Wasser ist er unlöslich. Seine Unlöslichkeit in NaOH-Lauge deutet darauf hin, daß auch keine phenolische Hydroxylgruppe mehr vorhanden ist. Durch Reduktion läßt er sich in denselben Spaltkörper überführen, der auch aus reduziertem Gelb II und Salzsäure erhalten wird.

Um eine tiefergreifende Aufspaltung des Moleküls herbeizuführen, wurde mit verdünnter Natronlauge im Rohr auf 150° erhitzt. Bei diesem Versuch trat aber eine derart weitgehende Zertrümmerung des Moleküls ein, daß sich die einzelnen Spaltstücke, die in ihrer Gesamtheit als Schmiere vorlagen, nicht mehr alle isolieren oder erkennen ließen. Vor allem blieb es nach dieser Reaktion unklar, was mit dem ursprünglichen Naphthalinkern geschehen war.

Wir versuchten nun, den Körper mit konzentrierter Kalilauge am absteigenden Kühler aufzuspalten. Unter diesen Be-

¹⁾ Nach der Angabe von Rowe u. Mitarbeitern wird außer der Nitrogruppe noch eine Doppelbindung im Phthalazinkern reduziert.

dingungen nahm die Reaktion einen erfreulicheren Verlauf und lieferte folgende bemerkenswerte Ergebnisse. Der ursprüngliche Naphthalinkern wurde glatt zu Phthalsäure oxydiert; dabei wurde die Oxydationswirkung des Ätzkalis anscheinend durch die der Nitrogruppe, die ihrerseits dabei reduziert wurde, unterstützt. Nicht unerwähnt möge die Beobachtung bleiben, daß die erste Reduktionsstufe des Nitrobenzols, das Azobenzol, erst dann auftritt, wenn die Kalilauge ihre höchste Konzentration erreicht hat.

Auffallenderweise entweicht bei dieser Operation eines der drei Stickstoffatome als freier Stickstoff. Wie der nachfolgende Versuch zeigt, kann dies nur das Stickstoffatom der Azogruppe, und zwar das am Benzolkern sitzende sein.

Es wurde auch das reduzierte Gelb II, wie vorher das Nitro-Gelb II, der Spaltung mit Kali am Rückflußkühler unterworfen. Auffallenderweise konnte diesmal eine Aufspaltung des Moleküls erst bei Anwendung von 80 Prozent Kalilauge herbeigeführt werden. Es besitzt also das reduzierte Gelb II eine bedeutend größere Widerstandsfähigkeit gegen Laugen als das Nitro-Gelb II. Die im Kolben zurückbleibende Schmelze zeigte den Geruch nach Ammoniak und schäumte beim Ansäuern infolge Kohlensäuregehaltes sehr stark auf (vermutlich stammt die Kohlensäure aus der Carboxylgruppe des reduzierten Gelb II). Wie bei der analogen Spaltung des Nitro-Gelb II konnte auch in diesem Falle aus der Schmelze Phthalsäure isoliert werden. In der Vorlage krystallisierte aus dem Destillat p-Phenylendiamin aus. Dagegen wurde Stickstoff als solcher nicht in Freiheit gesetzt.

In beiden Fällen, sowohl bei Anwendung von Nitro-Gelb II als auch von reduziertem Gelb II, wird in der Alkalischmelze Ammoniak abgespalten. Es ist anzunehmen, daß in beiden Fällen dasselbe Stickstoffatom in Ammoniak übergeführt wird, und zwar das äußere Stickstoffatom der ursprünglichen Diazoverbindung, während das am Benzolkern sitzende Stickstoffatom im ersteren Falle als solches aus dem Gelb II entweicht, im letzteren Falle bei der Bildung von p-Phenylendiamin am Kern verbleibt.

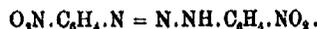
Diese vorläufigen Ergebnisse gestatten jedoch nicht, sich mit Bestimmtheit für eines der von den englischen Forschern

auf Grund ihrer sehr interessanten und schönen Untersuchungen aufgestellten Reaktionsschemata oder für eine andere Formulierung zu entscheiden.

**B. Verhalten der Syn- und Antidiazoverbindungen
in verschiedenen Medien
bei Ausschluß kongosaurer Reaktion**

Die auf Seite 73 erwähnte Möglichkeit, aus Nitrosamin und 2,1-Naphtholsulfonsäure im bicarbonatischen Medium die Diazoxyverbindung herzustellen, nötigte zur Untersuchung der Frage, wie sich das Nitrosamin selbst gegen Natriumbicarbonat bzw. Natriumbicarbonat + Kohlensäure verhält, da aus dem auf S. 74 erwähnten Versuch hervorgeht, daß Kohlensäure den Reaktionsverlauf in überraschender Weise beeinflußt.

Unsere Untersuchungen über das Verhalten der Diazoniumverbindungen in schwachsaurem Medium führten zu dem Ergebnis, daß unter gewissen Bedingungen der Reaktionsverlauf sich in eigenartigen, bisher nicht bekannten Bahnen bewegt. In schwachsauren Medien, wie Kohlensäure oder Borsäure, im beschränkten Maße auch salpetrige Säure¹⁾ oder sehr stark verdünnte Essigsäure oder sehr stark verdünnte Oxalsäure, zeigen die Diazoniumverbindungen der Nitraniline eine auffallende Unbeständigkeit. Bei der Einwirkung von Kohlensäure oder Natriumbicarbonat oder Kohlensäure + Natriumbicarbonat auf die wäßrige Lösung des Antidiazotats aus p-Nitranilin entsteht neben abgespaltener salpetriger Säure eine reichliche Menge der Diazoaminoverbindung

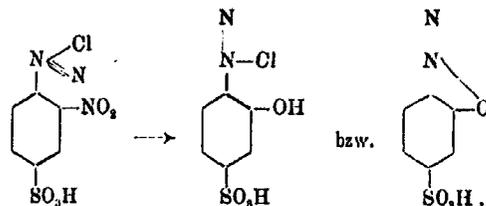


Gleichzeitig findet eine Isomerisierung des Antidiazotats zur Synform statt. Die Synform ist aber im weiteren Reaktionsverlauf nicht mehr nachweisbar, da die Kupplungsfähigkeit des Reaktionsproduktes gegenüber bicarbonatischer R-Salzlösung scheinbar verschwunden ist. Von dem ausgeschiedenen Diazoaminokörper (vgl. oben) wurde filtriert und ein Teil des Filtrates in bicarbonatische R-Salzlösung gegossen; aber erst beim Erwärmen trat allmählich Kupplung zu einem violetten Farbstoff ein, der auch nach dem Abkühlen mit

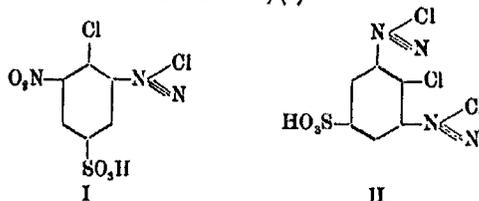
¹⁾ Vgl. Experimenteller Teil, S. 104.

dieser Farbe in Lösung blieb. Würde diese Farbstoffbildung von noch vorhandenem Antidiazotat herrühren, wie ursprünglich angenommen wurde, so müßte der Farbstoff beim Abkühlen mit roter Farbe wieder ausfallen. Da dies aber nicht der Fall ist, so hatte sich offenbar ein anderer Farbstoff aus einer neuen Diazokomponente gebildet. Wie die nähere Untersuchung ergab, war dies die Diazoverbindung des p-Aminophenols.

Daß negative Gruppen (Cl, SO₃H) in o-Stellung zur Diazogruppe unter bestimmten Umständen durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden, ist bekannt, und die Technik hat von dieser Möglichkeit behufs Erzeugung sogenannter Ortho-Oxy-Azofarbstoffe in weitgehendem Maße Gebrauch gemacht. Was den Ersatz der zur Diazogruppe ortho- oder para-ständigen Nitrogruppe betrifft, so ist in der Literatur der Fall der diazotierten Ortho-nitranilin-p-sulfonsäure bekannt:



Letztere Reaktion geht nur in schwachsaurem Medium vor sich, im Gegensatz zu einer anderen in der Literatur beschriebenen Reaktion, gemäß der aus der Diazoverbindung der 2-Chlor-3-nitranilin-5-sulfonsäure¹⁾ (I)



oder der Tetrazoverbindung der o,o-Diamino-chlorbeuzol-p-sulfonsäure²⁾ (II), das Chloratom in sodaalkalischem Medium durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird.

¹⁾ Frdl., Teerfarb. VI, 896, Pt.-Nr. 139 827.

²⁾ Frdl., Teerfarb. VI, 894, Pt.-Nr. 138 288.

Die Lockerung der Bindung der Nitrogruppe am Phenylkern wird in dem ersterwähnten Fall durch die o-ständige Diazogruppe verursacht. Sitzt die Diazogruppe in m-Stellung zur Nitrogruppe, so wird dadurch keine Lockerung der Nitrogruppe am Phenylkern herbeigeführt. Bei Anwendung der Anti- oder Synverbindung aus p-Nitranilin werden gemäß dem obenerwähnten Verfahren etwa 20% davon in die Diazoverbindung des p-Aminophenols umgewandelt; bei Anwendung der Anti- oder Syndiazoverbindung aus Ortho-Nitranilin erhielten wir unter analogen Bedingungen eine Ausbeute an o-Oxydiazoverbindung von etwa 50%. Die Reaktionsdauer beträgt, da bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wird, im ersteren Falle 2 Stunden, im letzteren Falle 5–6 Stunden. Daß in einem Falle nur 20%, im anderen dagegen 50% der Nitrodiazoverbindung in die Oxydiazoverbindung übergehen, hat wohl darin seinen Grund, daß sich aus der p-Nitrodiazoverbindung viel schneller, infolge hydrolytischer Dissoziation, HNO_2 + p-Nitranilin und weiterhin Diazoaminokörper bildet¹⁾ als aus der isomeren o-Nitroverbindung, wodurch rasch ein großer Teil des p-Nitrodiazobenzols der Reaktion, die den Ersatz der Nitrogruppe durch die OH-Gruppe herbeiführt, entzogen wird. Beim o-Nitrodiazobenzol verläuft die Bildung des Diazoaminokörpers viel langsamer, wodurch das o-Nitrodiazobenzol länger der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt ist. In beiden Fällen hat die Reaktion erst dann ihr Ende erreicht, wenn keine Synverbindung des Nitranilins mehr in der Reaktionsflüssigkeit nachzuweisen ist. Solange diese vorhanden ist, bildet sich fortgesetzt sowohl die Diazoverbindung des entsprechenden Aminophenols als auch Diazoaminokörper. Von der Art der als Reaktionsmedium angewandten schwachen Säure sowie von den Temperatur- und Druckverhältnissen²⁾ ist nur die Zeitdauer der Reaktion, nicht aber die Endausbeute abhängig.

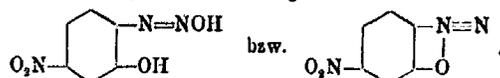
Auffallend ist, daß ein zweiter, außer der Nitrogruppe am Phenylkern haftender, zur Nitrogruppe m-ständiger, negativer Substituent (SO_3H , NO_2) den Austausch der Nitrogruppe gegen

¹⁾ Vgl. auch Bucherer u. Wolff, Ber. 42, 881 ff. (1909).

²⁾ Vgl. Experimenteller Teil, S. 93 ff.

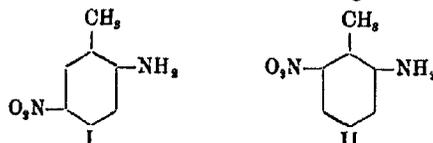
die Hydroxylgruppe sehr wesentlich begünstigt. Während von der Diazoniumverbindung aus *o*-Nitroanilin nach 5—6stündiger Reaktionsdauer nur etwa 50 Proz. in die Diazoniumverbindung des *o*-Aminophenols umgewandelt sind, ist der Austausch der Nitrogruppe durch die OH-Gruppe bei der Diazoverbindung aus *o*-Nitranilin-*p*-sulfonsäure schon 15 Minuten nach dem Eingießen der salzsauren Diazolösung in überschüssige Bicarbonatlösung oder Acetatlösung beendet. Wie festgestellt wurde, erfolgt diese Umsetzung quantitativ.

Ferner ließ sich zeigen, daß, wenn die salzsaure Diazolösung des 2,4-Dinitranilins auf überschüssiges Bicarbonat gegossen wird, schon nach 15 Minuten langem Einwirken des Bicarbonats keine Diazoverbindung des 2,4-Dinitranilins mehr nachzuweisen ist, sondern sich ausschließlich die Diazoverbindung eines Nitroaminophenols gebildet hat. Da der aus der neuen Diazokomponente und R-Salz hergestellte Farbstoff nachchromierbar ist, dürfte der neuen Diazokomponente die Konstitution eines 1,4,2-Diazonitrophenols zukommen:



Aus diesen Beobachtungen ergibt sich für *o*- und *p*-Nitrodiazoverbindungen eine zunehmende Lockerung der Nitrogruppe durch den Eintritt einer weiteren negativen Gruppe (SO_3H , NO_2) auch dann, wenn diese Substituenten in *m*-Stellung zu der gelockerten Nitrogruppe sitzen.

Als Beispiele für die eigenartige Wirkung einer Methylgruppe seien folgende zwei Versuche angeführt: Die salz-



sauren Lösungen des diazotierten 1-Methyl-2-amino-5-nitrobenzols (I) und 1-Methyl-2-amino-6-nitrobenzols (II) wurden in überschüssiges Bicarbonat eingetragen. Im ersteren Falle war nach 30stündiger Einwirkung des Natriumbicarbonates die ursprüngliche Diazoverbindung aus der Reaktionsflüssigkeit verschwunden, und es hatte sich lediglich etwas von der Diazo-

verbindung des 1-Methyl-2-amino-5-oxybenzols gebildet. Im zweiten Falle war nach 30 stündiger Einwirkung des Bicarbonates überhaupt jede kupplungsfähige Verbindung aus dem Reaktionsgemisch verschwunden. Die Reaktionsdauer beträgt unter denselben Bedingungen bei der Diazoverbindung aus p-Nitranilin nur 2 Stunden; sie wird also durch eine zur Nitrogruppe in m-Stellung eintretende Methylgruppe um das 15 fache verlängert (Indazolbildung?).

Es schien nun von Interesse die Frage zu prüfen: Wie verhält sich die diazotierte o-Nitranilin-p-sulfonsäure beim Kuppeln mit R-Salz in bicarbonatischem Medium? Es schien nicht unmöglich, daß in diesem Falle zwei Farbstoffe entstehen, indem ein Teil der Nitrodiazoniumverbindung sofort mit dem R-Salz in normaler Weise kuppelt, während der andere Teil vor der Kupplung eine Nitrogruppe gegen die OH-Gruppe austauscht. Es zeigte sich aber, daß bei dieser Diazoverbindung die Kupplung viel schneller verläuft als der Ersatz der Nitrogruppe durch die OH-Gruppe, so daß im Kupplungsprodukt kein sogenannter o-Oxyazofarbstoff festgestellt werden konnte. Immerhin dürfte bei der Kombination mit langsam kuppelnden Phenolen oder Aminen in bicarbonatischem oder acetatischem Medium mit der Möglichkeit, daß das Kupplungsprodukt neben dem Nitro- auch den entsprechenden Oxy-Azofarbstoff enthalten könnte, zu rechnen sein.

C. Untersuchungen über die Gesetzmäßigkeit bei der Azokupplung mit Antidiazotat

Nach unseren Untersuchungen über das Verhalten des p-Nitrobenzol-antidiazotats gegen Kohlensäure erschien es nicht ausgeschlossen, daß die von Bucherer und Möhlau¹⁾ mittels dieses Antidiazotats erhaltenen und als p-Oxyazofarbstoffe der J- und γ -Säure bezeichneten „Isomeren“ als Diazokomponenten nicht p-Nitranilin, sondern p-Aminophenol enthalten. Um über die Natur der Diazokomponente dieser „p-Oxyazofarbstoffe“ sicheren Aufschluß zu erhalten, spalteten wir die Farbstoffe reduzierend auf. Dabei entstand aber nicht p-Aminophenol,

¹⁾ A. a. O., S. 253.

sondern p-Phenylendiamin, so daß an der Natur der Diazokomponente (p-Nitranilin) kein Zweifel mehr bestehen kann.

Die Feststellungen von Bucherer und Möhlau über die isomeren o- und p-Oxyazofarbstoffe legten es nahe, auch diejenigen 1,3-Naphtholsulfonsäureabkömmlinge, die außer der OH-Gruppe keine weitere auxochrome Gruppe enthalten und die nach den bisherigen Erfahrungen bei der Kupplung mit den gewöhnlichen Diazoniumverbindungen ausschließlich o-Oxyazofarbstoffe liefern, auf ihr Verhalten gegen Antidiazotat zu untersuchen. Dabei zeigte sich, daß aus der 1,3,6- und 1,3,8-Naphtholdisulfonsäure mit beiden Formen der Diazolösung (Syn- und Antiverbindung) in bicarbonatischem Medium zwei isomere Farbstoffe entstehen, ein o- und ein p-Oxyazofarbstoff; allerdings entstand vom letzteren viel weniger als vom ersteren.

Schließlich versuchten wir, den abgeschiedenen o-Oxy-Monoazofarbstoff der K-Säure (vgl. S. 108) mit Antidiazotat zum Disazofarbstoff zu koppeln, entgegen der bekannten Regel, daß ein Oxyazofarbstoff der K-Säure mit Hilfe gewöhnlicher Diazoverbindungen nicht mehr auf der Aminoseite zum Disazofarbstoff gekuppelt werden kann.

Nach den bisherigen Erfahrungen beim Kuppeln mit Antidiazotat, das selbst in schwach sodaalkalischem Medium mit Naphthylaminsulfonsäuren zu reagieren vermag¹⁾, war es nicht ausgeschlossen, daß sich auch hierbei eine Abweichung von der Regel zeigen würde. Es gelang aber nicht, von dem Mono-oxyazofarbstoff mittels des Nitrosamins zum Disazofarbstoff der K-Säure zu gelangen. Auffällig ist noch, daß die K-Säure, im Gegensatz zu der J- und γ -Säure, mit dem Antidiazotat nur einen und zwar den normalen o-Oxyazofarbstoff liefert.

Experimenteller Teil

A. Untersuchungen am leichtlöslichen Gelb I und am schwerlöslichen Gelb II

1. Herstellung des Gelb I

Das bekannte Diazoniumnaphtholsulfonat wird in einer Reibschale mit möglichst wenig Wasser zu einem dicken Brei ver-

¹⁾ Vgl. Bucherer u. Möhlau, a. a. O., S. 217.

rieben und unter Turbinieren und Eiskühlung in 250 ccm (auf je 1 Mol diazotiertes p-Nitranilin berechnet) einer 30 prozent. Kalilauge langsam eingetragen. Nun wird von dem allenfalls in geringen Mengen entstehenden Pararot¹⁾ filtriert und durch Auflösen von festem Kaliumhydroxyd bei gleichzeitiger Eiskühlung das Gelb I gefällt. Nach dem alsbaldigen Absaugen wird es zuerst mit 40—50 prozent. Kalilauge und dann mit Alkohol gewaschen. Aus Methylalkohol krystallisiert es in Nadeln; Schmp. 295°; Ausbeute 50—60% der Theorie.

Um an Ätzkali zu sparen, kann man die Lösung des Gelb I unter Zusatz von Ammoniumacetat (behufs Beseitigung des freien Alkalis) auf ein kleines Volumen eindampfen und dann erst die Fällung mit Ätzkali vornehmen.

Aus der Mutterlauge und aus dem Methylalkohol (vom Umkrystallisieren des Gelb I) kann durch Ansäuern mit Salzsäure oder Essigsäure ein harziges Produkt gefällt werden, das reichliche Mengen an Gelb II enthält.

2. Herstellung des Gelb II²⁾

10 g des völlig getrockneten Gelb I werden mit 30 ccm 10 prozent. Salzsäure 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Gelb II krystallisiert beim Erkalten, soweit es in Lösung gegangen war, aus; der Rest kann durch Aussalzen mit Kochsalz gewonnen werden. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Schmp. 239°³⁾; Ausbeute 90—95% der Theorie. Über den Reaktionsmechanismus vgl. S. 73.

3. Veresterung der Carboxylgruppe

5 g Gelb II werden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, darauf wird unter Eiskühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Der Ester fällt in gelben glänzenden Blättchen aus; Schmp. 179°; Ausbeute 3,5 g. Durch Verdünnen des Alkohols mit Wasser kann eine weitere Menge des Esters gewonnen werden. Er ist in Säuren und Wasser fast unlöslich, in Natronlauge mit roter Farbe löslich.

¹⁾ Einige von uns angebrachte experimentelle Verbesserungen zielten mit Erfolg auf eine Verhinderung der Pararothbildung ab.

²⁾ Bucherer u. Tama, a. a. O., S. 73f.

³⁾ Die frühere Angabe des Schmp. 310—315° von Bucherer und Tama beruht auf einem Versehen.

4. Benzoylierung des Gelb II

5 g Gelb II werden in 10 ccm 20 prozent. Kalilauge gelöst und mit etwas mehr als der theoretisch notwendigen Menge Benzoylchlorid in einem Tropftrichter geschüttelt. Nach beendeter Reaktion gießt man die Lösung in verdünnte Salzsäure und filtriert ab; Schmp. (aus Alkohol) 129°.

Eigenschaften: Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Soda. Schwer löslich in Säuren, Wasser, Benzol und Ligroin. Die Elementaranalyse ergab, daß nur eine Benzoylgruppe vom Gelb II aufgenommen wurde.

Berechnet für das Eintreten einer Benzoylgruppe: $C_{13}H_{17}O_3N_3$

C	61,04	H	3,94	N	9,78	O	22,24
Gef. „	64,08	„	3,80	„	9,62	„	22,50

5. Reduktion der Nitrogruppe des Gelb I

5 g Gelb I vom Schmp. 295° werden in 25 ccm konz. Ammoniak gelöst, alsdann wird Natriumhydrosulfit im Überschuß hinzugegeben und 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach beendeter Reaktion hinterbleibt eine hellgelb gefärbte Lösung, die nach dem Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz einen rotstichig blauen Farbstoff liefert. Der Farbstoff schlägt mit Natronlauge nach Gelb um. Durch Kochen mit 10 prozent. Salzsäure geht er in einen roten Farbstoff über, der sich mit Natronlauge wenig verändert (vgl. den Farbstoff aus reduziertem Gelb II auf S. 86).

6. Reduktion der Nitrogruppe des Gelb II

5 g Gelb II vom Schmp. 239° werden in 15 ccm 25 prozent. Natronlauge gelöst, mit Natriumhydrosulfit im Überschuß versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es empfiehlt sich, die Alkalität der Lösung mit Phenolphthaleinpapier öfters und bis zum Schluß nachzuprüfen. Nach dem Filtrieren wird mit Eisessig neutralisiert; es fallen, bei nicht genügender Reinheit des angewandten Gelb II, Spuren von gelben Flocken aus, von denen sofort abzusaugen ist. Das reduzierte Gelb II fällt, besonders beim Reiben mit dem Glasstab an den Gefäßwänden, in weißer, krystalliner Form aus. Nach 12 stündigem Stehen wird abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen; Schmp. 231°

(unscharf); Ausbeute bei vollständiger Reinheit des angewandten Gelb II fast quantitativ. Die Elementaranalyse:

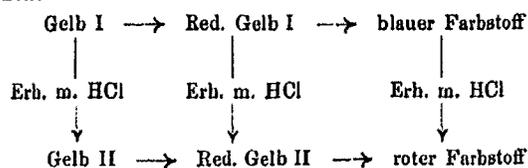
$C_{16}H_{13}N_3O_2$	Ber. C 64,64	H 5,05	O 16,17	N 14,14
	Gef. „ 64,81	„ 5,11	„ 15,88	„ 14,20

ergab einwandfrei, daß bei dieser Reduktion nur die zwei Sauerstoffe der Nitrogruppe durch Wasserstoff ersetzt wurden.

Eigenschaften: Unlöslich in Wasser, Benzol, Äther und Chloroform; schwer löslich in Alkohol und Aceton; leicht löslich, entsprechend seinem amphoterem Charakter, in anorganischen Säuren und Basen und in organischen Basen.

Mit R-Salz kuppelt das reduzierte Gelb II zu einem, gegen Säuren und Alkalien ziemlich beständigen roten Farbstoff. Dieser ist identisch mit dem roten Farbstoff, der durch Sauerkochen des aus reduziertem Gelb I und R-Salz erhaltenen Farbstoffes gewonnen wurde (vgl. S. 85).

Wird die Lösung vom reduzierten Gelb I mit Salzsäure gekocht, so entsteht eine Lösung von reduziertem Gelb II, das daraus durch Abstumpfen der Salzsäure mit Acetat gewonnen werden kann. Es sind demnach folgende Beziehungen zu verzeichnen:



7. Verschließen des reduzierten Gelb II mit Toluolsulfochlorid

1 g reduziertes Gelb II wurde in 5 ccm 10prozent. Soda-lösung gelöst und mit etwas mehr als der theoretisch erforderlichen Menge Toluolsulfochlorid so lange gekocht, bis der Geruch nach letzterem verschwunden war und sich in der Reaktionsflüssigkeit keine diazotierbare Substanz mehr nachweisen ließ. Nach dem Abkühlen wurde mit Natronlauge so lange versetzt, bis der größte Teil der ausgeschiedenen Flocken in Lösung gegangen war. Dann wurde filtriert und aus dem Filtrat das „verschlossene“ Gelb II mit Salzsäure als reinweißer kristalliner Niederschlag gefällt. Schmp. 261°.

8. Spaltungsversuch an Gelb II mit 10prozent. Salzsäure im Bombenrohr

10 g Gelb II wurden in 100 ccm 10prozent. Salzsäure suspendiert und 12 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt. Wir erhielten eine braunefärbte Lösung, in der bis 2 cm lange dunkelgefärbte Nadeln schwammen. Diese Nadeln wurden abgesaugt und mehrmals aus einem mit einem Tropfen Pyridin versetzten Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. An Stelle des Pyridins kann mit demselben Erfolge auch Anilin verwendet werden. Zum Schlusse wurden die nun weißen Nadeln noch aus Eisessig umkrystallisiert; Schmp. 229°. Sie sind sowohl in Wasser als auch in Säuren und Alkalien, in Äther und Benzol unlöslich, nur sehr schwer löslich in Alkohol, leicht dagegen in Pyridin, Anilin und heißem Eisessig. In konz. Schwefelsäure sind sie leicht löslich und fallen beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

$$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6 - \text{CO}_2 = \text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$$

Ber. C	63,60	H	4,58	N	14,84	O	16,98
Gef. „	63,90	„	4,46	„	14,69	„	16,95

Hieraus ergibt sich, daß keine Aufspaltung des Moleküls, sondern lediglich eine Decarboxylierung stattgefunden hat.

9. Spaltungsversuch am reduzierten Gelb II mit 10prozent. Salzsäure im Bombenrohr

10 g reduziertes Gelb II wurden in 100 ccm 10prozent. Salzsäure gelöst und im Rohr 12 Stunden auf 150° erhitzt. Es resultierte eine braunefärbte Lösung, in der wenig braune Flocken schwammen. Sie wurde auf dem Wasserbade auf etwa 15 ccm eingedampft, filtriert und der Rückstand aus einer 10prozent. Kochsalzlösung umkrystallisiert. Man erhält das Chlorhydrat in gelblich bis rot gefärbten Blättchen. Werden diese diazotiert und mit R-Salz gekuppelt, so erhält man einen sehr schwer löslichen roten Farbstoff, der mit Natronlauge nach Blau umschlägt. Wird das Chlorhydrat mit möglichst wenig konz. Ammoniak verrieben, so löst es sich mit grünlicher Farbe; es scheidet sich aber sofort die freie Base in Form von gelbgrün gefärbten Nadeln aus. Diese können aus

Wasser oder Alkohol umkrystallisiert werden und fallen dabei immer wieder in Nadeln aus. Werden sie aus Eisessig umkrystallisiert, so erhält man sie in Form von glänzenden Blättchen; Schmp. 255°.

Der Azofarbstoff aus Base und R-Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich; der Aufguß auf Fließpapier ist rot, wird mit Salzsäure oder Essigsäure gelbstichig, mit Laugen blaugrau, mit Ammoniak blautichig; mit Soda schlägt der Farbstoff nicht um. Er ist in konz. Schwefelsäure leicht mit roter Farbe löslich und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. In Methylalkohol ist er sehr schwer mit blautichig-roter Farbe löslich.

10. Reduktion der durch Spalten des Gelb II mit Salzsäure entstandenen Nadeln (vgl. S. 87, Nr. 8)

Die Nadeln wurden in 80prozent. Essigsäure gelöst und mit Zinkstaub kochend reduziert. Die erhaltene farblose Lösung wurde eingedampft. Es hinterbleibt ein gelbgrün gefärbter Rückstand von Zinkacetat und dem Reduktionsprodukt. Nach dem Extrahieren des Rückstandes mit Alkohol und Verdampfen des Alkohols hinterbleibt ein gelbgrün gefärbtes Produkt, das frei von Zinkacetat ist; Schmp. 255°. Auch in seinen sonstigen Eigenschaften stimmt es mit dem Säurespaltprodukt vom reduzierten Gelb II überein. Die Identität mit diesem wurde noch durch die Reaktionen des mit R-Salz hergestellten Farbstoffes bewiesen.

Hieraus ergibt sich, daß man zu dem gleichen Endprodukt gelangt, wenn man das Gelb II zuerst reduziert und dann decarboxyliert oder umgekehrt. Die Spaltung des reduzierten Gelb II verläuft jedoch einheitlicher als die des Gelb II selbst; es entstehen bei der Spaltung des letzteren in geringer Menge ein oder mehrere diazotierbare Amine als Nebenprodukte.

11. Spaltungsversuch am Gelb II mit Alkali im Bombenrohr

10 g Gelb II wurden in 40 ccm 20prozent. Kalilauge gelöst und 15 Stunden im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Es erwies sich als notwendig, bei den folgenden Versuchen nur

mit 2—3 g Substanz zu arbeiten, da infolge des unerwartet starken Druckes bei der größeren Beschickung die Röhren leicht platzen. Das den großen Druck verursachende Gas konnte nur Stickstoff sein, da die tatsächlich gleichzeitig abgespaltene Kohlensäure vom Alkali sofort absorbiert wird. Ammoniak würde sich durch den Geruch verraten; Spuren von Ammoniak scheinen auch vorhanden zu sein, doch niemals in solcher Menge, um den hohen Druck zu erklären. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm etwas Öl, das mit Wasserdampf abgetrieben wurde. Im Destillat befanden sich wenige gelbliche Flocken, von denen filtriert wurde. Sodann wurde das Destillat mit Äther ausgeschüttelt und der Äther verdampft.

Das mit Äther ausgeschüttelte Produkt war ein gelbliches Öl, das diazotierbar war und mit R-Salz und β -Naphthol gekuppelt werden konnte; auch ließ es sich mit diazotiertem p-Nitranilin kuppeln. Alle seine Reaktionen wiesen darauf hin, daß in ihm Anilin als eines der Spaltprodukte vorliegt. Weiter bestätigt wurde diese Vermutung, als von diesem Öl das Chlorhydrat und das Kondensationsprodukt mit Toluolsulfochlorid hergestellt wurden. Die Schmelzpunkte beider Verbindungen entsprachen den Schmelzpunkten der entsprechenden Derivate des Anilins.

Beim Ansäuern der nach dem Abtreiben des Anilins verbleibenden Lösung fielen Spuren eines dunkeln harzigen Produktes aus. Ein Teil der Lösung wurde diazotiert und mit R-Salz gekuppelt. Es entstanden zwei Farbstoffe, ein in Wasser leicht löslicher roter und ein in kaltem Wasser unlöslicher blauer Farbstoff. Letzterer ist gegen Säuren beständig und zeigt die Eigenschaften eines substantiven Baumwollfarbstoffs. Ein anderer Teil der Lösung wurde nach den Diazotieren mit 1,4-Naphtholsulfonsäure gekuppelt. Es entstanden wieder zwei Farbstoffe, ein gelbstichig-roter, in kaltem Wasser leicht löslicher und ein blautichig-roter, schwer löslicher Farbstoff. Ein entsprechendes Bild ergab sich bei der Kupplung mit H-Säure. Von den schwer löslichen Farbstoffen wurden Ausfärbungen auf Baumwolle hergestellt, die sich als völlig identisch erwiesen mit den entsprechenden Ausfärbungen von Farbstoffen, hergestellt aus reinem Benzidin und den oben

angeführten Azokomponenten. Wir untersuchten ferner die früher erwähnten gelblichen Flocken, die sich aus dem Wasserdampfdestillat abgeschieden hatten, näher. Wir konnten sie nicht nur an ihrem Verhalten beim Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz, 1,4-Naphtholsulfonsäure und H-Säure, sondern auch an ihrem Schmelzpunkt und an der Krystallform ihres Sulfates als Benzidin erkennen. Der zweite Spaltkörper ist also Benzidin.

Der Rest der nach dem Abtreiben des Anilins verbleibenden alkalischen Lösung wurde nach vielen vergeblichen Versuchen, einen festen Körper daraus abzuscheiden, auf dem Wasserbad mit Salzsäure eingedampft. Es hinterbleiben schwarze Schmierer, die nicht zu reinigen waren. Sie enthielten etwas Benzidin und Anilin neben anderen Spaltprodukten.

Das Gelb II war also weitgehend in Spaltprodukte zerfallen, von denen Kohlensäure, Spuren von Ammoniak, Stickstoff, Anilin und Benzidin sicher erkannt werden konnten. Für das Endergebnis des Versuches blieb es gleichgültig, ob 5, 10, 20 oder 40 Prozent Kalilauge verwendet wurde.

12. Spaltversuch an Gelb II mit 20 Prozent Kalilauge am absteigenden Kühler

10 g Gelb II, Schmp. 239°, wurden in einem Rundkolben, der mit einem absteigenden Kühler verbunden war, mit 50 ccm 20 Prozent Kalilauge 1½ Stunden erhitzt. Im Destillat wurden wieder Benzidin und Anilin wie früher nachgewiesen. Mit zunehmender Konzentration der Kalilauge setzten sich im Kühlrohr immer mehr orangerote Krystalle ab. Sie wurden mit Äther herausgespült und aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Sie ließen sich durch Schmelzpunkt, Krystallform und Farbe als Azobenzol erkennen. Ihre Identität mit Azobenzol wurde noch durch die Reduktion mit Salzsäure und Zinkstaub, wobei Benzidin entstand, bewiesen. Es liegen somit drei Reduktionsprodukte des Nitrobenzols vor: Azobenzol, Benzidin und Anilin.

In der zurückbleibenden hochprozentigen Kalilauge war eine gelbe krystalline Masse. Die Lauge wurde noch vor dem Erkalten mit wenig Wasser und viel Alkohol verdünnt,

filtriert und der Rückstand mehrmals mit Alkohol gewaschen, bis alle Schmieren entfernt waren. Ein Teil des neuen Produktes wurde in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Es fallen kleine silberglänzende Blättchen. Ihre Krystallform ist identisch mit der des Kalisalzes der Phthalsäure. Zur weiteren Identifizierung wurde das Produkt mit wenig konz. Salzsäure verrieben und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen verbleiben kurze, büschelförmig angeordnete Prismen; der Schmelzpunkt der zerdrückten Krystalle lag bei 203° , wie bei Phthalsäure. Ein Teil der Krystalle wurde trocken in einem Reagenzrohr erhitzt, wobei eine farblose Flüssigkeit destillierte, die an den kalten Glaswänden zu langen weißen Nadeln erstarrte. Teilweise ist die Substanz auch in solchen Nadeln sublimiert; ihr Schmelzpunkt liegt bei 117° wie der des Phthalsäureanhydrids. Der endgültige Beweis für das Vorliegen von Phthalsäure wurde damit erbracht, daß das Anhydrid, mit Resorcin und Chlorzink zusammen geschmolzen, Fluorescein ergab.

13. Quantitative Bestimmung des bei der Spaltung des Gelb II mit Kalilauge freiwerdenden Stickstoffes

Ein Rundkolben von 250 ccm wurde mit 3 g analysenreinem Gelb II und 20 ccm Wasser beschickt und mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. In die eine Bohrung kam ein Tropftrichter, die andere wurde mit einem absteigenden Kühler verbunden. An den Kühler war ein gebogenes Glasrohr angesetzt, das in eine pneumatische Wanne mündete. Das Gas wurde über Wasser aufgefangen. Zunächst wurde so lange erhitzt, bis die Luft im Apparat durch Wasserdampf verdrängt war. Dieser Zustand ließ sich daran erkennen, daß in der vorgeschalteten Meßröhre keine Gasblasen mehr aufstiegen. Vorsichtshalber ließen wir in den so vorbereiteten Apparat, nachdem alle Luft daraus durch Wasserdampf verdrängt erschien, das Wasser aus der pneumatischen Wanne zurücksteigen. Das Wasser füllte den ganzen Apparat vollständig aus, zum Zeichen, daß keine Luft mehr im Apparat vorhanden war. Wir ließen nun durch den Tropftrichter 20 ccm einer 60 prozent. Kalilauge so langsam zutropfen, daß die Temperatur im Apparat nicht fällt, da sonst ein Zurücksteigen des Wassers aus der pneumatischen Wanne

eintritt. Es wurde $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht, bis der freigewordene Stickstoff aus dem Apparat vom Wasserdampf verdrängt war, was sich daran erkennen ließ, daß keine Gasblasen mehr in der vorgeschalteten Meßröhre aufstiegen. Die Reaktion steigerte sich anfangs in dem Maße, wie sich die Kalilauge im Rundkolben durch das Abdestillieren des Wassers konzentrierte. Der Versuch erheischt einige Vorsicht, um ein Zurücksteigen des Wassers aus der pneumatischen Wanne in den Rundkolben zu vermeiden.

Nach unsern Versuchsergebnissen wird bei der Aufspaltung von Gelb II mit Kalilauge etwa die Hälfte des Stickstoffs in elementarer Form in Freiheit gesetzt.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Der Naphthalinkern der ursprünglichen Diazooxyverbindung wird nach der Umlagerung zu Gelb I oder II durch die konz. Kalilauge zu Phthalsäure oxydiert, während gleichzeitig der Nitrobenzolrest der ursprünglichen Diazooxyverbindung in Form von Anilin, Benzidin und Azobenzol abgespalten wird. Die beiden anderen Stickstoffe der ursprünglichen Diazooxyverbindung werden voneinander getrennt, wobei anscheinend der eine Stickstoff vom Benzolkern abgelöst und als solcher in Freiheit gesetzt wird.

14. Aufspalten des reduzierten Gelb II am absteigenden Kühler mit Kalilauge

In Reagenzglasversuchen wurde reduziertes Gelb II der Reihe nach mit 20, 40, 50, 70 und 80 Prozent Kalilauge erwärmt. Erst bei Anwendung von 80 Prozent Kalilauge konnte eine völlige Aufspaltung des Moleküls erzielt werden. Nachdem so die zur Aufspaltung nötige Konzentration der Lauge festgestellt war, erhitzen wir 5 g reduziertes Gelb II mit 20 ccm 80 Prozent Kalilauge 2 Stunden am absteigenden Kühler. Aus der Vorlage krystallisierte über Nacht eine reichliche Menge schwach rosa gefärbter Blättchen, die am Schmelzpunkt und an ihren sonstigen Reaktionen unzweifelhaft als p-Phenylen-diamin erkannt wurden. Der Rückstand wurde wie im Falle Nr. 12 behandelt und als Phthalsäure identifiziert. Ein weiterer Versuch zur Stickstoffbestimmung analog Nr. 13 zeigte, daß bei der Spaltung des reduzierten Gelb II kein Stickstoff als solcher in Freiheit gesetzt wird; der Rückstand roch jedoch nach Ammoniak.

Wie im Falle 12 wurde also auch hier der ursprüngliche Naphthalinkern der Diazooxyverbindung zu Phthalsäure oxydiert. Wieder wurden die beiden Stickstoffatome voneinander getrennt, das eine scheinbar als Ammoniak in Freiheit gesetzt, während das andere Stickstoffatom, im Gegensatz zum Falle 12, am Benzolrest belassen und gleichzeitig zu NH_3 reduziert wurde, so daß sich als endgültiges Spaltprodukt das p-Phenylendiamin ergab.

15. Zinkstaubdestillation des Gelb II

Ein inniges Gemenge von 15 g Gelb II, 10 g Zinkstaub, 10 g Eisenfeile und etwas Bimstein wurde in ein einseitig zugeschmolzenes Verbrennungsrohr gefüllt und in einem schräg stehenden Verbrennungsofen erhitzt. In der Vorlage sammelten sich einige Tropfen eines dunklen Öles, das sich größtenteils als Anilin erwies. Dieses konnten wir auf die Weise abtrennen, daß wir es mit Formaldehydbisulfit kondensierten. Der nach der Entfernung des Anilins verbleibende Rückstand konnte wegen der zu geringen Ausbeute und der starken Verunreinigung nicht näher untersucht werden. Während der Zinkstaubdestillation entweicht Ammoniak, das am Geruch und an seinen Reaktionen, insbesondere mit Quecksilbernitratpapier, erkannt werden konnte.

16. Oxydation des Gelb II mit KMnO_4

Wir oxydierten das Gelb II in schwach alkalischer Lösung unter Eiskühlung. Es wurde so lange Kaliumpermanganatlösung zugefügt, als diese entfärbt wurde. Hierbei wurde der Naphthalinkern der ursprünglichen Diazooxyverbindung zu Phthalsäure oxydiert.

B. Untersuchungen über das Verhalten einiger Syn- und Antidiazoverbindungen

I. Gegen Kohlensäure

1. Anti- und Syndiazoverbindung des p-Nitranilins

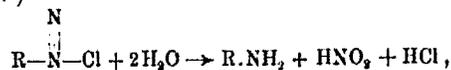
a) Einleiten von Kohlensäure in eine kalt gesättigte wäßrige Lösung des p-Nitrobenzolandiazotats

α) Bei Zimmertemperatur. Nach 5 Minuten langem Einleiten der Kohlensäure war das Antidiazotat als solches

vollständig verschwunden. Diese Feststellung erfolgte in folgender Weise: Beim Eingießen einer Probe des Reaktionsproduktes in eine bicarbonatische R-Salzlösung entstand sofort bei Zimmertemperatur der bekannte rote Azofarbstoff. Unmittelbar nach dem Kuppeln wurde von dem ausgeschiedenen Farbstoff filtriert und das Filtrat erwärmt. Wäre im Reaktionsgemisch noch Antidiazotat vorhanden gewesen, so wäre diese in der Kälte äußerst träge kuppelnde Substanz unverändert in das Filtrat gegangen und hätte erst beim Erwärmen des Filtrates mit R-Salz gekuppelt. Da aber eine nachträgliche Farbstoffbildung beim Erwärmen des Filtrates nicht zu erkennen war, kann angenommen werden, daß Antidiazoverbindung nicht mehr vorhanden war. Der erwähnte rote R-Salz-Farbstoff geht beim Aufkochen des bicarbonatischen Reaktionsgemisches mit blautichig-roter Farbe in Lösung und färbt beim Erkalten mit der ursprünglichen roten Farbe wieder aus. Mit Natronlauge schlägt der Farbstoff nach Blau um.

Wurde nun das Einleiten von Kohlensäure fortgesetzt, so nahm die Menge des durch Eingießen in R-Salzlösung erhältlichen roten Farbstoffes immer mehr ab, bis nach 110 Minuten keine Spur mehr von ihm zu erhalten war. Wurde nun aber das Reaktionsprodukt mit bicarbonatischem R-Salz vereinigt und diese Mischung aufgekocht, so entstand ein blautichig-roter Farbstoff, der selbst nach dem Abkühlen mit dieser Farbe in Lösung blieb und sich auch im übrigen deutlich von dem p-Nitranilin-R-Salzfarbstoff unterscheidet, woraus hervorgeht, daß dem Farbstoff eine neue Diazokomponente zugrunde liegt.

Neben der neuen Diazokomponente enthält das unter der Einwirkung der CO_2 entstandene Reaktionsprodukt noch in erheblicher Menge Diazoaminokörper, etwas p-Nitranilin und Nitrit. Das HNO_2 wurde einerseits aus der durch Umlagerung des Antidiazotats entstandenen Diazoniumverbindung des p-Nitranilins infolge hydrolytischer Dissoziation, gemäß der Gleichung:¹⁾



¹⁾ Vgl. Bucherer u. Wolff, Ber. 42, 881 ff. (1909).

in Freiheit gesetzt und andererseits bei der Entstehung der neuen Diazokomponente infolge des Ersatzes der NO_2 -Gruppe durch OH. Sie wird sofort vom freigewordenen NaOH des Antidiazotats bzw. vom Bicarbonat zu NaNO_2 gebunden. Daß p-Nitranilin und Natriumnitrit auch in Gegenwart von CO_2 nebeneinander bestehen können, ist nicht auffällig, da unter diesen Versuchsbedingungen das Nitrit auf p-Nitranilin nicht einwirkt, wie wir durch besondere Versuche feststellten.

β) Unter Eiskühlung. Wieder war nach 5 Minuten langem Einleiten von Kohlensäure in das mit Eiswasser gekühlte Reaktionsgefäß das Antidiazotat vollständig verschwunden und an seiner Stelle zunächst die Syn-diazoverbindung entstanden. In diesem Stadium blieb nun die Reaktion, trotz weiteren 3 stündigen Einleitens von Kohlensäure, scheinbar stehen. Wir ließen die Diazoniumlösung über Nacht in Eiswasser stehen, ohne von dem inzwischen ausgeschiedenen Diazoaminokörper zu filtrieren. Als am anderen Morgen das Eis geschmolzen war, ließ sich mit R-Salz bei gewöhnlicher Temperatur keine Spur mehr des roten p-Nitranilinfarbstoffes erhalten, dagegen trat beim Erwärmen Kupplung zum neuen, bläulich-roten Farbstoff ein — allerdings war diesmal der bei weitem überwiegende Teil des Antidiazotats in Diazoaminokörper verwandelt worden.

γ) Bei Zimmertemperatur unter Druck. Die Lösung des Antidiazotats wurde in eine Saugflasche gefüllt und die Saugflasche mit der Kohlensäurebombe verbunden (Gummistopfen als Sicherheitsventil!). Auf diese Weise ließ sich ein mäßiger Kohlensäuredruck herbeiführen. Der Reaktionsverlauf bei diesem, sonst wie im Falle α) angesetzten Versuch war der gleiche; doch war die aus dem Nitrosamin isomerisierte Synverbindung bereits 16 Minuten nach dem Einleiten der Kohlensäure verschwunden. Wieder war der größte Teil des Antidiazotats in Diazoaminoverbindung umgewandelt worden. Der gesteigerte CO_2 -Druck vermindert demnach zwar die Reaktionsdauer gegenüber dem Fall α) auf ein Siebentel, erhöht aber die Ausbeute an der neuen Diazokomponente nicht.

Die folgenden Versuche wurden bei Zimmertemperatur und unter Atmosphärendruck ausgeführt.

δ) In wäßriger Lösung unter Zusatz von NaHCO_3 . Es wurde eine 10prozent. Natriumbicarbonatlösung mit Antidiazotat gesättigt und darauf Kohlensäure eingeleitet. Es trat mit der gleichen Geschwindigkeit wie bisher eine Isomerisierung des Antidiazotats zur Synverbindung ein. Nach 2stündigem Einleiten von Kohlensäure konnte beim Eingießen in bicarbonatische R-Salzlösung der rote p-Nitranilinfarbstoff nicht mehr erhalten werden; wohl aber kuppelte nunmehr die Lösung beim Erwärmen zum neuen, bläulich-roten Farbstoff. Wieder aber waren in der Hauptsache die Diazoaminoverbindung und etwas p-Nitranilin entstanden.

ε) In acetatischer Lösung. Die Isomerisierung des p-Nitrobenzol-antidiazotats durch die eingeleitete Kohlensäure tritt sehr allmählich ein. Das Endergebnis ist in qualitativer und quantitativer Hinsicht ungefähr dasselbe wie im Falle α).

ζ) In sodaalkalischer und ätzalkalischer Lösung. Die Soda bzw. das Ätzkali wird durch die eingeleitete Kohlensäure in Bicarbonat übergeführt, worauf der Versuch analog dem Falle δ) verläuft.

b) Quantitative Verfolgung des Versuches α)

5 g reines, vollkommen trockenes Antidiazotat wurden, in 50 ccm Wasser gelöst, 2 Stunden hindurch mit Kohlensäure behandelt. Nach dem Filtrieren wurde aus dem Rückstand das p-Nitranilin mit Äther ausgezogen und nach dem Verdampfen des Äthers gewogen: 0,4 g. Der nach dem Ausziehen mit Äther verbleibende Rückstand wurde nach dem Trocknen gewogen: 3,6 g Diazoaminokörper, der an seiner tiefvioletten Lösungsfarbe in alkoholischer Natronlauge sofort als solcher zu erkennen war.

Aus 5 g Antidiazotat entstehen also: 0,4 g Nitranilin und 3,6 g Diazoaminokörper, so daß im günstigsten Falle 0,9 g von der neuen Diazokomponente erhalten wurden.

c) Einige Kupplungsreaktionen mit der neuen Diazokomponente

Zu den nachstehenden Kupplungsreaktionen wurde jeweils die nach dem Einleiten von Kohlensäure durch Filtrieren von den Nebenprodukten erhaltene rohe Diazolösung verwendet.

α) Mit R-Salz. Die Diazolösung wurde zu einer kalten, mit Bicarbonat versetzten R-Salzlösung gegeben. Die Kupplung trat erst nach mehrstündigem Stehen ein, schneller beim Erwärmen unter Bildung eines blautichig-roten Farbstoffs. Er fällt beim Aussalzen in blauroten Schlieren aus. Zwecks Reinigung wurde er abermals in Wasser gelöst und, unter Vermeidung eines Überschusses, mit Alkohol gefüllt. Das Ganze wurde dann 5 Stunden lang in ein heißes Wasserbad gestellt, wobei der Farbstoff krystalline Form annimmt und unter dem Mikroskop feine, kleine Nadeln erkennen läßt.

Der Aufguß der wäßrigen Lösung des gereinigten Farbstoffes auf Fließpapier ist rot. Mit Soda oder Ammoniak erfolgt ein starker Umschlag nach Rotstichig-blau, ebenso mit einer Bicarbonatlösung. Salzsäure bewirkt eine kaum merkliche Verschiebung des Tones nach Gelb. Der Umschlag mit Natronlauge ist gelb und zeigt blaue Ränder. In konz. Schwefelsäure ist der Farbstoff mit blautichig-roter Farbe löslich; er zieht aus schwefelsaurem Bade auf Wolle mit einem blautichigen Rot auf und wird durch Nachbehandeln mit Bichromat nur wenig verändert, im Gegensatz zu dem isomeren Farbstoff aus diazotiertem *o*-Aminophenol (vgl. S. 100).

β) Mit *β*-Naphthol. Die Diazolösung wurde in eine mit genügend Alkali versetzte *β*-Naphthollösung eingegossen. Die Kupplung tritt wieder schneller in der Hitze, langsam in der Kälte ein. Es entsteht ein roter, in kaltem Wasser, in Säuren und in Soda unlöslicher Farbstoff; in Alkalien ist er sehr leicht löslich. Der Aufguß der alkalischen Lösung ist gelbstichig-rot. Beim Bestreichen mit Salzsäure oder Bicarbonat tritt eine kaum merkliche Verschiebung des Tones nach Gelb ein. In konz. Schwefelsäure ist der Farbstoff mit roter Farbe löslich. Auf Wolle zieht er mit roter Farbe auf.

γ) Mit H-Säure. In sodaalkalischer Lösung vollzog sich die Kupplung auch hier in der Kälte träge, in der Hitze schnell. Der Farbstoff wurde mit Kochsalz ausgesalzen. Der Aufguß auf Fließpapier ist rotstichig-blau. Mit Soda oder Ammoniak erfolgt ein Umschlag nach reinem Blau. Natronlauge erzeugt ein schmutziges gelbstichiges Rot, Salzsäure einen Umschlag nach Zwiebelrot. In konz. Schwefelsäure ist der

Farbstoff mit rötlich-blauer Farbe löslich; mit derselben Farbe zieht er aus schwefelsaurem Bade auf Wolle auf.

δ) Mit Resorcin. Die Kupplung vollzog sich in bicarbonatischer Lösung wie erwartet. Der heißen Farbstofflösung wurde etwas Kochsalz zugesetzt, worauf der Farbstoff beim Erkalten nahezu vollständig in kleinen Nadeln auskrystallisiert. Er ist leicht aus Alkohol oder Äther umkrystallisierbar. In Wasser ist er mit rotstichig-gelber Farbe schwer löslich, sehr leicht löslich, mit mehr nach Rot verschobener Farbe, in Soda. Mit Säuren und Laugen schlägt der wäßrige Aufguß nach Gelb um. Gegen Ammoniak ist der Farbton beständig. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist ein rotstichiges Gelb. Auf Wolle zieht der Farbstoff aus schwefelsaurem Bade mit braungelber Farbe auf.

d) Verkochen der Diazolösung

Die Diazolösung wurde schwach bicarbonatisch, wie sie von der Reaktion her durch das Natron des Antidiazotats bedingt ist, 1 Stunde am Rückfluß gekocht; darauf wurde angesäuert und 3 Stunden Wasserdampf durchgeleitet. In der Vorlage krystallisierte alsbald eine geringe Menge feiner, weißer Nadeln aus; mehr davon setzten sich im Kühlrohr ab. Die Nadeln sind in Alkohol und Äther löslich, lassen sich aus Wasser umkrystallisieren und sind sublimierbar; Schmp. 169°. Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei Hydrochinon.

e) Aufspalten des durch Kuppeln der Diazolösung mit Resorcin erhaltenen Farbstoffs

Der Farbstoff wurde in konz. Ammoniak gelöst und nun, unter Erwärmen auf dem Wasserbade, solange Hydrosulfit zugegeben, bis völlige Entfärbung der Farbstofflösung eintrat. Dann wurde heiß abgesaugt. Aus dem Filtrat krystallisierte beim Erkalten ein Körper in weißen Blättchen aus. Diese wurden gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert. Sie sind in Äther fast unlöslich, leicht löslich in Laugen und Säuren. Beim Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz lieferten sie den unter c α) beschriebenen Farbstoff, ein Beweis, daß tatsächlich die gesuchte Diazokomponente vorliegt. Die Blättchen subli-



mieren unter teilweiser Zersetzung in langen, weißen Nadeln und schmelzen, ebenfalls unter Zersetzung, bei 184°. Alle diese Eigenschaften deuten auf das Vorliegen von p-Aminophenol hin. Zur Sicherheit oxydierten wir die Verbindung in schwefelsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd. Das Oxydationsprodukt war p-Chinon.

f) Einleiten von Kohlensäure in die Syndiazoverbindung des p-Nitranilins

p-Nitrobenzol-Antidiazotat wurde mit einem geringen Überschuß von Salzsäure (etwa 2,2 Mol. HCl auf 1 Mol. Nitrosamin) isomerisiert und diese Lösung unter Rühren in die auf die angewandte Salzsäure berechnete Menge einer Bicarbonatlösung von bekanntem Gehalt gegossen. In diese Lösung, enthaltend das Diazohydrat neben überschüssiger Kohlensäure, wurde während 3 Stunden Kohlensäure eingeleitet, ohne daß eine Veränderung, von geringen Ausscheidungen abgesehen, eintrat. Nunmehr wurde der Kohlensäurestrom unterbrochen und das Reaktionsgefäß in kaltes Wasser gestellt. Nach 8 stündigem Stehen waren Spuren des blauen p-Aminophenol-farbstoffes im Kupplungsprodukt mit R-Salz nachzuweisen. Nach 17 stündigem Stehen war der rote p-Nitranilin-farbstoff nicht mehr erhältlich; es entstand nur mehr der bläulichige p-Aminophenol-farbstoff. Als Hauptprodukt fanden sich wieder Diazoaminokörper und etwas p-Nitranilin. Die Bildung der Diazoverbindung des p-Aminophenols vollzieht sich also bei Verwendung der Syndiazoverbindung des p-Nitranilins wesentlich langsamer als bei Verwendung des Antidiazotats.

2. Antidiazoverbindung der 1,4-Nitranilin-2-carbonsäure

Behufs Untersuchung des Verhaltens der Syn- und Antidiazoverbindung der 1,4-Nitranilin-2-carbonsäure wurde diese Carbonsäure zunächst in verdünnter Salzsäure möglichst fein suspendiert. Dies wird am besten dadurch erreicht, daß man die Säure aus alkalischer Lösung mit Salzsäure fällt. Zu dieser Suspension wird tropfenweise die berechnete Menge Natriumnitritlösung unter Köhlen und kräftigem Rühren hinzugegeben. Die Säure verschwindet vollständig, und es entsteht eine fahlgelbe Lösung des Diazoniumchlorids. Ein Teil dieser

Diazolösung wurde in Natronlauge gegeben und auf diese Weise in das Antidiazotat übergeführt; der andere Teil wurde in Bicarbonatlösung eingegossen. In beide Lösungen wurde Kohlensäure eingeleitet. Das Endergebnis war sowohl in bezug auf die Endprodukte als auch auf die Ausbeute dasselbe. Überraschenderweise ließen sich selbst nach zwölfstündigem Einleiten von CO_2 und ebenso langem Stehen beim Kuppeln mit R-Salz neben dem roten Farbstoff nur Spuren eines blautichigen Farbstoffes nachweisen. Man erkennt hieraus einen eigenartigen, geradezu stabilisierenden¹⁾ Einfluß, den hier die Carboxylgruppe auf die zu ihr m-ständige Nitrogruppe ausübt.

3. Anti- und Syndiazoverbindung des o-Nitranilins

14 g = 0,1 Mol. o-Nitroanilin werden in 200 ccm Wasser und 20 ccm konz. Salzsäure unter gelindem Erwärmen gelöst und in eine Mischung von 500 g Eis, 8 g Nitrit und 12 ccm konz. Salzsäure unter kräftigem Umrühren eingegossen. Es entsteht eine fahlgelbe Lösung des o-Nitrobenzol-diazoniumchlorids, die, um eine Isomerisierung zum Antidiazotat herbeizuführen, in 300 ccm 15 prozent. Natronlauge eingetragen wurde. Daß eine vollkommene Isomerisierung eingetreten war, ließ sich daran erkennen, daß beim Eingießen dieser Lösung in bicarbonatische R-Salzlösung die Kupplung in der Kälte nur sehr träge eintrat.

Die Diazoniumchloridlösung wurde auf die für die angewandte Salzsäure berechnete Menge Natriumbicarbonat gegossen; sodann wurde sowohl in diese Lösung als auch in eine entsprechende Antidiazotatlösung 3 Stunden hindurch Kohlensäure in lebhaftem Strome eingeleitet. Es schieden sich dunkel gefärbte Nebenprodukte aus, die sich vorwiegend als Diazoaminokörper neben etwas o-Nitranilin erwiesen. Nach 3 stündigem Einleiten und ebenso langem Stehen der Reaktionsflüssigkeit war mit R-Salz zunächst keine Spur mehr des roten o-Nitranilinfarbstoffes zu erhalten, dagegen trat nach längerem Stehen Kupplung zu einem blautichig-roten Farbstoff ein, der sich als identisch mit dem Farbstoff aus o-Oxy-Benzoldiazoniumchlorid und R-Salz erwies. Es wurden etwa 50% der angewandten Diazoverbindung des o-Nitroanilins in

¹⁾ Vgl. dagegen S. 79f.

die Diazoverbindung des o-Aminophenols übergeführt. Nach dem Verkochen der Diazolösung ließ sich aus dem Reaktionsprodukt Brenzcatechin isolieren.

Die neue Diazoverbindung wurde mit Resorcin, β -Naphthol, R-Salz und H-Säure gekuppelt. Der Resorcinfarbstoff wurde in konz. Ammoniak gelöst und unter Erwärmen mit Natriumhydrosulfit reduzierend aufgespalten. Die schwach gefärbte Reaktionsflüssigkeit wurde kochend heiß filtriert. Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrat farblose Blättchen aus, die bei 174° schmolzen, an der Luft bald dunkler wurden und sich als o-Aminophenol erwiesen.

Bei der Kupplung mit der Diazoniumverbindung des o-Aminophenols wurden folgende Beobachtungen gemacht:

1. Mit Resorcin in bicarbonatischer Lösung: In der Kälte tritt die Kupplung erst nach mehrstündigem Stehen ein. Beim Aufkochen erfolgt die Kupplung sofort.

In sodaalkalischer Lösung: Die Kupplung tritt ziemlich schnell schon in der Kälte ein, sofort beim Aufkochen.

In ätzalkalischer Lösung: Die Kupplung tritt in der Kälte sofort ein.

In acetatischer Lösung: In der Kälte erfolgt keine Kupplung, beim Erwärmen erst nach längerer Zeit.

Eigenschaften des Farbstoffes: Der Farbstoff ist in kaltem Wasser sehr schwer mit braunroter Farbe löslich, leicht löslich mit rotbrauner Farbe in Alkalien und Ammoniak. Der Aufguß der wäßrigen Lösung auf Fließpapier ist braungelb. Überstreichen des Aufgusses mit Natronlauge, Sodalösung und Ammoniak gibt einen intensiven Umschlag nach Rot, mit Salzsäure einen solchen nach Gelb.

2. Mit Naphthol in bicarbonatischer Lösung: In der Kälte keine, beim Erwärmen spurenweise Kupplung, bei gleichzeitiger Zersetzung der Diazolösung.

In sodaalkalischer Lösung: Die Kupplung tritt in der Kälte äußerst träge, beim Erwärmen sofort ein.

In ätzalkalischer Lösung: In der Kälte ist die Kupplung nach 10 Minuten scheinbar beendet, beim Erwärmen tritt sie sofort ein.

In acetatischer Lösung: Weder in der Kälte, noch beim Erwärmen ist eine Kupplung zu beobachten.

In Natronlauge und Soda ist der Farbstoff mit blautichig-roter Farbe löslich, mit Salzsäure erfolgt eine Verschiebung des Tones nach Rotetichig-blau.

3. Mit R-Salz in bicarbonatischer Lösung: In der Kälte tritt keine Kupplung ein, beim Erwärmen sehr allmählich.

In sodaalkalischer Lösung: Die Kupplung erfolgt erst nach langem Stehen, beim Erwärmen etwas rascher als in Bicarbonat.

In 2prozent. ätzalkalischer Lösung: In der Kälte langsame, beim Erwärmen sofortige Kupplung.

Der Farbstoff ist in Wasser mit blautichig-roter Farbe löslich, mit Soda und NaOH erfolgt eine Verschiebung des Tones nach Blau, mit Salzsäure nach Rot.

4. Mit H-Säure in bicarbonatischer Lösung: In der Kälte keine, beim Erwärmen kaum merkliche Kupplung.

In sodaalkalischer Lösung: Dasselbe Bild wie vorher.

In ätzalkalischer Lösung: In der Kälte keine Kupplung, beim Erwärmen sehr träge Kupplung.

Der Farbstoff ist in Wasser ziemlich leicht löslich, der Aufguß auf Fließpapier ist blaurot. Der Ton verschiebt sich beim Bestreichen mit Alkalien nach Blau, mit Säuren nach Rot.

Eine Isomerisierung der Diazolösung des o-Aminophenols beim Eingießen in Ätzalkali scheint nicht stattzufinden, da sich die ätzalkalische Lösung beim Erwärmen ziemlich rasch zersetzt, während Antidiazotatlösungen gegen Erwärmen immerhin eine gewisse Beständigkeit zeigen.

Versuche mit der Syndiazoverbindung des m-Nitranilins ließen erkennen, daß beim Eingießen in Natronlauge eine merkliche Isomerisierung nicht eintritt, ebensowenig ein Ersatz der Nitro- durch die OH-Gruppe bei der Einwirkung von CO_2 auf die mit Bicarbonat umgesetzte Diazochloridlösung.

II. Verhalten der Syn- und Antidiazoverbindungen des p-Nitranilins gegen Borsäure

10 g Antidiazotat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und dieser Lösung 30 g Borsäure auf einmal zugesetzt. Nach 4- bis 5 stündigem Stehen oder Schütteln des Reaktionsgemisches

auf der Maschine war beim Eingießen einer Probe in bicarbonatische R-Salzlösung keine Spur mehr des roten p-Nitranilin-farbstoffes erhältlich. Dafür entstand beim Erwärmen der entsprechende p-Aminophenolfarbstoff. In der Hauptsache war wieder der Diazoaminokörper entstanden, neben etwas p-Nitranilin. Wie die Kohlensäure, hat auch die Borsäure das Antidiazotat zunächst zur Synform isomerisiert. Die Ausbeuten an der neuen Diazokomponente sind in beiden Fällen dieselben, doch beträgt die Reaktionsdauer im Falle der Borsäure gegenüber der Kohlensäure das $2\frac{1}{2}$ fache. Auffallenderweise vermag die Borsäure aus der Synverbindung des p-Nitrodiazobenzols, wie sie erhalten wurde durch Eingießen der salzsauren Lösung des p-Nitrobenzol-diazoniumchlorids in eine, auf die vorhandene Salzsäure berechnete Na-Boratlösung, keinen p-Oxydiazokörper zu bilden.

III. Verhalten der Syn- und Antidiazoverbindung des p-Nitranilins gegen stark verdünnte Essigsäure

Die salzsaure Lösung des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids wurde auf die $1\frac{1}{2}$ fache Menge des zur Neutralisierung der vorhandenen Salzsäure theoretisch erforderlichen Natriumacetats gegossen. Erst nach 16 stündigem Stehen war in der Reaktionsflüssigkeit die Syndiazoverbindung des p-Nitranilins nicht mehr mit R-Salz nachzuweisen. Die aus dem Acetat durch die Salzsäure freigemachte Essigsäure bewirkte dieselben Reaktionen wie die Kohlensäure. Wie dort, entstanden auch hier Diazoaminokörper, etwas p-Nitranilin, Natriumnitrit (bzw. HNO_2) und die Diazoverbindung des p-Aminophenols. Die Ausbeuten an den einzelnen Endprodukten sind ungefähr dieselben wie in dem auf S. 96 beschriebenen Versuche.

IV. Verhalten der Syn- und Antidiazoverbindung des p-Nitranilins gegen Bicarbonatlösung

100 ccm p-Nitrobenzol-diazoniumchloridlösung wurden in überschüssiges Natriumbicarbonat eingetragen. Nach 4 stündigem Stehen war die Syndiazoverbindung des p-Nitranilins vollständig verschwunden. Nach dem Eintragen der Reaktionsflüssigkeit in bicarbonatische R-Salzlösung trat beim Erwärmen Kupplung zum p-Aminophenolfarbstoff ein.

5 g p-Nitrobenzol-antidiazotat wurden in 50 ccm kaltem Wasser gelöst. Dieser Lösung wurde eine konz. Lösung von 3 g Natriumbicarbonat zugesetzt. Allmählich trat Isomerisierung der Lösung ein, dann schied sich Diazoaminokörper aus, und nach 3 stündigem Stehen war keine Diazoverbindung des p-Nitranilins mehr nachzuweisen; beim Erwärmen dieser Probe trat jedoch Kupplung zum bläustichig-roten p-Aminophenolfarbstoff ein.

Die Ausbeuten bei den letzten zwei Versuchen, sowohl an Diazoaminokörper als auch an p-Oxydiazobenzol, sind ungefähr dieselben wie bei den auf S. 93—99 beschriebenen Versuchen.

V.

a) Verhalten der Syndiazoverbindungen des o-, m- und p-Nitranilins gegen salpetrige Säure

Die überraschenden Ergebnisse unserer Untersuchungen über das Verhalten gewisser Syn- und Anti-Diazoverbindungen gegenüber CO_2 und Borsäure veranlaßten uns, auch den Einfluß der salpetrigen Säure auf die erwähnten Diazoverbindungen zu erforschen.

C. G. Schwalbe¹⁾ hat bereits den Einfluß der freien salpetrigen Säure auf eine kongosaure Diazoniumchloridlösung untersucht, hat sich jedoch mit den etwaigen Zersetzungsprodukten der kongosauren Diazoverbindung nicht weiter beschäftigt. Wir arbeiteten stets in salpetrigsaurem Medium bei Ausschluß jeder kongosauren Reaktion und gelangten dabei zu dem überraschenden Ergebnis, daß unter diesen Reaktionsbedingungen die Diazogruppe der diazotierten 9-isomeren Nitraniline in ziemlich guter Ausbeute durch die Nitrogruppe ersetzt wird. Es verlaufen hier, wie sich zeigte, zwei Reaktionen gleichzeitig. Einerseits verhält sich die salpetrige Säure ähnlich wie die Kohlen- und Borsäure, mit der Wirkung, daß die Nitrogruppe der diazotierten Nitraniline durch die OH-Gruppe ersetzt wird und ein Aminophenol entsteht. Diese Reaktion wird aber durch eine zweite Reaktion der Art in den Hintergrund gedrängt, daß Aminophenole nur in minimaler, gerade nachweisbarer Menge entstehen. Diese

¹⁾ Ber. 38, 2196 u. 3071 (1905).

zweite Reaktion, im vorliegenden Falle also die Hauptreaktion, führt einen Ersatz der Diazogruppe durch die NO_2 -Gruppe herbei. Sandmeyer¹⁾ hat bereits eine ähnliche Reaktion für das p-Nitranilin angegeben. Er verkochte die saure Diazolösung des p-Nitranilins mit Natriumnitrit unter Zusatz von Kupferpulver als Katalysator; doch scheint diese Reaktion nicht sehr einheitlich zu verlaufen (die Ausbeute an p-Dinitrobenzol beträgt nur 42%). Wesentlich ist, daß auch Sandmeyer in kongosaurem Medium arbeitete. Houben (Bd. 4) erwähnt kurz die Arbeit eines englischen Chemikers, dem es gelang, in dem symmetrischen Tribrombenzol-Diazoniumsulfat die Diazogruppe mittels Kaliumnitrits durch die Nitrogruppe zu ersetzen und auf diese Weise zum symmetrischen Tribromnitrobenzol zu gelangen. Hierbei wird die Entstehung des entsprechenden Diazoniumnitrits als Zwischenprodukt angenommen.

In einem Becherglas wurde soviel Nitrit vorgelegt, daß die Salzsäure der daraufgegossenen Diazoniumchloridlösung vollständig neutralisiert wurde und außerdem noch soviel Nitrit übrigblieb, als der doppelten Menge der zur Reaktion notwendigen salpetrigen Säure entspricht. Schon wenige Minuten nach dem Eintragen der Diazoniumchloridlösung in das Nitrit war die Reaktion deutlich sichtbar. Im Falle der o- und p-Syndiazoverbindung bildet sich auf der Reaktionsflüssigkeit ein voluminöser Schaum, der durch den entweichenden Stickstoff verursacht wird; außerdem scheiden sich braune Flocken ab. Nach 4 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur war mit R-Salz nicht mehr der rote Nitranilinfarbstoff erhältlich; beim Erwärmen trat eine gerade noch sichtbare Kupplung zum Aminophenolfarbstoff ein; es hatten sich also Spuren der o- bzw. p-Oxydiazoverbindung gebildet. Die braunen Flocken wurden filtriert, aus 80 Prozent. Essigsäure umkrystallisiert und zeigten alsdann den Schmelzpunkt des zugehörigen Dinitrobenzols: für o- 118°, für p-Dinitrobenzol 171°; die Schmelzpunkte der Rohprodukte lagen 10–14° tiefer. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entstanden die zugehörigen Phenylendiamine.

¹⁾ Ber. 20, 1494 (1887).

Im Falle der *m*-Nitrobenzol-Diazoniumverbindung setzten sich unter der Einwirkung des Nitrits an den Gefäßwänden braune, harzige Schmier ab. Die Reaktion war nach 4 Stunden beendet; eine *m*-Oxydiazoverbindung ließ sich nicht nachweisen. Die Schmier wurden zuerst mit 80 Prozent. Essigsäure behandelt, dann aus Äther krystallisiert in langen Nadeln vom Schmp. 94° wie *m*-Dinitrobenzol. Bei der Reduktion entstand *m*-Phenylendiamin.

b) *p*-Chlordiazobenzol

1,27 g *p*-Chloranilin (0,01 Mol) wurden in üblicher Weise diazotiert. Sodann wurde die Lösung auf 5 g Natriumnitrit gegossen. Nach 8 stündigem Stehen war jede Kupplungsfähigkeit der Lösung mit R-Salz, sowohl in der Kälte als auch beim Erwärmen, verschwunden. Es hatten sich braune Schmier abgesetzt, die gereinigt den Schmp. (83°) des *p*-Chlornitrobenzols aufwiesen.

c) Syndiazoverbindung der *o*-Nitrilanilin-*p*-sulfonsäure

2,48 g *o*-Nitrilanilin-*p*-sulfonsäure wurden diazotiert und dann auf 5 g Natriumnitrit gegossen. Nach 5 Minuten langem Stehen kuppelte die Lösung mit R-Salz nicht mehr zum roten *o*-Nitrilanilin-*p*-sulfonsäurefarbstoff, sondern beim Erwärmen zu dem blautichig-roten Azofarbstoff der *o*-Aminophenolsulfonsäure. Es war also in diesem Fall durch die Einwirkung der schwachen salpetrigen Säure, entgegen der ursprünglichen Erwartung, die Nebenreaktion zur ausschließlichen Hauptreaktion und die Nitrogruppe durch die OH-Gruppe ersetzt worden.

d) Syndiazoverbindung des β -Naphthylamins

7 g β -Naphthylamin werden in die siedende Mischung von 15 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und 250 ccm Wasser eingetragen. Wenn alles gelöst ist, wird rasch abgekühlt und der Brei von β -Naphthylaminnitrat, durch Zusatz von 1,2 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser, in eine Lösung von Naphthalindiazoniumnitrat übergeführt.

Wird nun nach Sandmeyer¹⁾ zu dieser Lösung $1\frac{1}{2}$ Mol. Kupferoxydul, je Mol. β -Naphthalindiazoniumnitrat, und etwas

¹⁾ Ber. 20, 1494 (1887).

Alkohol zugegeben, so bilden sich nach mehrstündigem Stehen 7–8% β -Nitronaphthalin. Meisenheimer¹⁾ wandte etwas mehr Säure an und ließ den Versuch 2 Tage lang stehen; so konnte er die Ausbeute an β -Nitronaphthalin auf 30–35% erhöhen.

Wir unterwarfen das β -Naphthalindiazonium-Nitrat und -Chlorid derselben Reaktion wie die diazotierten Nitraniline und gossen die saure Lösung der Diazoniumsalze auf überschüssiges Nitrit. Schon nach kurzer Zeit schied sich eine reichliche Menge einer krystallinen Substanz aus, die sich jedoch bei näherer Untersuchung als abgeschiedenes Diazoniumsalz erwies. In der Flamme verpuffte es, beim Schlag explodiert es mit großer Heftigkeit. Nach Zugabe von Wasser ließen wir die Lösung bei Zimmertemperatur stehen. Erst nach 8tägigem Stehen war jede Kupplungsfähigkeit gegenüber R-Salz verschwunden. Wir unterwarfen das Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation; dabei schieden sich aus dem Destillat etwa 0,4 g weiße Nadeln aus, die sich als β -Nitronaphthalin erwiesen.

C. Untersuchungen über die Gesetzmäßigkeit bei der Azokupplung mit Antidiazotat

I. Kupplung von I-, γ - und K-Säure

Wir wiederholten zunächst die von Bucherer und Möhlau am Schlusse ihrer Arbeit²⁾ ausgeführten Versuche mit I- und γ -Säure und konnten dabei alle von ihnen beschriebenen Reaktionen bestätigen, insbesondere auch die Bildung zweier isomerer Farbstoffe bei der I- und bei der γ -Säure, und zwar je einen o- und einen p-Oxyazofarbstoff.

Aus den auf S. 82 angegebenen Gründen spalteten wir die erhaltenen Farbstoffe reduzierend auf, konnten aber in allen Fällen als Spaltstück neben der betreffenden Sulfonsäure nur p-Phenylendiamin nachweisen. Damit ist klargelegt, daß alle 4 Farbstoffe Farbstoffe des p-Nitranilins sind, und nicht etwa teilweise des p-Aminophenols.

¹⁾ Ber. 36, 4157 (1903).

²⁾ Dies. Journ. [2] 131, 251 ff. (1931).

Wir versuchten nun, den abgeschiedenen Oxyazofarbstoff der K-Säure mit Antidiazotat auf der Aminoseite zum Diazofarbstoff zu kuppeln, und zwar in wäßrigem, acetatischem und bicarbonatischem Medium. Aber alle 3 Versuche schlugen trotz 8stündigen Erwärms auf dem Wasserbade fehl, so daß sich die im allgemeinen Teil angeführte Kupplungsregel auch für Antidiazotat bestätigt.

II. Kupplungsreaktionen des Antidiazotats mit Pyrogallol, Salicylsäure, 1,3,6-Naphtholdisulfonsäure, 1,3,8-Naphtholdisulfonsäure, 1,6 + 1,7-Naphthylaminsulfonsäure (Clevesche Säure) und Resorcin

Je 0,1 Mol. obiger Azokomponenten wurde unter Zusatz von 10,6 g Soda in 150 ccm Wasser gelöst und dann die Aufschlemmung von 0,1 Mol. p-Nitrobenzol-antidiazotat in 100 ccm Wasser hinzugegeben. Dann wurden die Ansätze so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis kein Antidiazotat mehr durch die Tüpfelprobe mit R-Salz und verdünnter Essigsäure nachzuweisen war. Dieser Punkt war bei allen oben angeführten Säuren nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade erreicht.

Aufarbeitung obiger Ansätze:

1. Pyrogallol + Antidiazotat

Zur heißen Farbstofflösung wurden 10 g festes Kochsalz gegeben. Beim Erkalten schied sich der Farbstoff nahezu vollständig aus. Er ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, aber auch in heißem Wasser und in Alkalien.

Dieser und alle folgenden mit Antidiazotat erhaltenen Farbstoffe wurden vergleichshalber auch auf die übliche Weise mit Diazoniumchloridlösung in bicarbonatischem und acetatischem Medium hergestellt.

Beim Eintragen in konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff, der mittels Diazoniumchloridlösung erhalten wurde, gelbstichiger braun als derjenige, der mit dem Antidiazotat hergestellt wurde. Hieraus, sowie aus den Löslichkeitsverhältnissen, besonders aber aus dem Verhalten gegen Säuren, geht hervor, daß hier zwei verschiedene Farbstoffe vorliegen.

Farbstoff aus Pyrogallol und

1. Antidiazotat	2. Diazol. + Bic.	3. Diazol. + Acet.
Löslichkeit in kaltem Wasser:		
schwer	leichter	leichter
Aufguß auf Fließpapier:		
gelbstichig grau	braun	braun
Umschlag mit HCl:		
keiner	gelb	gelb
NaOH:		
zuerst blaustichig dann schmutzigbraun	zuerst blau dann braungelb	zuerst blau dann braungelb
Na ₂ CO ₃ , NH ₃ :		
keiner	keiner	keiner
Verdünte Essigsäure:		
keiner	gelb	gelb

2. Salicylsäure + Antidiazotat

Der Farbstoff schied sich aus der Farbstofflösung in Form kleiner, gelbbrauner Nadeln aus. Reaktionen:

Farbstoff aus Salicylsäure und

1. Antidiazotat	2. Diazol. + Bic.	3. Diazol. + Acet.
Löslichkeit in kaltem Wasser:		
schwer löslich	ebenso	ebenso
Aufguß auf Fließpapier:		
gelb	ebenso	ebenso
Umschlag mit HCl:		
Aufhellung des Farbtones	ebenso	ebenso
NaOH:		
rot	rot	rot
Na ₂ CO ₃ , NH ₃ :		
etwas nach Rot	ebenso	ebenso
CH ₃ COOH:		
hellgelb	ebenso	ebenso
Lösungsfarbe in konz. H ₂ SO ₄ :		
braungelb	ebenso	ebenso

Es war also in allen 3 Fällen der bekannte p-Oxyazofarbstoff entstanden.

3. 1,3,6-Naphtholdisulfonsäure + Antidiazotat

Aus der Farbstofflösung schied sich beim Erkalten ein Farbstoff aus. Aus der Mutterlauge konnte nach dem An-

säuern mit Salzsäure und Sättigen mit Kochsalz ein zweiter Farbstoff gefällt werden.

	1,3,6-Säure + 1. Antidiazotat	2. Diazol. + Bic.	3. Diazol. + Acet.
	1. Fällung	2. Fällung	
Löslichkeitsverhältnis in kaltem Wasser:	schwer löslich	leicht löslich	löslich löslich
Aufguß auf Fließpapier:	gelbstichig-rot	rot	gelbstichig-rot gelbstichig-rot
Umschlag mit HCl:	keiner	gelb	gelb gelb
Na ₂ CO ₃ :	blaustichig-rot	blauviolett	Mischung beider
NaOH:	blauviolett	ebenso	ebenso ebenso
Essigsäure:	keiner	gelb	gelb gelb
Lösung in konz. H ₂ SO ₄ :	gelbstichig-rot	blauviolett	Mischfarbe

Die Farbstoffe, die durch Kuppeln der 1,3,6-Säure mit Diazoniumchloridlösung erhalten wurden, stellen gleichfalls eine Mischung der beiden mit Antidiazotat erhaltenen Farbstoffe dar. Hier und in allen folgenden Fällen wurden auch die beiden mit Diazoniumchlorid erhaltenen Farbstoffe getrennt und in fester Form abgeschieden. Aus dem Farbton des ursprünglichen Farbstoffgemisches ist deutlich zu ersehen, daß in der Mischung der schwerer lösliche o-Oxyazofarbstoff überwiegt. Insbesondere ist dies bei der acetatischen Kupplung der Fall. Aus den oben verzeichneten Umschlagsreaktionen ist zu schließen, daß der schwerer lösliche Farbstoff der o-Oxyazofarbstoff ist, da die p-Oxyazofarbstoffe erfahrungsgemäß durch eine geringere „Echtheit“ gegenüber Säuren und Alkalien gekennzeichnet sind.

4. 1,3,8-Naphtholdisulfonsäure + Antidiazotat

Aus der Farbstofflösung schied sich beim Erkalten ein Farbstoff aus. Ein zweiter wurde aus der Mutterlauge durch Ansäuern mit Salzsäure und Sättigen mit Kochsalz ausgefällt.

Eigenschaften der Farbstoffe aus 1,3,8-Säure und

	1. Antidiazotat	2. Diazol. + Bic.	3. Diazol. + Acet.
1. Fällung	2. Fällung		
Löslichkeit in kaltem Wasser:			
schwer löslich	leicht löslich	löslich	löslich
Aufguß auf Fließpapier:			
rotstichig-gelb	ebenso	ebenso	ebenso
Umschlag mit HCl, CH ₃ COOH:			
keiner	keiner	keiner	keiner
NaOH:			
blau	blau	blau	blau
Na ₂ CO ₃ , NH ₃ :			
keiner	blau	etwas blauer	etwas blauer
Lösung in konz. H ₂ SO ₄ :			
blautichig-rot	blauviolett	Mischfarbe	

Auch im Falle der 1,3,8-Naphtholdisulfonsäure war also weder bei der Kupplung mit Antidiazotat noch mit Diazoniumchloridlösung eine einheitliche Farbstoffbildung eingetreten, doch läßt die Mischfarbe des Kupplungsproduktes aus der 1,3,8-Säure und der Diazoniumchloridlösung deutlich das Überwiegen des schwerer löslichen Farbstoffes erkennen, der auch im vorliegenden Falle als o-Oxyazofarbstoff anzusehen ist.

5. 1,6- + 1,7-Naphthylaminsulfonsäure + Antidiazotat

Aus der Farbstofflösung konnte erst nach Sättigen mit Kochsalz und Ansäuern der Farbstoff gefällt werden.

Eigenschaften der Farbstoffe aus 1,6- + 1,7-Säure und

	1. Antidiazotat	2. Diazol. + Bic.	3. Diazol. + Acet.
Löslichkeit in kaltem Wasser:			
schwer löslich	schwer löslich	schwer löslich	
Aufguß auf Fließpapier:			
blautichig-rot	desgl.	desgl.	
Umschlag mit HCl, CH ₃ COOH:			
rot	rot	rot	
NaOH, Na ₂ CO ₃ , NH ₃ :			
rotstichig-blau	desgl.	desgl.	
Lösung in konz. H ₂ SO ₄ :			
blauviolett	desgl.	desgl.	

Es ist zu vermuten, daß, wie vorauszusehen, sich bei allen 3 Kupplungsarten nur die entsprechenden p-Aminoazofarbstoffe gebildet haben.

6. Resorcin und Antidiazotat

Der Farbstoff schied sich beim Erkalten nahezu vollständig aus und läßt sich aus Alkohol in feinen, kleinen Nadeln krystallisieren.

Die Eigenschaften der Farbstoffe aus Resorcin und

1. Antidiazotat 2. Diazol. + Bic.

waren in allen Fällen vollkommen gleich.

Löslichkeit in kaltem Wasser: schwer löslich.

Aufguß auf Fließpapier: gelb.

Umschlag mit HCl: hellgelb.

Na_2CO_3 , NH_3 : etwas grünlich.

NaOH: blauviolett.

Lösung in konz. Schwefelsäure: gelb.

Auch die Schmelzpunkte der beiden Farbstoffe wurden übereinstimmend zu 172° befunden.

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen
Hochschule München

Beiträge zur Kenntnis der Diazoverbindungen

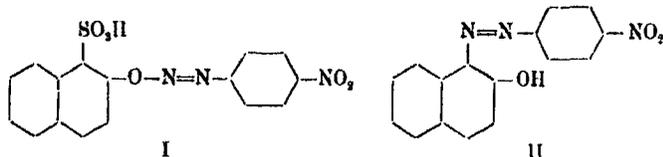
(IV. Mitteilung¹⁾)

Von Hans Th. Bucherer und Gert von der Recke

(Eingegangen 1. Oktober 1931)

Theoretischer Teil

Läßt man (nach D.R.P. 98305) 2,1-Naphtholsulfonsäure mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in stark saurer Lösung reagieren, so bildet sich weder die von Bucherer und Sonnenburg²⁾ in sodaalkalischer oder bicarbonatischer Lösung, durch Substitution des H-Atoms der OH-Gruppe, hergestellte äußerst labile Diazoxyverbindung von der Formel I, deren Reaktionen von Bucherer und Tama näher untersucht wurden, noch das Pararat, ein Oxyazokörper von der Formel II, den man aus



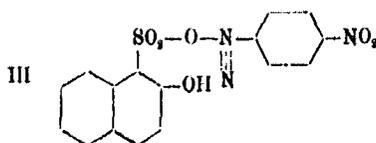
der labilen Diazoxyverbindung erhält, wenn man die bicarbonatische Lösung der letzteren in konz. Säure einträgt. Es entsteht vielmehr, infolge Substitution des H-Atoms der Sulfo-
gruppe durch den Diazoniumrest, ein schwer lösliches Diazoniumsalz von der Formel III, ein Diazoniumnaphtholsulfonat,

¹⁾ Vgl. Bucherer u. Tama, dies. Journ. [2] 127, 39 ff. (1930); Bucherer u. Möhlau, dies. Journ. [2] 131, 193 ff. (1931); Bucherer u. Fröhlich, dies. Journ. [2] 132, 72 ff. (1931).

²⁾ Ber. 42, 48 (1909).

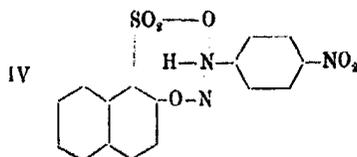
an dem die 2,1-Naphtholsulfonsäure als Säurekomponente beteiligt ist.

Das Patent Nr. 280371¹⁾ erwähnt die Umwandlung der „sodaalkalischen Lösung“ des Diazoniumsulfonats durch Säuren oder saure Salze in Pararot.



Man erkannte jedoch nicht, daß diese Umsetzung über die von Bucherer und Sonnenburg dargestellte Diazooxyverbindung geht, und nahm an, daß das Sulfonat unmittelbar in Pararot übergehe. Es gelang nun Bucherer und Tama²⁾ nachzuweisen, daß bei allen Reaktionen, bei denen durch nachfolgendes Ansäuern das Sulfonat sich in Paranitranilinrot, sog. Pararot, umwandelt, die erwähnte Diazooxyverbindung als Zwischenprodukt entsteht.

Gemäß einem von Bucherer in Vorschlag gebrachten Reaktionsschema geht das Diazoniumnaphtholsulfonat III mit Natriumbicarbonat in die Diazooxyverbindung I über und letztere kann als das Endprodukt einer intramolekularen Anlagerung, analog der Anlagerung eines Phenols an die dreifache Stickstoffbindung einer Diazoniumverbindung, angesehen werden; als Zwischenprodukt entsteht der Körper IV.

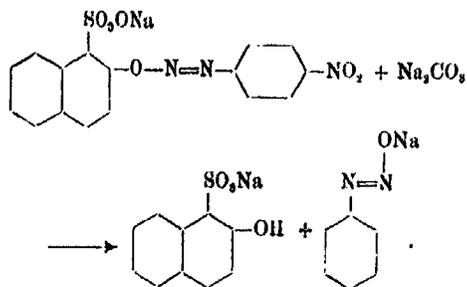


Trägt man eine Lösung der Diazooxyverbindung in Soda ein, so wird sie teilweise in das Natriumsalz der 2,1-Naphtholsulfonsäure und p-Nitrobenzoldiazotat gespalten, wie die Untersuchungen von Bucherer und Möhlau³⁾ zeigten:

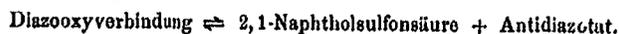
¹⁾ Friedländer 12, S. 375.

²⁾ Dies. Journ. [2] 127, 39 ff. (1930).

³⁾ Dies. Journ. [2] 131, 193 ff. (1931).



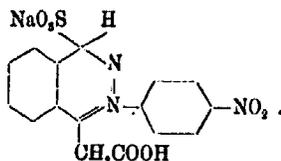
Zwischen der Diazoxyverbindung einerseits und der 2,1-Naphtholsulfonsäure + Antidiazotat andererseits stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein:



Es lag nahe, diese Gleichung im Sinne von rechts nach links zu erfüllen und aus 2,1-Naphtholsulfonsäure und Antidiazotat die Diazoxyverbindung zu erzeugen.

Bucherer und Fröhlich¹⁾ versuchten dieses, indem sie Antidiazotat und 2,1-Naphtholsulfonsäure in bicarbonatischer Lösung zusammenbrachten, denn nach den bisherigen Erfahrungen war die Entstehung der Diazoxyverbindung durch bicarbonatisches Medium begünstigt. Bucherer und Fröhlich leiteten daher in die Lösung mehrere Tage lang Kohlensäure ein, um die Bildung von Soda (aus dem NaOH des Antidiazotats und dem Bicarbonat) zu verhindern.

Der Vollständigkeit halber sei bemerkt, daß in Gegenwart von Soda die sich bildende Diazoxyverbindung laut den Versuchsergebnissen von Bucherer und Möhlau²⁾ zum Teil, wenn auch sehr langsam, in eine neue Verbindung, das sog. Gelb I, verwandelt wird, dem etwa folgende Konstitution³⁾ zuzuschreiben ist:



¹⁾ Dies. Journ. [2] 132, 71 ff. (1931).

²⁾ A. u. O.

³⁾ Vgl. Rowe, „The Chem. Age“ vom 23. III. 23, Nr. 302, Bd. XII, S. 308 und Journ. Chem. Soc. S. 690 (1926).

Leitet man aber in das Reaktionsgemisch Kohlensäure ein, so wird die Soda in Natriumbicarbonat umgewandelt und damit die Vorbedingung zur Entstehung der Diazooxyverbindung erfüllt.

Parallel mit dem obenerwähnten Versuch setzten Bucherer und Fröhlich einen zweiten Versuch an, indem sie in eine wäßrige Lösung von Antidiazotat + 2,1-Naphtholsulfonsäure (Na-Salz) ohne Zusatz von Natriumbicarbonat Kohlensäure einleiteten.

In beiden Versuchen war die Reaktion nach etwa 12 Tagen beendet, und es hatte sich ausschließlich Pararot gebildet. Auch konnte in beiden Fällen festgestellt werden, daß die Reaktion über die Diazooxyverbindung als Zwischenstufe ging. Ferner konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß die Kohlensäure das Paranitrobenzolandiazotat zu Paranitrobenzoldiazoniumcarbonat isomerisiert. Hierdurch würde auch die größere Reaktionsfähigkeit der Diazoverbindung erklärlich werden.

Die Paranitrobenzoldiazoniumverbindung reagiert nun mit 2,1-Naphtholsulfonsäure unter Bildung der Diazooxyverbindung, die sich in kohlensaurem Medium allmählich in Pararot umwandelt.

Jedenfalls geht aus den Versuchen hervor, daß die Kohlensäure und das Natriumbicarbonat bzw. beide zusammen den Reaktionsverlauf unerwartet stark beeinflussen. Es lag daher nahe systematisch zu untersuchen, wie sich das Paranitrobenzolandiazotat gegen diese Reagenzien verhält. Ferner regten diese Versuche dazu an, auch noch andere schwache Säuren unter später noch anzugebenden Bedingungen auf Antidiazotat und im weiteren Verlauf der Untersuchungen auch auf Diazoniumverbindungen einwirken zu lassen. Die Versuche von Bucherer und Fröhlich wurden, soweit sie die oben erwähnten Vorgänge betrafen, wiederholt. Daran schlossen sich weitere Versuche an, die dieses interessante Gebiet klären sollten.

Es ist bekannt¹⁾, daß Nitrodiazoniumverbindungen in mineralsaurem Medium eine gewisse Beständigkeit besitzen, die mit wachsender Acidität der Säure zunimmt, während sie

¹⁾ Vgl. C. G. Schwalbe, Ber. 38, 2196 (1905).

in schwachsaurem, z. B. essigsaurom Medium leicht zersetzlich sind.

Auch die Untersuchungen von Bucherer und Fröhlich über den Zerfall von Diazoniumverbindungen in Lösungen schwacher Säuren führten zu dem Ergebnis, daß unter gewissen Bedingungen diese Vorgänge sich in eigenartiger, bisher nicht bekannter Weise vollziehen. Bucherer und Fröhlich konnten nachweisen, daß die Diazoverbindungen der Nitraniline gegen schwache Säuren, wie Kohlensäure, Borsäure, Essigsäure, Oxalsäure usw., eine auffallende Reaktionsfähigkeit zeigen.

So entstand bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Nitrobenzoldiazotat, neben salpetriger Säure, Diazoaminokörper; vor allem aber fand eine sehr schnelle Isomerisierung des Antidiazotats zur Diazoniumverbindung statt. Diese Diazoniumverbindung verschwindet aber bei weiterer Einwirkung der Kohlensäure gleichfalls, so daß mit bicarbonatischer oder acetatischer R-Salzlösung die Diazoniumverbindung des Nitranilins nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Filtrierte man nun vom ausgeschiedenen Diazoaminokörper und erwärmte das Gemisch aus Filtrat und bicarbonatischer oder acetatischer R-Salzlösung, so trat allmählich Kupplung ein. Der R-Salz-Farbstoff blieb auch in der Kälte in Lösung. Auch die mit verschiedenen anderen Komponenten, wie Resorcin und β -Naphthol, entstehenden Farbstoffe unterschieden sich deutlich von den bekannten, mit denselben Komponenten und der ursprünglichen Diazoniumverbindung erhaltbaren Farbstoffen.

Es hatte sich offenbar eine neue Diazoverbindung gebildet, und wie die weitere Untersuchung ergab, war die Nitrogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt worden.

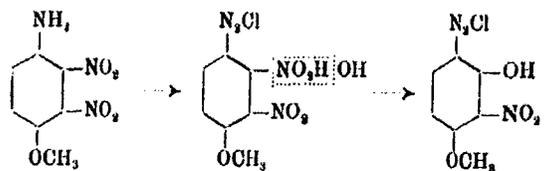
Daß negative Gruppen in o-Stellung zur Diazogruppe unter bestimmten Umständen durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden können, ist in einigen Fällen bereits bekannt.¹⁾

R. Meldola und J. V. Eyre²⁾ ist es gelungen, durch die

¹⁾ Vgl. Friedländer 6, 896, D.R.P. 139327 der B.A.S.F.

²⁾ Houben-Weyl 4, 226; Proc. 18, 160 (1902); Chem. Zentralbl. 1902, 2, 354; vgl. ferner Friedländer 6, 894, D.R.P. 139268 der B.A.S.F., betr. o-Nitranilin-p-sulfonsäure, sowie Nietzki u. Battegay, Ber. 39, 79 ff. (1906).

Diazotierung von Dinitro-p-Anisidin in Gegenwart von Essigsäure die zur Diazoniumgruppe o-ständige Nitrogruppe durch Hydroxyl zu ersetzen:



Die von Nietzky und Lerch¹⁾ beschriebene Diazoverbindung der o-Nitranilin-p-sulfonsäure wird in eine Lösung von überschüssigem Bicarbonat eingetragen: es entwickelt sich Kohlensäure, und die Flüssigkeit färbt sich braun unter Bildung des diazo-phenolsulfonsauren Salzes.

Den bisher vorliegenden Versuchen kann entnommen werden, daß die Lockerung der Bindung der negativen Gruppen (Cl, Br, NO₂) am Phenylkern, die in o-Stellung zur Diazogruppe stehen, wesentlich durch diese mitbedingt wird. Die Reaktion verläuft häufig schon glatt beim Eintragen des Diazoniumsalzes in Natriumbicarbonat- oder Natriumacetatlösung. Bedingung eines glatten und schnellen Verlaufes dieser Reaktion ist aber, daß mehrere negative Substituenten am Benzolkern vorhanden sind. Noelting und Battagay²⁾ wiesen z. B. nach, daß bei der Trichlor-Metanilsäure die Ablösung eines Chloratoms sehr leicht vollständig vor sich geht, bei der Dichlorverbindung der Sulfanilsäure schon schwieriger (nur bei etwa 40%) und bei deren Monochlorverbindung nur in geringem Maße (bei etwa 25%). Sitzt die negative Gruppe in m-Stellung zur Diazogruppe, so wird dadurch keine Lockerung herbeigeführt.

Die Untersuchungen am o- und p-Nitranilin führten zu neuen Ergebnissen. Es wurde festgestellt, daß bei der Einwirkung von Kohlensäure auf die Diazoverbindung aus o-Nitranilin sich etwa 45% in die Diazoverbindung des o-Aminophenols umwandeln, bei Anwendung der Diazoverbindung aus p-Nitranilin etwa 26%. Die Reaktionsdauer war im Falle der Diazoverbindung des p-Nitranilins viel kürzer als bei der Diazoverbindung

¹⁾ Ber. 21, 3221 ff. (1888).

²⁾ Ber. 39, 79 (1906).

des o-Nitranilins. Die Verschiedenheit der Ausbeuten hat ihren Grund darin, daß sich aus der Diazoniumverbindung des p-Nitranilins viel schneller Diazoaminokörper bildet als aus der Diazoniumverbindung des o-Nitranilins, wodurch die erstere dem Einfluß der Kohlensäure in bicarbonatischer Lösung, die den Ersatz der Nitrogruppe durch die Hydroxylgruppe bewirkt, rascher entzogen wird.

Es ist von Interesse festzustellen, daß die Reaktion erst dann beendet ist, wenn die aus dem Antidiazotat durch Einwirkung von Kohlensäure und Bicarbonat entstandene Diazoniumverbindung vollständig verschwunden ist. So lange diese noch vorhanden ist, können sich sowohl die Diazoverbindungen des entsprechenden Aminophenols als auch Diazoaminokörper bilden. Es geht daraus auch hervor, daß die Diazoniumgruppe die Labilität der o- und p-ständigen negativen Gruppen bewirkt und nicht die Antidiazogruppe.

Was die Entstehung der Diazoaminoverbindung anbelangt, so finden sich auch dafür in der Literatur analoge Fälle.¹⁾

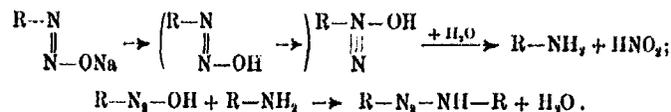
Der jenen älteren Versuchen zugrunde liegende Gedanke war der, durch ganz allmähliche Zugabe der betreffenden Reagenzien zur Diazoniumlösung, die geeigneten Bedingungen herzustellen für die Kupplung des durch die hydrolytische Spaltung entstandenen p-Nitranilins mit dem Diazoniumchlorid, die bei der gewöhnlichen Diazolösung, infolge ihres geringen Gehalts an p-Nitranilin und der im Verhältnis dazu großen Menge HCl, nicht eintreten kann.

Die tropfenweise Zugabe von NaOH, Na₂CO₃ und NaHCO₃ bewirkte die Entstehung eines Gemisches von Verbindungen, bestehend aus Diazoaminokörper, Isodiazotat und einer in Alkali unlöslichen Substanz mit 12,9% Stickstoff. Die durch Einleiten von Kohlensäure in unserem Fall bewirkte Entstehung von Bicarbonat führt also zu den günstigsten Bedingungen, die die Spaltung des entstandenen Diazoniumcarbonats (siehe oben) in p-Nitranilin und NaNO₂ außerordentlich erleichtern. Das durch Bildung von Diazoaminokörper aus p-Nitranilin und Diazoniumcarbonat dem Reaktionsgemisch entzogene p-Nitranilin wird, dem Massengesetz zufolge, immer

¹⁾ Vgl. Bucherer u. Wolff, Ber. 42, 881 ff. (1909).

wieder nachgebildet, so daß ein großer Teil des Antidiazotats über die Diazoniumverbindung in den Diazoaminokörper übergeführt werden kann.

Die Entstehung des Diazoaminokörpers ließe sich also durch folgendes Reaktionsschema versinnbildlichen:



Einwirkung von Nitrit auf Diazoniumverbindungen

Die Untersuchungen über die Einwirkung von Kohlensäure auf Isodiazotate, die von den Nitro- zu den Oxydiazoverbindungen führten und dabei die Entstehung von intermediär auftretenden Diazoniumverbindungen wahrscheinlich machten, ferner die Untersuchungen von Bucherer und Fröhlich über die Einwirkung anderer schwacher Säuren, wie Borsäure, verdünnte Essigsäure usw., auf Isodiazotate, die zu dem gleichen Ergebnis führten, ließen es wünschenswert erscheinen, auch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Diazoniumverbindungen zu untersuchen.

Bereits C. G. Schwalbe¹⁾ hat vor längerer Zeit gezeigt, daß die Gegenwart von salpetriger Säure die Labilität der Diazoniumgruppe äußerst stark beeinflusst. Diese Verminderung der Stabilität durch salpetrige Säure erfolgt danach nicht nur in salzsaurem Medium, sondern erst recht in einem Medium, dessen Mineralsäuregehalt durch Natriumacetat abgestumpft ist.

Den jeweiligen Zersetzungsgrad seiner Diazoniumchloridlösung maß Schwalbe durch Titrieren mit einer β -Naphthollösung von bekanntem Gehalt. Zusammenfassend seien die Versuchsergebnisse von Schwalbe erwähnt:

Die Haltbarkeit der p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung wird verringert:

1. durch den Gehalt der Lösungen an freier salpetriger Säure;
2. durch hohe Konzentration der Diazolösung;
3. durch Abwesenheit von Mineralsäure;
4. durch Einwirkungen des Lichtes, insbesondere des direkten Sonnenlichtes.

¹⁾ Ber. 38, 2196 (1905).

Sie wird erhöht:

1. durch Gegenwart überschüssiger Mineralsäure;
2. durch die Abwesenheit größerer Mengen von mineralischen Salzen.

Schwalbe hatte bei seinen Versuchen stets in mineral-saurem bzw. essigsäurem Medium gearbeitet. Auch hat er die durch Zersetzung der Diazoniumlösung eintretenden Nebenreaktionen nicht näher studiert.

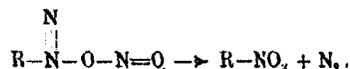
Bei unseren Untersuchungen über die Zersetzlichkeit der Diazoniumlösung in nicht kongosaurem Medium und die dabei auftretenden Zersetzungsprodukte gelangten wir zu dem überraschenden Ergebnis, daß die Diazoniumgruppe in vielen Fällen zum Teil durch die Nitrogruppe ersetzt werden kann. Auch hier besteht, wie im Falle der Einwirkung von Kohlensäure auf das Antidiazotat bzw. die intermediär entstehende Diazoniumverbindung, die Neigung, zunächst die negative Nitrogruppe durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, also ein Diazophenol entstehen zu lassen. Diese Reaktion spielt hier aber vielfach nur eine untergeordnete Rolle.

Bereits Sandmeyer¹⁾ hatte gefunden, daß die Diazo-gruppe unter gewissen Bedingungen durch verschiedene negative Gruppen, insbesondere auch durch die Nitrogruppe ausgetauscht werden könne. Ein solcher Austausch wird nach Sandmeyer ausgeführt, indem man die neutrale Lösung eines Diazonium-nitrats oder -sulfats mit der äquimolekularen Menge Natrium-nitrit und dann mit fein verteiltem Kupferoxydul versetzt. Es bildet sich zunächst wohl ein Diazoniumnitrit:



das unter Stickstoffentwicklung in die Nitroverbindung übergeht, indem der Rest $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ sich in die Nitrogruppe

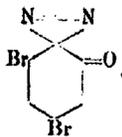
$-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ umlagert:



Hantzsch und verschiedene andere Forscher haben die Sandmeyersche Methode mit Erfolg verbessern können; sie

¹⁾ Vgl. Houben-Weyl IV, 176 ff.; Ber. 20, 1494 (1887).

arbeiteten aber stets mit Katalysatoren und in kongosaurem Medium. Orton¹⁾ ist es zuerst gelungen, ohne die Einwirkung von Katalysatoren, aus 2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumsulfat durch überschüssiges Kaliumnitrit 2,4,6-Tribromnitrobenzol zu erhalten. Er ließ 2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumsulfat auf eine große Menge überschüssiger Kaliumnitritlösung (1 Mol. auf 20 Mol.) in sehr starker Verdünnung einwirken. Die Nitroverbindung fiel als weißer Niederschlag aus und wurde durch Wasserdampfdestillation und Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten. Die gelbe Mutterlauge enthielt das 4,6-Dibrom-2-Chinondiazid, $C_6H_2Br_2ON_2$:



Außerdem wird nach Ortons Angabe²⁾ ein gelbes Pulver gebildet, das, wie er vermutet, ein trimolekulares Oxyazokondensationsprodukt des Chinondiazids darstellt.

Einwirkung von Cyaniden auf Diazoniumverbindungen

Im Hinblick auf die bemerkenswerten Ergebnisse bei der Einwirkung von Nitrit auf Diazoniumverbindungen wurde auch die Einwirkung der Cyanide auf diese Verbindungen geprüft, um festzustellen, ob es möglich ist, auf analoge Weise, durch Ersatz der Diazoniumgruppe, zu den überaus wichtigen aromatischen Nitrilen zu gelangen. Zu ihrer Herstellung dient bekanntlich bisher die Sandmeyersche Reaktion, die unter Vermittlung von Kaliumkupfercyanür in glatter Weise zum Ziele führt. Die Ausbeute ist gut und beträgt z. B. für Benzonnitril³⁾ aus Anilin 63% d. Th. und für p-Nitrobenzoesäure⁴⁾ über p-Nitrobenzonnitril aus p-Nitranilin gleichfalls 63% d. Th.

Die Versuche, die bisher gemacht wurden, ohne Katalysatoren, durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Dia-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 83, 806 (1903).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1903, II, S. 194, 425.

³⁾ Ber. 17, 2658 (1884).

⁴⁾ Ber. 18, 1498 (1885).

zoniumverbindungen, ein Nitril zu gewinnen, führten nicht zum gewünschten Ziel. So stellten z. B. H. H. Cunze und Hübner¹⁾ Versuche an, um aus Blausäure und Diazoaminobenzoesäure Cyanbenzoesäure zu erhalten; sie erhielten statt dessen aber Aminobenzoesäure neben harzartigen Körpern.

Läßt man aber nach Hantzsch²⁾ die Cyankalilösung in geringem Überschuß vorsichtig in die überschüssige Salzsäure enthaltende, auf -5° gekühlte diazotierte Lösung der Anilibase einfließen und sorgt dafür, daß die Reaktion bis zum Ende schwach sauer bleibt, so erhält man die Diazocyanide. Es entsteht zuerst die Synverbindung; diese lagert sich aber außerordentlich leicht in die Antiform um.

Zu etwas anderen Ergebnissen gelangt man, wenn man umgekehrt die gut gekühlte wäßrige Lösung von Diazoniumsulfat oder -nitrat in eine gut gekühlte CyK-Lösung langsam eingießt. S. Gabriel³⁾ stellte entsprechende Versuche mit diazotiertem Anilin und Cyankalium an. Er erhielt hierbei eine orangegelbe Trübung, die sich bei heftigem Umrühren sehr bald zu kleinen braunen Krystallen verdichtete. Die Analysenwerte führten zu der Formel $C_6H_6N_4 = C_6H_5.N:NCN.HCN$. Späterhin gelang es auch Hantzsch⁴⁾, auf analogem Wege ähnliche Blausäureadditionsprodukte zu erhalten. Er benutzte zu seinen Versuchen die besser faßbaren Reaktionsprodukte aus den Diazoniumverbindungen des p-Chlor- und p-Nitroanilins und erhielt dadurch Produkte vom Schmp. 103 bzw. 126°.

Nach der Meinung von Hantzsch sind diese Blausäureadditionsprodukte „Diazoimidocyanide“ von der Formel $R-N=N-C(:NH)-CN$; daher ist es auch erklärlich, daß diese Verbindungen nicht zu kuppeln imstande sind. Er glaubt, daß primär Syndiazocyanide entstehen, die erst sekundär, allerdings meist sehr rasch, beim Verweilen in der überschüssigen Blausäure enthaltenden Cyankaliumlösung durch Anlagerung von Blausäure in die Diazoimidocyanide übergehen.⁵⁾

¹⁾ Ann. chem. Pharm. 135, 106 (1866).

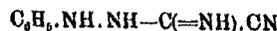
²⁾ Ber. 28, 671 (1895).

³⁾ Ber. 12, 1637 (1879).

⁴⁾ A. a. O.

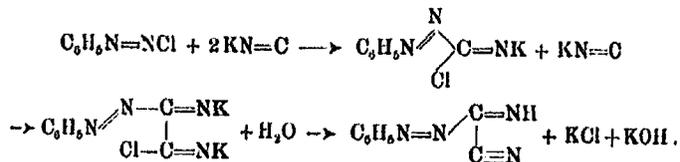
⁵⁾ Ber. 31, 637 (1898).

Es gelang ihm¹⁾ ferner, durch Reduktion des von Gabriel dargestellten Blausäureadditionsproduktes zu dem von E. Fischer entdeckten Dicyanphenylhydrazin von der Formel

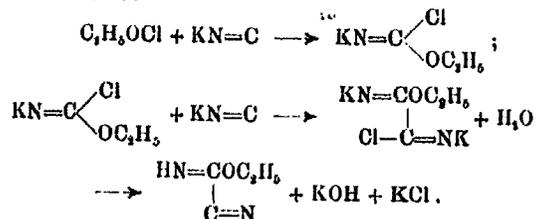


und dem Schmp. 165° zu kommen, was dafür spricht, daß dem Blausäureadditionsprodukt die von ihm angenommene Formel zukommt.

Für die Annahme dieser Formulierung spricht sich auch Nef aus. Er hat die Reaktion folgendermaßen formuliert:



Er nennt die vorliegende Verbindung Benzolazimidofornyleyanid und sieht in ihrer Entstehung einen analogen Vorgang, wie in der Bildung des von ihm dargestellten Cyanimidkohlen säureäthers aus Cyankalium, Wasser und Äthylhypochlorit:

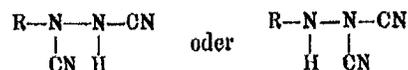


Dieser Auffassung gemäß wäre das Kaliumcyanid in der isomeren Form des Isocyankaliums an der Reaktion beteiligt.

Einen Beitrag zur Aufklärung der Konstitution liefern vielleicht die Kondensationsprodukte, die wir aus der Blausäureadditionsverbindung mit Aldehyden erhielten. Wenn man nämlich das Blausäureadditionsprodukt in Formaldehyd, Acetaldehyd oder Benzaldehyd aufschwemmt und so viel Eisessig oder Alkohol zugibt, bis alles in Lösung gegangen ist, so lassen sich durch Wasser Niederschläge ausfällen, die, nach gründlichem Reinigen mit Tierkohle, aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln auskristallisieren. Die Analysen der Ver-

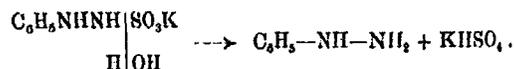
¹⁾ Ber. 28, 2082 (1895).

bindung aus dem p-Chlor-substituierten Blausäureadditionsprodukt und Formaldehyd lassen auf eine Verbindung schließen, der die Formel $C_{17}H_{10}N_6Cl_2$ zukommt. Da man auch annehmen kann, daß dem Blausäureadditionsprodukt eine Art Hydrazoformel:



zukommt, so wurde versucht, durch Einwirkung von Aldehyden auf das phenylhydrazinsulfonsaure Kalium, $C_6H_5-NH-NH-SO_3K$, dessen Konstitution eine gewisse Ähnlichkeit mit der obigen hypothetischen Formel des Blausäureadditionsproduktes zeigt, analoge Kondensationsprodukte herzustellen. Das gelang allerdings nicht. Wir stellten aber zu unserer Überraschung fest, daß Benzaldehyd mit einer konz. wäßrigen Lösung des phenylhydrazinsulfonsauren Kaliums nach etwa 20 Minuten langem Kochen ganz plötzlich reagiert, ohne daß vorher auch nur die geringsten Anzeichen für eine etwa allmählich vor sich gehende Reaktion vorhanden waren.

Es war bisher üblich, Phenylhydrazin neben phenylhydrazinsulfonsauren Salzen durch Benzaldehyd nachzuweisen, in der Annahme, daß die letzteren mit Benzaldehyd nicht reagieren. Aus dem Versuch geht aber hervor, daß diese Unterscheidung nur unter gewissen Bedingungen möglich ist, denn das aus phenylhydrazinsulfonsaurem Kalium und Benzaldehyd entstehende Produkt erwies sich nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol als Benzaldehydphenylhydrazon vom Schmp. 152°. Dieser Vorgang ist wohl so zu erklären, daß durch das längere Kochen eine Hydrolyse bewirkt wird, die zuerst einen ganz geringen Teil des phenylhydrazinsulfonsauren Kaliums in Phenylhydrazin und Kaliumbisulfat spaltet:



Das frei gewordene Phenylhydrazin wird durch Benzaldehyd sofort als Hydrazon aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die infolge der Entstehung von Bisulfat immer größer werdende Acidität beschleunigt die Reaktion immer mehr. Es bildet sich stetig neues Phenylhydrazin, das wieder mit Benzaldehyd

reagiert und so fort, bis alles Sulfonat in Phenylhydrazon übergeführt ist. Infolgedessen geht die Reaktion, sobald die Hydrolyse bei einem geringen Teil des phenylhydrazinsulfonsauren Kaliums eingetreten ist, mit fortgesetzt beschleunigter Geschwindigkeit vor sich.

Eine ähnliche Reaktion findet statt, wenn man Formaldehyd und die wäßrige Lösung des phenylhydrazinsulfonsauren Kaliums längere Zeit am Rückflußkühler kocht. Auffällig ist, daß in diesem Fall erst nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden plötzlich eine Reaktion eintritt, die einen dunkelbraunen unlöslichen Körper liefert, der außerordentlich beständig gegen Säuren und Alkalien ist und sich auch in keinem Lösungsmittel merklich löst. Man hat es hier offenbar mit einem hochmolekularen Körper zu tun, der von dem Kondensationsprodukt aus Phenylhydrazin und Formaldehyd wesentlich verschieden ist. Läßt man nämlich überschüssigen Formaldehyd auf Phenylhydrazin einwirken, so erhält man nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen eine gelbe, klebrige Masse, die ganz andere Eigenschaften aufweist.

Experimenteller Teil

A. Einwirkung von Kohlensäure auf Antidiazoverbindungen

1. Einwirkung von Kohlensäure auf p-Nitrobenzoldiazotat

Die sämtlichen von Bucherer und Fröhlich¹⁾ mitgeteilten Beobachtungen konnten bestätigt werden: die rasche Umwandlung des Antidiazotats (in 5 Minuten) in das Diazoniumcarbonat (?) beim Einleiten von CO_2 in die gesättigte und neutrale Antidiazotatlösung, und zwar zunächst ohne merklichen Übergang der Nitro- in die Oxydiazoverbindung, dann aber der allmähliche Ersatz der Nitro- durch die Hydroxylgruppe, unter gleichzeitiger Entstehung reichlicher Mengen der p-Dinitro-Diazoaminoverbindung, neben etwas p-Nitranilin, und schließlich die durch Hydrolyse der Diazoverbindung bedingte Anwesenheit von Nitrit in der wäßrigen Reaktionsflüssigkeit. Die Aushenten an den Hauptprodukten: Diazoaminoverbindung, p-Nitranilin und p-Diazophenol scheinen

¹⁾ A. a. O.

innerhalb gewisser Grenzen, je nach den Reaktionsbedingungen, zu schwanken. So z. B. betrug unsere Ausbeute an Diazaminoverbindung etwa 45%, während Bucherer und Fröhlich¹⁾ bis zu 70% und mehr feststellen konnten.

Die weiteren von Bucherer und Fröhlich angestellten Versuche, wie das Einleiten der Kohlensäure unter Druck, ferner unter Zusatz von Natriumbicarbonat, Natriumacetat, Soda und Natronlauge zur Antidiazotatlösung, wurden wiederholt und in ihren Ergebnissen bestätigt.

Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf o-Nitrobenzolandiazotat waren die Ergebnisse in bezug auf die durch Kupplung der neuen Diazokomponente mit bicarbonatischer R-Salz- und Resorcin- oder ätzalkalischer β -Naphthollösung entstandenen Farbstoffe dieselben, wie bei Bucherer und Fröhlich.

Das gleiche gilt für die Einwirkung von Kohlensäure auf m-Nitrobenzolandiazotat und für die Einwirkung von Bor- säure und verdünnter Essigsäure auf p-Nitrobenzolandiazotat.

2. Einwirkung von Kohlensäure auf das Antidiazotat des p-Nitro-o-Anisidins

Aus der technischen Nitrosaminpaste des p-Nitro-o-Anisidins wurde eine gesättigte Lösung hergestellt und in die filtrierte Lösung Kohlensäure eingeleitet. Es bildete sich sofort die Diazoniumverbindung, die sich im Vergleich zum Antidiazotat durch große Kupplungsfähigkeit mit bicarbonatischer R-Salz-, Resorcin- oder ätzalkalischer β -Naphthollösung auszeichnete. Die Eigenschaften dieser bereits in der Kälte leicht entstehenden Farbstoffe sind folgende:

p-Nitro-o-anisidin-R-Salz-Farbstoff

Aufguß auf Fließpapier: blaustichig-rot.

Mit verdünnter Salzsäure: geringe Verschiebung des Farbtones in der Richtung nach rosa.

„ „ Essigsäure: desgleichen.

„ „ Natronlauge: blaustichig-violett.

„ Ammoniak und Soda: unverändert.

¹⁾ A. a. O.

p-Nitro-o-Anisidin-Resorcinfarbstoff

Aufguß auf Fließpapier: rotbraun.

Mit verdünnter Salzsäure: Umschlag nach gold.

„ „ Essigsäure: desgleichen.

„ „ Natronlauge: Umschlag nach dunkelblau.

„ Ammoniak und Soda: unverändert.

p-Nitro-o-Anisidin- β -Naphtholfarbstoff

Aufguß auf Fließpapier: dunkelrot.

Mit verdünnter Salzsäure: Umschlag nach blaustichig-rot.

„ „ Essigsäure: desgleichen.

„ Ammoniak und Soda: unverändert.

Je länger nun Kohlensäure eingeleitet wird, desto mehr nimmt die Fähigkeit des Reaktionsproduktes, schon in der Kälte zu kuppeln, ab. Dafür entsteht in immer größeren Mengen neben einem flockigen braunen Niederschlag eine neue Diazoverbindung, die erst in der Wärme kuppelt. Nach 20stündigem Einleiten der Kohlensäure konnte überhaupt keine Diazoverbindung mehr nachgewiesen werden, die die Farbstoffe der oben beschriebenen Art lieferte. Vielmehr zeigen die aus der neuen Diazokomponente und bicarbonatischer R-Salz- und Resorcin- oder ätzalkalischer β -Naphthol-lösung gewonnenen Farbstoffe folgende Eigenschaften:

R-Salz-Farbstoff

Beim Erhitzen entsteht ein blaustichig-roter Farbstoff, der beim Abkühlen mit derselben Farbe in Lösung bleibt.

Aufguß des Farbstoffes auf Fließpapier: violett.

Mit verdünnter Salzsäure: Verschiebung des Farbtones in der Richtung nach blaustichig-rot.

„ „ Essigsäure: desgleichen.

„ „ Natronlauge: Umschlag nach rot.

„ Soda: Umschlag nach blau.

„ Ammoniak: unverändert.

Resorcinfarbstoff

Bereits in der Kälte erfolgt langsame Farbstoffbildung; in der Hitze entsteht ein braunroter Farbstoff, der mit derselben Farbe beim Abkühlen in Lösung bleibt.

Aufguß auf Fließpapier: braunrot mit gelblichem Rande.

Mit verdünnter Salzsäure: unverändert.

- Mit verdünnter Essigsäure: Umschlag nach gelbbraun.
" " Natronlauge: " " " mit vio-
" " " " " " " lettem Rand.
" Ammoniak: Umschlag nach bläulichig-rot.
" Soda: Umschlag nach violett.

β -Naphtholfarbstoff

Bereits in der Kälte tritt Farbstoffbildung ein; in der Hitze entsteht ein violetter Farbstoff, der beim Abkühlen mit derselben Farbe in Lösung bleibt.

Aufguß auf Fließpapier: dunkelbraun-violett mit violettem, dann hellgelbem Rand.

Mit verdünnter Salzsäure: Umschlag nach bläulichig-rot.

" " Essigsäure: desgleichen.

" " Natronlauge: Umschlag nach rostbraun.

" Soda: schwacher Umschlag nach rosa.

" Ammoniak: unverändert.

Die oben beschriebenen Farbstoffreaktionen lassen das Vorhandensein einer neuen Diazokomponente unzweideutig erkennen.

Wie im Falle des p-Nitranilins hatte sich auch hier während des Einleitens der Kohlensäure eine beträchtliche Menge des Diazoaminokörpers gebildet, der durch Aufspalten mit konz. H_2SO_4 in seine Komponenten zerlegt werden konnte. Im Filtrat vom Diazoaminokörper ließ sich in reichlichen Mengen Natriumnitrit nachweisen.

3. Einwirkung von Kohlensäure
auf das Antidiazotat des o-Nitro-p-Chloranilins

Die in der Technik unter dem Namen Echtrotsalz 3 GL (Griesheim-Elektron) bekannte und stabilisierte Diazoniumverbindung des o-Nitro-p-Chloranilins wurde nach den Vorschriften des DRP. 81203¹⁾ zum Antidiazotat isomerisiert. Zu diesem Zweck gießt man eine Lösung des Echtrotsalzes 3 GL, bestehend aus 5 Gewichtsteilen Diazoniumverbindung und 100 Gewichtsteilen Wasser, in 100 ccm 10 prozent. Natronlauge. Nach etwa 1 stündigem Stehen läßt sich das Antidiazotat als grünlicher Niederschlag mit Kochsalz aussalzen. Er wird abgenutscht und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen.

¹⁾ Frdl. IV, 663.

In eine wäßrige, kaltgesättigte und filtrierte Lösung dieses Antidiazotats leitet man bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure ein. In etwa einer Viertelstunde ist die Antidiazoform quantitativ zur Diazoniumform des o-Nitro-p-chloranilins isomerisiert, und man erhält durch Kuppeln der Lösung mit bicarbonatischer R-Salz- und Resorcin- oder ätzalkalischer β -Naphthollösung Farbstoffe, die folgende Eigenschaften besitzen.

o-Nitro-p-Chloranilin-R-Salz-Farbstoff

Aufguß auf Fließpapier: ziegelrot mit einem violettrosa Rand.
 Mit verdünnter Salzsäure: Umschlag nach rosa mit rotbraunem Rand.
 „ „ Essigsäure: desgleichen.
 „ „ Natronlauge: Umschlag nach violett.
 „ Ammoniak: Umschlag nach rosa.
 „ Soda: unverändert.

o-Nitro-p-Chloranilin-Resorcinfarbstoff

Aufguß auf Fließpapier: braun.
 Mit verdünnter Salzsäure: Umschlag nach gelbbraun.
 „ „ Essigsäure: desgleichen.
 „ „ Natronlauge: Umschlag nach violett.
 „ Ammoniak und Soda: unverändert.

o-Nitro-p-Chloranilin- β -Naphtholfarbstoff

Aufguß auf Fließpapier: braunrot mit grünlichem Rand.
 Mit verdünnter Salzsäure: Umschlag nach braungelb.
 „ „ Essigsäure: desgleichen.
 „ „ Natronlauge, Ammoniak und Soda: unverändert.

Je länger nun Kohlensäure eingeleitet wird, desto geringer wird die Fähigkeit des Reaktionsgemisches, schon in der Kälte zu kuppeln. Dafür entsteht in immer größeren Mengen eine neue Diazoverbindung, die, mit bicarbonatischer R-Salz- und Resorcin- oder ätzalkalischer β -Naphthollösung gekuppelt, neuartige Farbstoffe liefert mit folgenden Reaktionen.

R-Salz-Farbstoff

Die Kupplung erfolgt erst in der Hitze zu einem violetten Farbstoff, der mit derselben Farbe auch in der Kälte in Lösung bleibt.

Aufguß auf Fließpapier: braunviolett mit rosa Rand.
 Mit verdünnter Salzsäure: Umschlag nach bläustichig-rosa.
 „ „ Essigsäure: desgleichen.

- Mit verdünnter Natronlauge: Umschlag nach gelbbraun.
 „ Ammoniak: Umschlag nach rotviolett.
 „ Soda: Umschlag nach blau.

Resoreinfarbstoff

Die Kupplung tritt langsam in der Kälte, schneller in der Hitze ein zu einem roten Farbstoff, der auch in der Kälte in Lösung bleibt.

- Aufguß auf Fließpapier: rot mit gelblichem Rand.
 Mit verdünnter Salzsäure: Umschlag nach braungelb mit gelbem Rand.
 „ „ Essigsäure: „ „ gelb.
 „ „ Natronlauge: „ „ braun mit dunkelviolettem Rand.
 „ Ammoniak: geringe Verschiebung des Farbtones nach violett.
 „ Soda: desgleichen.

β -Naphtholfarbstoff

Die Kupplung vollzieht sich schon in der Kälte zu einem braunroten Farbstoff, der in Lösung bleibt.

- Aufguß auf Fließpapier: blauschig-rot mit rosa Rand.
 Mit verdünnter Salzsäure: Umschlag nach blauschig-rosa mit violettem Rand.
 „ „ Essigsäure: desgleichen.
 „ Soda: Umschlag nach violett.
 „ Natronlauge und Ammoniak: unverändert.

Diese Farbstoffreaktionen beweisen die Existenz einer neuen Diazokomponente. Bezüglich ihrer Konstitution bedarf es noch der Feststellung, ob die Oxygruppe an die Stelle der Nitrogruppe oder des Cl-Atoms tritt, bzw. ob eine Mischung zweier Oxydiazoverbindungen vorliegt.

Während des Einleitens der Kohlensäure in die Nitrosaminlösung hatte sich auch Diazoaminokörper gebildet, dessen Menge jedoch im Vergleich zum entstandenen Diazokörper nicht beträchtlich war. Durch konz. H_2SO_4 konnte er in seine Komponenten zerlegt werden.

Die gleiche neue Diazoverbindung erhielten wir, als wir eine gesättigte wäßrige Lösung des Echtrotsalzes 3 GL in eine gesättigte wäßrige Sodalösung eintrugen. Es fiel sofort ein Körper aus, der zuerst hell war, dann aber rasch nachdunkelte. Nach 6 stündigem Stehen wurde ein Teil des Gemisches filtriert

und das Filtrat mit bicarbonatischer R-Salz- und Resorcin- und ätzalkalischer β -Naphthollösung gekuppelt. Die Eigenschaften der entstehenden Farbstoffe waren dieselben wie oben beschrieben.

Wir leiteten nun in einen weiteren Teil des Filtrats Kohlensäure ein; es war aber auch nach 6 Stunden eine weitere Veränderung nicht zu bemerken, wie an den durch Kuppeln erhaltenen Farbstoffen zu erkennen war. Der abgesetzene braune Körper erwies sich zum Teil als Diazoverbindung; durch konz. H_2SO_4 konnte auch er in seine Komponenten zerlegt werden.

B. Einwirkung von Nitrit auf Diazoniumsalze in nicht kongosaurem Medium

1. Einwirkung von Nitrit auf p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid

Wir legten in einem Becherglas 1,5 Mol. festes Nitrit vor, so daß die überschüssige Salzsäure des Diazoniumchlorids neutralisiert wird und etwa 1 Mol. Natriumnitrit im Überschuß vorhanden ist. Nun gießt man die Diazoniumlösung auf das Nitrit. Es tritt sofort Trübung ein; aber erst nach längerem Stehen bildet sich ein voluminöser Schaum. Es scheiden sich braune Flocken ab, und es entweichen in größeren Mengen nitrose Gase.

Nach etwa 6stündigem Stehen kuppelte eine Probe des Filtrats mit bicarbonatischer R-Salz- und Resorcin- oder ätzalkalischer β -Naphthollösung nicht mehr zu den bekannten p-Nitranilinfarbstoffen; wohl aber konnten durch Erhitzen — allerdings nur in sehr geringen Ausbeuten — die unter A beschriebenen p-Aminophenolfarbstoffe erhalten werden.

Wir filtrierten von den braunen Flocken und erhielten nach dem Trocknen eine Rohausbeute von etwa 87%. Es gelingt nur äußerst unvollkommen, das Produkt umzukristallisieren. Eine größere Ausbeute an p-Dinitrobenzol erhält man, wenn man das Rohprodukt mit Wasserdampf destilliert und nachfolgend aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Aus dem überdestillierten Wasser wird ein weiterer Anteil durch Ausäthern gewonnen. Es konnte auf diese Weise eine Ausbeute

von etwa 29% reinem p-Dinitrobenzol erzielt werden. Aus weiteren Untersuchungen aber ergab sich zweifelsfrei, daß die Bildung des p-Dinitrobenzols stark von der Konzentration der Diazonium- und Nitritlösung abhängt (s. S. 134). Ferner von der Menge des überschüssigen Nitrits und von der Temperatur des Reaktionsgemisches. Die bei 0° vorgenommenen Versuche erbrachten unter sonst gleichen Bedingungen keine wesentliche Erhöhung der Ausbeute im Vergleich mit Versuchen, die bei etwa 15—20° ausgeführt wurden. Natürlich ging die Bildung des p-Dinitrobenzols in der Kälte viel langsamer vor sich. Nach 12—16 Tagen kuppelte die Lösung noch mit bicarbonatischem R-Salz zum roten p-Nitranilinfarbstoff, und erst nach 18 Tagen war keine Kupplungsreaktion mehr festzustellen. Erwärmten wir dagegen das Reaktionsgemisch aus Diazonium- und Nitritlösung auf etwa 35—40°, so ging zwar die Reaktion außerordentlich schnell vor sich, und in etwa 15 Minuten war die Fähigkeit, mit bicarbonatischer R-Salzlösung zu kuppeln, vollständig verschwunden; aber die Ausbeute an p-Dinitrobenzol ist bei dieser Temperatur eine sehr viel schlechtere als bei 0° oder 15°. Man erhält in der Hauptsache dunkle Schmierer, die bei der Wasserdampfdestillation nur etwa 6% d. Th. an p-Dinitrobenzol geben.

Im allgemeinen wird durch tropfenweises Zugeben der Diazoniumlösung zur Nitritlösung und kräftiges Rühren die Reaktion wesentlich begünstigt. Die folgenden Versuche wurden demgemäß bei 15—20° unter kräftigem Rühren und tropfenweisem Zugeben der Diazoniumlösung vorgenommen.

Die Mengenverhältnisse der angewandten Substanzen waren zunächst die gleichen; nur wurden die Konzentrationen der Lösungen geändert. Zur Herstellung einer möglichst konz. Lösung des p-Nitrodiazoniumchlorids erwies sich folgende Methode als durchaus geeignet:

Angewandt: p-Nitranilin 0,1 Mol.; HCl conc. (D 1,19) 0,4 Mol.; NaNO₂ 0,1 Mol. 0,1 Mol. p-Nitranilin wird in 30 ccm kochendem Wasser und 0,4 Mol. konz. Salzsäure gelöst und durch Außenkühlung auf etwa 0° abgekühlt. Nun gibt man so viel Eis zu (etwa 20 g), daß bei nachfolgender schneller Zugabe der 22 procent. gut gekühlten Natriumnitritlösung die Temperatur nicht über 15° steigt; hierbei muß sehr gut ge-

rührt worden. Die so erhaltene klare, fahlgelbe salzsaure Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid muß nach etwa 10 Minuten langem Stehen mit Jodkalium-Stärkepapier eine sofortige Bläuung geben, d. h. es muß etwas überschüssiges NaNO_2 vorhanden sein. Auch das Nitrit wurde in gesättigter Lösung vorgelegt. Läßt man nun die Diazoniumlösung in die Nitritlösung eintropfen, so ist nach etwa 4 Stunden keine Kupplung des Gemisches mit bicarbonatischem R-Salz mehr festzustellen. Dagegen betrug die Ausbeute an Rohprodukt etwa 96% und die Gesamtausbeute an reinem p-Dinitrobenzol vom Schmp. 171° etwa 42%.

Vergrößerte man nun noch die Menge des vorgelegten Nitrits und die Menge der in der Diazoniumlösung vorhandenen überschüssigen Salzsäure, so kam man zu folgenden Ergebnissen:

	Vorgelegtes NaNO_2 in Mol.	Überschuß an HCl in Mol.	Ausbeute an reinem p-Dinitrobenzol in %
1.	2	1	42
2.	4	1	46
3.	6	1	49
4.	8	1	49,8
5.	4	3	48
6.	6	3	53
7.	8	3	56
8.	6	5	54
9.	8	5	58
10.	10	5	56

Statt einer Diazoniumlösung mit einem starken Überschuß an Salzsäure (vgl. oben) wurde eine solche mit einem möglichst geringen Überschuß an Salzsäure hergestellt und dann mit 5 Mol. einer 50 Prozent. Essigsäure versehen. Die Ausbeute an p-Dinitroverbindung betrug etwa 47%.

2. Einwirkung

von Nitrit auf o-Nitro-Benzoldiazoniumchlorid

Die Diazotierung des o-Nitroanilins wurde auf die gleiche Weise vollzogen wie die des p-Nitranilins. Doch erwies es sich als zweckmäßig, das o-Nitranilin in einem Wasser-Salzsäuregemisch von nur 70° zu lösen. Variiert man die Menge des vorgelegten Nitrits und die Menge der in der Diazonium-

lösung vorhandenen überschüssigen Salzsäure, so kommt man zu folgenden Ausbeuten an o-Dinitrobenzol:

	Vorgelegtes NaNO_2 in Mol.	Überschuß an HCl in Mol.	Ausbeute an o-Dinitrobenzol in %
1.	2	1	37
2.	4	1	45
3.	6	1	44
4.	8	1	48
5.	4	3	46
6.	6	3	51
7.	8	3	54
8.	6	5	58
9.	8	5	53
10.	10	5	56

Das o-Dinitrobenzol entsteht also, unter ungefähr denselben Bedingungen, in ähnlichen Mengen wie das p-Dinitrobenzol. Es läßt sich aus kochendem Wasser umkrystallisieren, besser aber durch Wasserdampfdestillation aus dem Rohprodukt gewinnen. Auch hier erhält man durch Ausäthern des wäßrigen Destillats noch weiteres o-Dinitrobenzol.

In ähnlicher Weise wie bei dem p-Dinitrobenzol wurde in einem Versuch, statt eines Überschusses an Salzsäure, ein Überschuß an 50 procent. Essigsäure in der Diazoniumlösung verwandt. Im übrigen aber wurden die Versuchsbedingungen des Versuches 8 (vgl. oben), d. h. dieselben Mengenverhältnisse an Säure und Nitrit angewandt. Die Ausbeute an reinem o-Dinitrobenzol betrug 41%.

3. Einwirkung von Nitrit auf m-Nitrobenzoldiazoniumchlorid

Das m-Nitranilin wurde unter denselben Bedingungen diazotiert wie das p-Nitranilin. Ließ man die Diazoniumlösung auf überschüssige Nitritlösung bei 0° einwirken, so entstanden in geringen Mengen gut ausgebildete Krystalle des reinen m-Dinitrobenzols. Durch Wasserdampfdestillation konnte aber aus dem zum größten Teil verharzten Rohprodukt reines m-Dinitrobenzol nur mit einer Ausbeute von 23% gewonnen werden. Bei 40° dagegen verharzte fast alles, und wir konnten bei der Wasserdampfdestillation nur etwa 4% an Reinprodukt erzielen. Bei 15—20° war nach etwa 2½ Stunden keine Kupplung mit

bicarbonatischer R-Salz- und Resorcin- oder ätzalkalischer β -Naphthollösung festzustellen. Auch in der Hitze kuppelte das Reaktionsgemisch nicht. Variierten wir auch hier die Menge des vorgelegten Nitrits und die Menge der in der Diazoniumlösung enthaltenen überschüssigen Salzsäure, so erhielten wir folgende Ausbeuten an reinem m-Dinitrobenzol:

	Vorgelegtes NaNO_2 in Mol.	Überschuß an HCl in Mol.	Ausbeute an m-Dinitrobenzol in %
1.	2	1	21
2.	4	1	18
3.	6	1	28
4.	8	1	23
5.	4	3	23
6.	6	3	27
7.	8	3	20
8.	6	5	22
9.	8	5	30
10.	10	5	29

Die Ausbeuten an m-Dinitrobenzol sind also unter gleichen Bedingungen wesentlich geringer als die Ausbeuten an o- und p-Dinitrobenzol.

Aus dem stark verharzten Rohprodukt ließ sich das m-Dinitrobenzol auch durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser mit Tierkohle in gleicher Ausbeute gewinnen wie mit Wasserdampf. Ein Versuch mit mineral-essigsaurer (vgl. oben) Diazoniumlösung führte zu einer Ausbeute von 24% an reinem Dinitrobenzol.

4. Einwirkung

von Nitrit auf p-Chlor-benzoldiazoniumchlorid

Das p-Chloranilin wurde in folgender Weise diazotiert: $\frac{1}{10}$ Mol. = 12,8 g p-Chloranilin werden mit $\frac{3}{10}$ Mol. = 24,79 ccm konz. HCl (D. 1,19) und darauf mit 5 ccm heißem Wasser versetzt. Es tritt völlige Lösung ein. Nun kühlt man durch Außenkühlung auf etwa 0° ab, gibt etwas Eis zur Lösung und fügt $\frac{1}{10}$ Mol. = 7,1 g NaNO_2 (96 Prozent.) in 25 ccm Wasser hinzu.

1. Versuch: Die Diazoniumlösung wurde in $\frac{1}{2}$ Mol. einer konz. Nitritlösung eingetropt. Die Reaktion ging bei etwa

15° viel langsamer vor sich, als bei den Nitrodiazoniumverbindungen. Erst nach mehreren Tagen kuppelte die Lösung mit bicarbonatischer R-Salzlösung auch in der Hitze nicht mehr. Es hatte sich nach und nach eine größere Menge eines braunen Körpers abgeschieden. Destillierte man diesen Körper mit Wasserdampf, so schied sich im Destillat ein weißer Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 83° des p-Chlornitrobenzols zeigte. Aus dem wäßrigen Destillat konnte mit Äther kein p-Chlornitrobenzol mehr gewonnen werden. Durch Reduktion wurde der erhaltene Körper wieder in p-Chloranilin übergeführt. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug etwa 85%; die Ausbeute an reinem p-Chlornitrobenzol etwa 22,5%.

2. Versuch: Der Salzsäure-Überschuß der Diazoniumlösung betrug $\frac{3}{10}$ Mol. Vorgelegt wurden $\frac{5}{10}$ Mol. Nitrit in konz. wäßriger Lösung. Die Ausbeute an reinem p-Chlornitrobenzol betrug 23% (auf das Ausgangsmaterial berechnet).

3. Versuch: Der Salzsäure-Überschuß der Diazoniumlösung betrug $\frac{6}{10}$ Mol.; vorgelegt wurden $\frac{9}{10}$ Mol. NaNO_2 in konz. wäßriger Lösung. Die Ausbeute an p-Chlornitrobenzol betrug 21,7%.

4. Versuch: Die Diazoniumlösung wurde bei etwa -10 bis -15° zu der überschüssigen Nitritlösung gegeben. Die Mengenverhältnisse entsprachen denjenigen des 2. Versuches. Die Kupplungsfähigkeit mit bicarbonatischer R-Salzlösung war erst nach etwa 47 Tagen verschwunden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 87%, an reinem p-Chlornitrobenzol 22,6%.

5. Versuch: Die Diazoniumlösung und die Nitritlösung wurden bei $40-45^\circ$ miteinander zur Reaktion gebracht. Die Kupplungsfähigkeit mit bicarbonatischer R-Salzlösung war erst nach etwa $3\frac{1}{2}$ Stunden verschwunden. Es hatten sich beträchtliche Mengen von Verharzungsprodukten gebildet. Die durch Wasserdampfdestillation gewonnene Menge an reinem p-Chlornitrobenzol betrug 11%.

Gießt man eine essig-mineralsaure Diazoniumlösung des p-Chloranilins auf überschüssiges Nitrit (Mengenverhältnisse

von Säure und Nitrit wie bei Versuch 2), so erhält man 19% an reinem p-Chlornitrobenzol.

5. Einwirkung

von Nitrit auf diazotiertes α -Naphthylamin

Das α -Naphthylamin wurde folgendermaßen diazotiert: Wir lösten $\frac{1}{10}$ Mol. α -Naphthylamin in $\frac{3}{10}$ Mol. Salpetersäure und etwa 250 ccm Wasser, kühlten die Lösung des Naphthylaminnitrats auf 0–5° ab und fügten $\frac{1}{10}$ Mol. NaNO_2 in 50 ccm Wasser hinzu. Die so dargestellte Diazoniumlösung wurde in eine konzentrierte wäßrige Lösung von $\frac{6}{10}$ Mol. NaNO_2 eingegossen. Es schied sich in größeren Mengen ein brauner Körper ab, die Kupplungsfähigkeit der Lösung mit R-Salz war erst nach etwa 6 Tagen verschwunden. Unterwirft man den braunen Körper der Wasserdampfdestillation, so lassen sich etwa 4% eines krystallinischen Körpers gewinnen. Der entstandene Körper konnte durch Reduktion mit Zink und Essigsäure wieder in α -Naphthylamin zurückverwandelt werden und erwies sich somit als α -Nitronaphthalin. Gleichzeitig scheint aber auch eine Bildung von α -Naphthol, d. h. also ein Ersatz der Diazoniumgruppe durch die OH-Gruppe, stattgefunden zu haben. Jedenfalls erwies sich der im Destillierkolben verbleibende Rückstand seinen Reaktionen nach als identisch mit dem Farbstoff Sudanbraun, dem Kupplungsprodukt aus diazotiertem α -Naphthylamin und α -Naphthol.

6. Einwirkung

von Nitrit auf diazotiertes β -Naphthylamin

Die Diazotierung des β -Naphthylamins wurde in derselben Weise vollzogen wie die des α -Naphthylamins. Gießt man die Diazoniumlösung in eine wäßrige konz. Lösung von $\frac{5}{10}$ Mol. NaNO_2 , so scheidet sich auch hier ein brauner Körper ab. Die Kupplungsfähigkeit der Diazoniumlösung war nach etwa 6 Tagen verschwunden. Wir destillierten den Körper mit Wasserdampf und erhielten im Destillat einen krystallinischen Körper, der durch Reduktion mit Zink und Essigsäure wieder in β -Naphthylamin zurückverwandelt werden konnte und sich somit als β -Nitronaphthalin erwies. Die Ausbeute an β -Nitronaphthalin betrug etwa 5,5%.

Auch hier hinterblieb im Destillierkolben eine erhebliche Menge eines dunklen Körpers, der analoge Reaktionen zeigte, wie der Farbstoff Azotürkischrot (aus diazotiertem β -Naphthylamin und β -Naphthol). Es hat also ebenfalls ein teilweiser Ersatz der Diazogruppe durch die OH-Gruppe stattgefunden.

Bei der Einwirkung von Nitrit auf diazotiertes sulfanilsaures Natrium war auch nach 11 Tagen die Kupplungsfähigkeit der Diazolösung nicht verschwunden. Es hatte also keine merkliche Einwirkung der salpetrigen Säure stattgefunden. Gleiches gilt für die Einwirkung von Nitrit auf diazotierte 1,4- und 1,5-Naphthylaminsulfonsäure.

7. Einwirkung von Nitrit auf tetrazotiertes 4,4'-Diaminodiphenyl (Benzidin)

1 Mol. Benzidin wurde mit 6 Mol. konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 2 Mol. Natriumnitrit diazotiert. Die Lösung des Tetrazochlorids ließen wir einlaufen in eine konz. Lösung von $\frac{2}{10}$ Mol. Natriumnitrit. Das Reaktionsgemisch wurde in drei Teile geteilt:

1. Teil: Die Lösung kuppelte beim Stehen in der Kälte nach etwa 5 Tagen nicht mehr mit bicarbonatischer R-Salzlösung. Es hatte sich ein brauner Niederschlag abgeschieden, aus dem sich durch Umkrystallisieren aus Eisessig mit Tierkohle ein Körper vom Schmp. 233° gewinnen ließ, der identisch war mit dem von Schultz¹⁾ dargestellten Dinitrodiphenyl. Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure konnte das Produkt wieder in Benzidin verwandelt werden. Die Ausbeute betrug 8%.

2. Teil: Die Lösung kuppelte nach 8stündigem Stehen bei etwa 15° nicht mehr mit bicarbonatischem R-Salz. Der erhaltene braune Niederschlag wurde wie oben umkrystallisiert und lieferte etwa 6% Dinitrodiphenyl.

3. Teil: Die Lösung kuppelte beim Erwärmen auf etwa 40° bereits nach 45 Minuten nicht mehr mit bicarbonatischer R-Salzlösung; Ausbeute: 6,5% an reinem Dinitrodiphenyl.

¹⁾ Ann. Chem. 174, 221 (1874).

C. Einwirkung von Cyankalium auf Diazoniumverbindungen in nicht kongosaurem Medium

Einwirkung von Cyankalium auf diazotiertes p-Chloranilin

Versuch I: Das p-Chloranilin wurde in der bereits beschriebenen Weise diazotiert. Die Diazoniumlösung enthielt auf 1 Mol. p-Chloranilin 1 Mol. überschüssige Salzsäure und wurde bei gewöhnlicher Temperatur in eine konz. Lösung von 5 Mol. Cyankalium eingetragen. Es fand eine Temperaturerhöhung statt, und gleichzeitig fiel in großen Mengen ein gelber Körper aus, der schnell dunkel wurde. Eine Probe der Mutterlauge erwies sich, bei sofortiger Filtration, als kupplungsunfähig.

Krystallisierte man die Ausscheidung aus Alkohol oder Eisessig um, so verharzte sie vollkommen. Krystallisierte man sie aus Wasser um, so erhielt man unter großen Verlusten rötlichbraune Nadeln, die den Schmp. 178° zeigten. Das Produkt wurde noch nicht näher untersucht. Als Rückstand erhielt man ein Harz, das nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser in der Kälte schnell fest wurde und den konstanten Schmp. 69° zeigte. Destillierte man das Rohprodukt mit Wasserdampf, so ging fast nichts über; im Kolben blieb als Rückstand dasselbe Harz wie oben vom Schmp. 69° . Nach dem Erkalten des Kolbeninhalts schieden sich die oben erwähnten Nadeln aus, die, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser, den Schmp. 178° zeigten und weder in der Kälte noch in der Hitze mit R-Salzlösung oder ätzalkalischer β -Naphthollösung kuppelten.

Kochte man die Nadeln in wäbriger Lösung 16 Stunden am Rückflußkühler, so verharzte allmählich das ganze Produkt. Das Harz hatte wiederum, nach mehrmaligem Auskochen mit größeren Mengen Wasser, den Schmp. 69° .

Versuch II: Die p-Chlordiazoniumlösung wurde auf -5° abgekühlt und in eine auf -15° abgekühlte konz. Cyankaliumlösung eingetropft. Die Mengenverhältnisse von Säure und Cyankalium waren dieselben wie bei Versuch I. Es schied sich sofort ein gelber Körper aus, der diese Farbe auch bei-

behielt. Die Mutterlauge kuppelte nach vollendeter Zugabe der Diazoniumlösung nicht mehr mit R-Salz- oder β -Naphthol-lösung. Saugte man den Körper ab und wusch ihn nicht sofort gründlichst mit viel eiskaltem Wasser aus, so zersetzte er sich außerordentlich leicht. Wurde er aber gut ausgewaschen, ausgepreßt und rasch im Exsiccator oder durch Aufstreichen auf Tonteller getrocknet, so war er gut haltbar. Es wurde versucht, dieses Produkt aus Äther, Alkohol oder Ligroin umzukristallisieren. Doch verharzte fast alles, und man erhielt nur eine geringe Menge langer brauner Nadeln vom Schmp. 103°.

Man erhielt das Reaktionsprodukt vom Schmp. 102—103° hingegen in nahezu reinem Zustand, wenn man so verfuhr, daß auf 1 Mol. Diazoniumverbindung mindestens 2—3 Mol. überschüssige Mineralsäure entfielen und etwa 5 Mol. KCN. Ließ man das Reaktionsgemisch nach vollendeter Zugabe der Diazoniumlösung noch etwa 30 Minuten bei +5° bis +10° stehen, saugte den Niederschlag ab und wusch ihn gut mit eiskaltem Wasser, so erhielt man ein nahezu reines Produkt vom Schmp. 102—103°, und die Ausbeute betrug etwa 97% d. Th. Der Körper verpuffte mit konz. Schwefelsäure. Die von Hantzsch¹⁾ durchgeführte Analyse dieses Körpers ergab die Zusammensetzung $C_8H_5N_4Cl$.

Destillierte man ihn mit Wasserdampf, so ging ein Teil in die gekühlte Vorlage über (Schmp. 103°). Ein weiterer Körper vom Schmp. 178° schied sich im Destillierkolben beim Erkalten aus. Ein gleichzeitig entstandenes Harz hatte den Schmp. 69°.

Das Cyanid vom Schmp. 103° wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung, bestehend aus 99% Eisessig und 1% konz. H_2SO_4 , behandelt. Es ging alles in Lösung, und gleichzeitig fand Blausäureentwicklung statt. Nach 24stündigem Stehen wurde von einem Niederschlag filtriert, der nach dem Auswaschen mit Eisessig rein weiß war und sich als Ammoniumsulfat erwies. Aus der Mutterlauge ließen sich keine definierbaren Substanzen mehr abscheiden, da alles verharzte.

¹⁾ A. u. O.

Ein weiterer Teil des Körpers vom Schmp. 103° wurde in Alkohol gelöst und darauf 10 Stunden lang Salzsäuregas eingeleitet. Auch hier fielen weiße Krystalle aus, die sich als Ammoniumchlorid erwiesen. Aus der alkoholischen Lösung ließ sich aber auch hier kein einheitliches Produkt abscheiden.

Einwirkung von Aldehyden auf das Blausäureadditionsprodukt von der Formel $C_6H_5N_4Cl$

Zu interessanten Verbindungen gelangten wir, als wir das Blausäureadditionsprodukt in alkoholischer oder eisessigsaurer konz. Lösung mit Formaldehyd, Acetaldehyd oder Benzaldehyd im Überschuß versetzten. Die jeweils erhaltenen Reaktionsgemische liefern bei langsamem Verdünnen mit Wasser dann Körper, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 50 Prozent Alkohol und Reinigen mit Tierkohle in wundervollen Nadeln auskrystallisierten. So gab das Cyanid vom Schmp. 103° mit Formaldehyd nach dem Reinigen lange weiße Nadeln vom Schmp. 135° . Die Analyse lieferte folgende Werte:

C 52,98%; H 2,68%; N 26,01%.

Erhitzte man diesen Körper mit konz. Schwefelsäure $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf $125-135^{\circ}$, so wurde er verseift und ging in ein Produkt über, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 50 Prozent Alkohol den Schmp. 201° zeigte.

Einwirkung von Cyankalium auf diazotiertes p-Nitranilin

Die Konzentrationen und Mengenverhältnisse von Cyankalium, Diazoniumverbindung und überschüssiger Säure waren dieselben wie beim p-Chloranilin. Es wurde analog dem Versuch II des vorigen Abschnittes gearbeitet. Auch hier erhielt man dadurch ein fast reines Produkt vom Schmp. 123° ; ein gänzlich reines Produkt vom Schmp. 126° konnte nur mit großer Mühe durch Umkrystallisieren aus Alkohol, Ligroin oder Äther gewonnen werden, während der größte Teil beim Umkrystallisieren verharzte und verschmierte.

Die Behandlung mit Formaldehyd in eisessigsaurer Lösung führte die Verbindung vom Schmp. 123° in ein Produkt vom

Schmp. 195° über. Es wurde aus 50 Prozent Alkohol mit Hilfe von Tierkohle in schönen Nadeln gewonnen. Die analoge Reaktion mit Acetaldehyd und Benzaldehyd führte zu Verbindungen mit den Schmp. 144° und 193°.

Einwirkung

von Cyankalium auf diazotiertes β -Naphthylamin

Die Diazoniumlösung aus 1 Mol. β -Naphthylamin und 2 Mol. überschüssiger Salzsäure wurde in eine durch Eis auf 0° gekühlte Cyankaliumlösung (5 Mol. KCN) eingetropt. Es schied sich sofort ein brauner Niederschlag aus. Nach dem Auswaschen mit viel eiskaltem Wasser, Trocknen und zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erwies sich der Körper als das von Hantzsch¹⁾ dargestellte β -Naphthalin-antidiazocyanid vom Schmp. 132–133°; es reagierte weder mit Formaldehyd noch mit Acet- oder Benzaldehyd.

Einwirkung von phenylhydrazinsulfonsaurem Natrium auf Aldehyde

Das phenylhydrazinsulfonsaure Natrium wurde folgendermaßen hergestellt:

Die Diazoniumlösung des Anilins aus 0,1 Mol. Anilin, 0,25 Mol. konz. HCl und 0,1 Mol. Natriumnitrit läßt man in eine konz. Lösung, bestehend aus 0,5 Mol. Natriumbisulfit und 0,15 Mol. Natronlauge, unter Kühlung eintropfen. Die Lösung färbt sich intensiv rotgelb und darf, nach beendigter Zugabe der Diazoniumlösung und etwa einstündigem Stehen, beim Erwärmen weder die Reaktion des Diazobenzols noch Stickstoffentwicklung noch Phenolbildung zeigen, sondern muß eine rein gelbe Farbe aufweisen; im anderen Falle fehlt es an schwefligsaurem Alkali. Dampft man nun die Lösung langsam auf dem Wasserbad ein, so scheidet sich das phenylhydrazinsulfonsaure Salz aus; es wird zweimal aus Wasser umkrystallisiert.

Ein Teil davon wurde in sehr konz. wäßriger Lösung mit Benzaldehyd am Rückflußkühler gekocht. Nach etwa 25 Minuten trat ganz plötzlich eine Reaktion ein. Es schied sich

¹⁾ Ber. 30, 2546 (1897).

gleichzeitig ein heller Körper aus, der sich nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol als identisch mit Benzaldehydphenylhydrazon erwies (Schmp. 152°).

Eine analoge Reaktion fand mit Formaldehyd statt, aber erst nach 1 1/2 stündigem Erhitzen. Auch hier trat die Reaktion ganz plötzlich ein und war auch augenblicklich beendet. Der gleichzeitig ausgeschiedene braune Körper löste sich in keinem Lösungsmittel und auch mit Wasserdampf ließ sich nichts übertreiben.

Die eingehende Untersuchung der in Abschnitt C erwähnten Verbindungen, deren Konstitution vor allem der Aufklärung bedarf, behalten wir uns vor.

Mitteilung aus dem Chem. Laborat. des Deutschen Staatsrealgymnasiums
in Dux und dem Chem. Laborat. der Landw. Fachabteilung der Prager
Deutschen Technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd

Nitrierungsversuche in der Fluorensreihe

Von Ernst Langecker

(Eingegangen am 7. Oktober 1931)

Der Zweck vorliegender Arbeit war die Herstellung von Fluorenderivaten, die in *o*-Stellung zur Carbonylgruppe substituiert sind, also von 1-Mono- oder 1,8-Disubstitutionsderivaten des Fluorens. Am geeignetsten erschien hierzu das von J. Schmidt¹⁾ beschriebene, später auch von Kuhn hergestellte 1,8-Dinitro-fluoren, für dessen Darstellung eine neue Vorschrift zur leichten Gewinnung des als Ausgangsmaterial benötigten 9-Acetylamino-fluorens ausgearbeitet wurde.

Die Versuche hatten aber nicht den gewünschten Erfolg. Es entstanden neben Dinitro-fluoren immer bedeutende Mengen von 2-Nitro-fluoren, das allein leicht, wenn auch noch nicht ganz rein isoliert werden konnte.

Die Nitrierung des 9-Acetylamino-fluorens in abgeänderter Form lieferte 2,7-Dinitro-fluoren neben einem Dinitro-fluoren von unbekannter Konstitution.

Die Nitrierung des Fluoren-oxims mit rauchender Salpetersäure in Essigsäureanhydrid führte zu eigentümlichen, leicht zersetzlichen Verbindungen, vermutlich solchen vom Typus des 9-Iso-nitro-fluorens.²⁾ Ihre Oxydation ergab ein Gemisch von nitrierten Fluorenderivaten, von denen nur ein Dinitro-fluoren mit noch unbekannter Konstitution rein dargestellt werden konnte. Auch mit starker Salpetersäure allein wurden ähnliche, leicht veränderliche Substanzen erhalten. Bei deren Oxydation entstand hauptsächlich 2,7-Dinitro-fluoren.

Die Nitrierung des Fluoren-oximacetats mit Salpetersäure und Essigsäureanhydrid ergab 2-Nitro-fluoren-oxim-

¹⁾ J. Schmidt, Ann. Chem. 370, 23 (1909); R. Kuhn u. P. Jacob, Ber. 58, 1440 (1925).

²⁾ Wislicenus u. Waldmüller, Ber. 41, 3337 (1908).

acetat, durch dessen Verseifung 2-Nitro-fluorennoxim und weiter 2-Nitrofluorenon erhalten wurde. Zur Kontrolle wurde das 2-Nitro-fluorennoxim auch aus reinem 2-Nitro-fluorenon hergestellt.

Aus diesen Versuchen geht unzweideutig hervor, daß auch die Nitrierung des 9-Acetylamino-fluorens ähnlich wie die Bromierung dieses Stoffes¹⁾ vorwiegend 2- oder 2,7-substituierte Fluorenonabkömmlinge liefert, die auch verhältnismäßig leicht gefaßt und gereinigt werden können. Anders substituierte Fluorenonderivate werden zwar gebildet, ihre Menge ist aber meistens bedeutend geringer und ihre Reindarstellung in den meisten Fällen schwierig und unvollständig. Es scheint demnach zur einwandfreien Herstellung von 1-substituierten Fluorenonderivaten nur direkte Synthese übrig zu bleiben. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Versuchstell

I. Nitrierung des 9-Acetylamino-fluorens

In einem weithalsigen Kolben wurden 5 g rohes Fluorennoxim²⁾ mit 50 ccm Essigsäureanhydrid und 10 g Zinkstaub zusammengebracht und in die durch Umschwenken gut verteilte Masse auf einmal 5 g geschmolzenes, fein zerriebenes Natriumacetat eingetragen. Nach einigen Sekunden setzte eine sehr lebhaftere Reaktion ein, die durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser etwas gemäßigt wurde. Dabei erstarrte der Kolbeninhalt fast augenblicklich zu einem steifen Brei, der durch Umrühren und Zusatz von 50 ccm Eisessig flüssiger gemacht und darauf $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluß gekocht wurde. Die fast farblos gewordene, schwach blau fluoreszierende Lösung wurde nun vom zusammengeballten Zinkstaub in eine Mischung von 700 ccm Wasser und 50 ccm konz. Salzsäure abgegossen und der ausfallende weiße Niederschlag einige Zeit damit auf dem Wasserbad digeriert. Das abgesaugte Rohprodukt blieb auch nach dem Trocknen rein weiß und schmolz nach Umkrystallisieren aus Eisessig oder Chlorbenzol scharf bei 246°.³⁾ Bei Verwendung zweier Reduktionsgefäße konnte

¹⁾ A. Eckert u. J. Ganzmüller, dies. Journ. [2] 123, 330 (1929).

²⁾ Darstellung: Schmidt u. Söll, Ber. 40, 4258 (1908).

³⁾ Kuhn u. Jacob, Ber. 58, 1440 (1925).

die acetylierende Reduktion kontinuierlich fortgeführt werden, so daß im Laufe eines Tages leicht 60 g Oxim verarbeitet werden konnten, aus denen etwa 48 g rohes 9-Acetylamino-fluoren erhalten wurden. Der Zinkstaub lieferte beim Auskochen mit Eisessig noch weitere, aber weniger reine Mengen des acetylierten Amins.

Die Nitrierung des 9-Acetylamino-fluorens mit Salpetersäure wurde genau nach den Angaben Kuhns¹⁾ durchgeführt. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes war nie scharf. Es beginnt schon bei 190° zu erweichen, wird aber erst über 200° völlig klar und durchsichtig. Es wurde deshalb zunächst in Anteilen zu je 10 g aus je 1/2 Liter Eisessig umkrystallisiert. Dadurch wurden aus 90 g Rohprodukt etwa 60 g sehr schön krystallisierter goldgelber Blättchen erhalten, die noch immer unscharf gegen 210° schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung zeigte überraschenderweise, daß ein noch schwach verunreinigtes Mono-nitro-fluorenon vorlag.

7,818 mg Subst.: 0,486 ccm N (20°, 737 mm).

C₁₁H₉O₂N Ber. N 6,2 Gef. N 6,9

Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus 1 Liter Chlorbenzol stieg der Schmelzpunkt auf 215—216° (vorher Erweichen). Durch Reduktion mit Natriumsulfid²⁾ wurde das leicht erkennbare 2-Amino-fluorenon erhalten. Es schmolz, aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, bei 150—153° und schien einheitlich zu sein. Aus sehr wenig Toluol wurde es aber in dicken, violetten Nadeln erhalten, zwischen denen unter dem Mikroskop dünne und viel hellere Nadeln von rötlicher Farbe leicht erkennbar waren. Ihre Isolierung durch weiteres Umkrystallisieren gelang nicht, doch konnte das 2-Amino-fluorenon über die Acetylverbindung (Schmp. 224—225° nach einmaligem Umkrystallisieren aus Chlorbenzol) leicht gereinigt werden und schmolz bei 157—158° (unkorr.).³⁾

Das Rohprodukt der Nitrierung enthielt 8,8% Stickstoff.

7,505 mg Subst.: 0,580 ccm N (23°, 752 mm). Gef. N 8,8.

¹⁾ Kuhn u. Jacob, Ber. 63, 1440 (1925); Schmidt u. Stützel, Ann. Chem. 370, 23 (1909).

²⁾ Eckert u. Langecker, dies. Journ. [2] 118, 269 (1928).

³⁾ Diels, Ber. 34, 1765 (1901).

Dieser Befund würde einem Gehalt von etwa 88% 2-Nitrofluorenon entsprechen.

Obwohl zu erwarten war, daß das in den Eisessigmutterlaugen enthaltene Dinitrofluorenon noch stark mit Mono-nitrofluorenon verunreinigt sein würde, wurde dennoch die ursprünglich geplante partielle Reduktion nach Brand¹⁾ ausgeführt. Die Aufarbeitung erwies sich als schwierig und zeitraubend und lieferte keine brauchbaren Ergebnisse, da aus dem entstandenen Gemisch von Mono-amino-fluorenon, Diamino-fluorenon und Nitro-amino-fluorenon weder durch Umkrystallisieren noch durch Überführung in die Acetylverbindungen einheitliche Substanzen gewonnen werden konnten.

Die in der Chlorbenzolmutterlauge vom unreinen 2-Nitrofluorenon enthaltenen Reste wurden vollständig mit Natriumsulfid reduziert. Die erhaltenen Amine waren, wie zu erwarten war, nicht einheitlich. Ihre braunviolette Farbe ließ auf einen bedeutenden Gehalt an 2-Amino-fluorenon schließen und weder durch Umkrystallisieren aus Wasser noch durch Überführen in die Acetylverbindungen konnte eine Trennung bewerkstelligt werden.

Die Nitrierung des 9-Acetyl-amino-fluorens wurde auf die gleiche Art noch einigemal mit kleineren Mengen wiederholt. Die Reduktion der Nitrierungsprodukte lieferte aber immer bedeutende Mengen von 2-Amino-fluorenon. So wurden z. B. aus 5 g rohem Nitrierungsprodukt durch Reduktion mit Zinnchlorür, Eisessig und konz. Salzsäure in der von Schmidt angegebenen Weise²⁾ 3,8 g Amin erhalten, das schon äußerlich ganz das Aussehen des 2-Amino-fluorens hatte und auch tatsächlich zum großen Teile aus diesem bestand. Daneben wurden noch 0,8 g eines blaßroten Amins erhalten, das nicht näher untersucht wurde.

II. Nitrierung des 9-Acetylamino-fluorens mit rauchender Salpetersäure in Essigsäureanhydrid

10 g 9-Acetylamino-fluoren wurde mit einem unter Kühlung bereiteten Gemisch von 100 ccm Essigsäureanhydrid und 10 ccm Salpetersäure ($D = 1,48$) übergossen. Unter starker

¹⁾ Brand, dies. Journ.[2] 74, 449, 469 (1906).

²⁾ Schmidt u. Stützel, Ann. Chem. 370, 81 (1909).

Erwärmung trat in kurzer Zeit Lösung ein. Durch Kühlen mit kaltem Wasser wurde die Temperatur gemäßig und bald schieden sich gelbliche Krystalle breiförmig aus, die nach dem Absaugen zuerst mit wenig Eisessig, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug 6 g. Das Produkt wurde aus Chlorbenzol umkrystallisiert und lieferte so 3 g eines gut krystallisierten, gelblichweißen Produktes, das bei 270° noch nicht geschmolzen war. Stickstoffbestimmung und Reduktion zeigten, daß 2,7-Dinitro-fluoren vorlag.

5,804 mg Subst.: 0,551 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{12}H_8O_4N_2$ Ber. N 10,9 Gef. N 10,9.

Die Oxydation wurde mit 12 g Natriumbichromat, 30 ccm Eisessig und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure in der Hitze durchgeführt und lieferte das bekannte 2,7-Dinitro-fluoren (Schmp. 290°¹⁾, das an seinem Schmelzpunkt und an der charakteristischen violetten Lösungsfarbe des durch Reduktion entstandenen 2,7-Diaminofluorens leicht erkannt werden konnte.

Durch Eintrocknen der Chlorbenzollutterlauge wurde der unreine Rest gewonnen, der nach Oxydation und mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig ein Dinitro-fluoren lieferte, das bei 236—237° schmolz. In konz. Schwefelsäure war es mit gelber Farbe löslich. Die Reduktion mit Natriumsulfid ergab ein Diamino-fluoren, das in heißem Wasser verhältnismäßig leicht löslich war und aus der weinroten Lösung in schimmernden, rotbraunen Nadeln krystallisierte. Es schmolz bei 196°.

4,813 mg Subst.: 0,570 ccm N (28°, 746 mm).

$C_{12}H_{10}ON_2$ Ber. N 13,3 Gef. N 13,2.

Die mit Essigsäureanhydrid hergestellte Acetylverbindung krystallisierte aus Eisessig oder Alkohol in gelben, kleinen Nadeln, die bei 290° noch nicht geschmolzen waren. In kalter konz. Salzsäure war sie leicht löslich und fiel beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Verseift wurde sie erst durch längeres Kochen mit Salzsäure. Die Stellung der Aminogruppen ist nicht bekannt.

Durch Eingießen der mit Eisessig verdünnten Nitrierungs-

¹⁾ Schmidt u. Bauer, Ber. 33, 3746 (1906).

mutterlauge in Wasser wurden nur noch klebrige Massen erhalten, aus denen nach erfolgter Oxydation durch oftmaliges Umkrystallisieren noch eine geringe Menge des eben beschriebenen Dinitrofluorenonis isoliert werden konnte. Der Rest hiervon wurde nicht mehr untersucht.

III. Nitrierung des Fluorenon-oxims mit rauchender Salpetersäure und Essigsäureanhydrid

In ein Gemisch von 320 ccm Essigsäureanhydrid und 120 ccm Salpetersäure ($D = 1,48$), das unter starker Kühlung durch sehr langsames Eintragen der Säure bereitet worden war, wurden 78 g fein zerriebenes Fluorenon-oxim derart eingetragen, daß die Temperatur nicht über 15° stieg. Die ersten Anteile lösten sich unter Entwicklung von Stickoxyden fast völlig auf, später trat Ausscheidung einer hellgelben Krystallmasse ein, die nach einiger Zeit abgesaugt und einigemal mit je 50 ccm Eisessig gewaschen wurde. Auswaschen mit Wasser unterblieb, getrocknet wurde durch tagelanges Stehenlassen der möglichst stark abgepreßten Krystallmasse über Kaliumhydroxyd im Vakuum. Die Ausbeute betrug 77 g.

Die trockene, schwach gelbe Verbindung ließ sich nicht umkrystallisieren, da sie sich schon bei schwachem Erwärmen mit oder ohne Lösungsmittel unter Abspaltung nitrosen Gases zersetzt. In alkoholischer Lauge war sie leicht löslich. Dabei trat Farbumschlag in Orangegelb ein und durch weiteren Zusatz von Lauge wurden feine gelbe Nadelchen abgeschieden. Vermutlich waren durch Oxydation der Oximgruppe Verbindungen vom Typus des 9-Isonitrofluorens entstanden, das ein ganz ähnliches Verhalten zeigt.

Ohne weitere Untersuchung wurden 75 g des trockenen Rohproduktes mit 300 ccm Eisessig und 25 ccm konz. Schwefelsäure 1 Stunde rückfließend gekocht. Unter reichlicher Entwicklung von nitrosen Gasen trat zuerst völlige Lösung ein. Nach etwa 10 Minuten schieden sich aus der gelbroten Lösung fast momentan gelbe Krystalle in einer Menge von 30 g aus. Sie wurden in heißem Chlorbenzol gelöst. Aus der erkalteten Lösung wurden gegen 10 g einer in goldgelben, stark glänzenden Blättchen krystallisierenden Substanz abgeschieden, deren Schmelzpunkt über 300° lag.

Sie erwies sich als ein neues Dinitro-fluorenon, das in heißem Eisessig ziemlich schwer löslich war. In konz. Schwefelsäure löste es sich mit gelber Farbe.

6,281 mg Subst.: 0,561 ccm N (24°, 748 mm).

$C_{13}H_6O_6N_2$ Ber. N 10,4 Gef. N 10,2.

Bei der Reduktion mit Natriumsulfid trat zuerst tiefblaue Färbung auf, die allmählich heller wurde und schließlich in Rotgelb übergang. Das so erhaltene Amin war in heißem Wasser ziemlich löslich und krystallisierte daraus in langen, orangefarbenen Nadeln, die bei 243—244° schmolzen. Merkwürdigerweise ergab die Stickstoffbestimmung Werte, die ganz gut auf ein Nitroamino-fluorenon stimmten.

2,601, 6,465 mg Subst.: 0,274, 0,698 ccm N (27, 28°, 757, 746 mm).

$C_{13}H_6O_6N_2$ Ber. N 11,7 Gef. N 11,9, 12,0.

Demnach müßte eine Nitrogruppe trotz des Überschusses an Natriumsulfid intakt geblieben sein. Eine genauere Untersuchung dieses Produktes soll später erfolgen.

Die aus der Oxydationsmutterlauge und der Nitrierungsmutterlauge (nach erfolgter Oxydation) erhaltenen Produkte wurden zwar oftmals aus Eisessig, verdünnter Essigsäure, Chlorbenzol umkrystallisiert, einheitliche Produkte sind aber bis jetzt nicht erhalten worden. Die Rotfärbung, die beim Lösen dieser Anteile in konz. Schwefelsäure auftritt, läßt auf einen Gehalt an 2-Nitro-fluorenon schließen.¹⁾

Endlich sei noch erwähnt, daß beim Eintragen von Fluorenonoxim in kaltgehaltene, rauchende Salpetersäure (über Nacht stehen lassen, dann mit Wasser verdünnen) eine ähnliche, leicht zersetzliche Verbindung entstand wie bei der Nitrierung in Anwesenheit von Essigsäureanhydrid. Durch Oxydation entstand daraus 2,7-Dinitro-fluorenon, was am Schmelzpunkt (290°) und an der violetten Farbe des Reduktionsproduktes leicht zu erkennen war.

IV. Nitrierung des Fluorenonoximacetats

30 g Fluorenonoxim wurden mit 80 ccm Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen konz. Schwefelsäure 1 Stunde gekocht. Nach

¹⁾ Schultz, Ann. Chem. 203, 104 (1880).

dem Erkalten wurde bei 30—40° mit einer Mischung von 45 ccm Salpetersäure ($D = 1,48$) und 45 ccm Essigsäureanhydrid nitriert. Nach 1 Stunde wurde der abgeschiedene Krystallbrei abgesaugt, mit je 15 ccm Eisessig 6 mal nachgewaschen, dann mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet (Ausbeute 15 g). Durch Umkrystallisieren aus Chlorbenzol wurden 7 g lichtgelber, sehr zarter Nadeln erhalten, die bei 228° schmolzen. Die Verbindung ist ein Nitro-fluorenon-oximacetat.

9,159 mg Subst.: 0,806 ccm N (20°, 737 mm).

$C_{14}H_{10}O_4N_2$ Ber. N 9,9 Gef. N 9,9.

Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade und nachfolgendem Verdünnen mit Wasser resultierte ein Produkt, das aus Chlorbenzol in gelben, kugeligen Krystallaggregaten erhalten wurde und bei 249° unter Zersetzung schmolz. In Lauge war es bei mäßigem Erwärmen mit orange-gelber Farbe glatt löslich. Beim Erkalten fielen schimmernde, gelbe Kryställchen aus.

Dasselbe Produkt wurde auch beim Erhitzen des nitrierten Oximacetates mit Kalilauge erhalten. Es entstand eine orange-gelbe Lösung, aus der sich beim Erkalten dieselben schimmernden Krystalle ausschieden wie früher (Kalialz). Durch Ansäuern der alkalischen Lösung wurde die Verbindung mit dem Schmp. 249° erhalten, die beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad unverändert blieb. Sie ist das Oxim des 2-Nitro-fluorenon, dessen Beständigkeit gegen heiße konz. Schwefelsäure recht bemerkenswert ist.

4,035 mg Subst.: 0,415 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{14}H_8O_3N_2$ Ber. N 11,7 Gef. N 11,8.

Durch Kochen des Oxims mit der 3fachen Menge Natriumbichromat in der 10fachen Menge Eisessig wurden schöne, schwefelgelbe Krystalle erhalten, die bei 219—220° schmolzen und mit 2-Nitro-fluorenon identisch waren.

Die Eigenschaften des aus reinem 2-Nitro-fluorenon mit Hydroxylaminchlorhydrat und Bariumcarbonat in alkoholischer Suspension hergestellten Oxims waren die gleichen wie die des durch Nitrierung erhaltenen Oxims.

Die Nitrierungsmutterlauge wurde nicht mehr untersucht.

Über Lichtempfindliche Diazoverbindungen

III. Mitteilung¹⁾:

p-Substituierte Diazo- und Tetrazoverbindungen

Von Julius Schmidt und Walter Maier

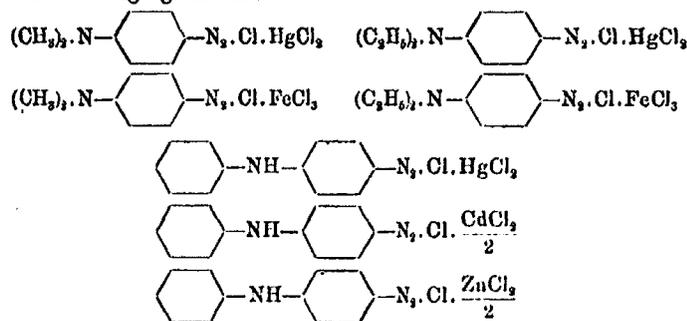
(Eingegangen am 16. Oktober 1931)

213.400

I. Substituierte p-Diazo-phenylamine und deren Komplexsalze

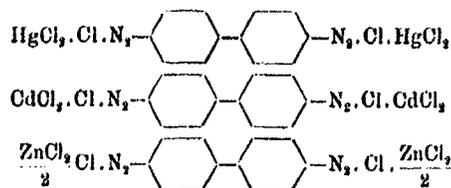
Wie schon früher kurz erwähnt, wird das diazotierte Dimethyl-p-phenylendiamin in neuester Zeit zur Herstellung von Licht-Pauspapieren verwendet. Auch das p-Diazo-diphenylamin ist schon für diesen Zweck vorgeschlagen worden.²⁾ Wir haben für unsere Untersuchungen in dieser Gruppe noch das p-Diazo-diäthylanilin herangezogen und haben versucht, von all diesen Stoffen Metallkomplexsalze herzustellen, um dieselben mit den echten Salzen der Diazonaphthol-sulfonsäure-(1,2,4) zu vergleichen.

Nimmt man noch das unter III. besprochene Tetrazobiphenyl in diese Betrachtung auf, so zeigt sich, daß die von uns erhaltenen Komplexsalze nicht durchweg gleich aufgebaut sind. Die Zusammensetzung der einzelnen Salze haben wir wie folgt gefunden:



¹⁾ II. Mitteilung: Ber. 64, 778 (1931).

²⁾ Kalle & Co.: DRP. 422972 (1924).



a) p-Diazo-dimethylanilin und dessen Komplexsalze

Die Diazotierung wurde wie folgt ausgeführt: 1 g des Dimethyl-p-phenylen-diamin-chlorhydrats wurde in 30 ccm Wasser gelöst, mit 5 ccm konz. HCl versetzt und die Mischung auf 0° gekühlt. Dann wurde eine ebenfalls gekühlte Lösung von 0,4 g Na-Nitrit in 10 ccm Wasser zugegeben. So entstand eine rotgelbe 2prozent. salzsaure Diazolösung.

Sie ist sehr beständig und war nach einjährigem Aufbewahren im Dunkeln noch unverändert; denn einmal zeigte sich keinerlei Verfärbung, nur Spuren einer Ausflockung waren bemerkbar, und weiter lieferte sie, wenn sie zum Herstellen von Lichtpausen verwendet wurde, dieselben Töne wie eine frisch dargestellte Diazolösung der gleichen Konzentration.

HgCl₂-Komplexsalz: 0,5 g salzsaures Dimethyl-p-phenyldiamin wurden in 20 ccm Wasser gelöst und 5 ccm konz. HCl zugegeben. Nachdem diese Lösung auf 0° abgekühlt worden war, wurde sie mit einer Lösung von 0,2 g Na-Nitrit in 5 ccm Wasser versetzt. Nach beendeter Diazotierung wurde die Diazolösung mit 30 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten HgCl₂-Lösung versetzt. Es schied sich sofort in reichlicher Menge ein gelber Krystallbrei ab. Beim Umkrystallisieren aus Wasser fielen gelbe Krystallnadeln in einer Ausbeute von 0,9 g an.

0,1541, 0,1507 g Subst. (lufttrocken): 0,0789, 0,0773 g HgS.

C₈H₁₀N₂Cl.HgCl₂ Ber. Hg 44,02 Gef. Hg 44,16, 44,23

Die Substanz schmilzt bei 160° unter Zersetzung.

FeCl₃-Komplexsalz: 1 g salzsaures p-Aminodimethylanilin wurde in 5 ccm Wasser gelöst, 2 ccm konz. HCl zugegeben und auf 0° abgekühlt. Zu der gekühlten Lösung wurde unter Umschütteln allmählich 0,4 g gepulvertes Na-Nitrit gegeben und nach beendeter Diazotierung die Diazolösung mit

starker FeCl_3 -Lösung im Überschuß versetzt. Die Mischung blieb über Nacht im Eisschrank stehen, wobei sich ein rotbrauner Krystallbrei in reichlicher Menge abschied. Die Krystalle wurden mit sehr wenig eiskaltem Wasser gewaschen, getrocknet und nach dem Pulverisieren von den letzten Teilen noch anhaftender Mutterlauge durch gründliches Waschen mit Äther befreit.

0,1494 g Subst. (lufttrocken): 0,0341 g Fe_2O_3 .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}\cdot\text{FeCl}_3$ Ber. Fe 10,13 Gef. Fe 15,97.

Die wie roter Phosphor aussehende Substanz wird beim Behandeln mit Alkohol verändert, indem sie rein gelbe Farbe annimmt; daher darf sie nicht mit Alkohol gewaschen werden.

Bei 109° schmilzt die Substanz unter Gasentwicklung.

b) p-Diazo-diäthylanilin und dessen Komplexsalze

Die Diazotierung des Diäthyl-p-phenylen-diamin-chlorhydrates geschieht, wie bei dem Dimethylprodukt angegeben. Das Verhalten der Diäthylverbindung ist auch durchaus analog dem der Dimethylverbindung. Insbesondere gilt für die Beständigkeit der Diazolösung, sowie für die Fähigkeit, Komplexsalze zu bilden, genau dasselbe.

HgCl_2 -Komplexsalz: Die Darstellung erfolgt nach der beim Dimethylprodukt angegebenen Methode.

0,2108 g Subst. (lufttrocken): 0,1020 g HgS .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}\cdot\text{HgCl}_2$ Ber. Hg 41,60 Gef. Hg 41,76.

Die Verbindung bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 119° unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung.

FeCl_3 -Komplexsalz: Darstellung wie beim Dimethylprodukt. Es resultierten 1,4 g ziegelrot gefärbter Krystalle.

0,2194, 0,1768 g Subst. (lufttrocken): 0,0464, 0,0375 g Fe_2O_3 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}\cdot\text{FeCl}_3$ Ber. Fe 14,93 Gef. Fe 14,80, 14,86.

c) p-Diazo-diphenyl-amin und dessen Komplexsalze

Die Diazotierung gelingt wie folgt: 5 g rohes p-Aminodiphenyl-amin werden in 150 ccm Wasser + 60 ccm 86prozent. HCl heiß gelöst, die Lösung wird rasch durch ein Faltenfilter gegossen und auf 15° gekühlt. Dann werden, ungeachtet eines

eventuell ausfallenden Niederschlages, auf einmal unter gutem Rühren 1,9 g Na-Nitrit, gelöst in 80 ccm Wasser, zugegeben. Nach kurzem Stehen wird von den Verunreinigungen abfiltriert.

Die intensiv gelb gefärbte Diazolösung liefert mit den Chloriden des zweiwertigen Hg, des Zn und Cd sehr schön krystallisierte Komplexsalze. Ammon-molybdatlösung fällt den Diazokörper praktisch vollkommen aus in Form eines gelben Krystallbreies.

Diphenylamin-p-diazoniumsulfat kann aus der gelb gefärbten Diazoniumchloridlösung mit 50prozent. Schwefelsäure gefällt werden; intensiv und rein gelb gefärbte Krystalle. Sie werden mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Analyse des so bereiteten Produktes ist schon in der II. Mitteilung angeführt.¹⁾

HgCl₂-Komplexsalz: Ein Teil der nach oben angegebener Methode gewonnenen Diazonium-chloridlösung wurde mit warm gesättigter HgCl₂-Lösung im Überschuß versetzt. Es schied sich sofort in reichlicher Menge ein gelber Krystallbrei ab. Nach dem Kühlen im Eisschrank wurden die Krystalle abgenutscht und sofort aus heißem Wasser vorsichtig umkrystallisiert. Es fielen so in reichlicher Menge bronzefarbene Krystallnadeln an, die mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Sie schmelzen bei 144° unter Zersetzung.

0,2952, 0,3642 g Subst. (lufttrocken): 0,1872, 0,1698 g HgS.

C₁₃H₁₀N₃Cl.HgCl₂ Ber. Hg 39,86 Gef. Hg 40,07, 40,20.

ZnCl₂-Komplexsalz: Ein Teil der oben angeführten Diazolösung wurde mit starker ZnCl₂-Lösung im Überschuß versetzt. Es schied sich ein gelber Krystallbrei ab. Nach vorsichtigem Umkrystallisieren aus Wasser bildet die Verbindung bronzefarbene Krystalle.

0,1487, 0,1183 g Subst. (lufttrocken): 0,0403, 0,0309 g ZnSO₄.

C₁₃H₁₀N₃Cl. $\frac{1}{2}$ ZnCl₂ Ber. Zn 10,91 Gef. Zn 10,98, 11,00.

Bei 141° schmilzt das Zn-Salz unter Zersetzung. Photoanalyse, siehe II. Mitteilung.¹⁾

¹⁾ Ber. 64, 779 (1931).

CdCl₂-Komplexsalz: Darstellung genau wie beim ZnCl₂-Salz. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser erhält man prächtig goldgelb glänzende Krystalle.

0,1473, 0,2147 g Subst. (lufttrocken): 0,0472, 0,0690 g CdSO₄.

C₁₂H₁₀N₂Cl₂ · ½ CdCl₂ Ber. Cd 17,88 Gef. Cd 17,28, 17,88.

II. p-Substituierte o,o'-Dihalogen-diazobenzole

Das p-Diazo-diphenyl-amin und die p-Diazo-dialkyl-aniline hatten sich, wenn sie bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt wurden, als recht beständig erwiesen. Diese Verbindungen trugen alle in p-Stellung zur Diazogruppe eine ganz oder teilweise substituierte Aminogruppe. Es war daher interessant, zu erfahren, wie substituierte Phenolgruppen oder die Phenolgruppe an sich, oder andere saure Gruppen, die Eigenschaften, vor allem die Beständigkeit, einer Diazoverbindung beeinflussen würden, wenn sie in p-Stellung zur Diazogruppe standen.

Da ferner bekannt ist, daß Halogene, insbesondere wenn sie sich in o-Stellung zur Diazogruppe befinden, auf diese stabilisierend einwirken, so haben wir die 2,6-Dibrom-diazobenzol-4-sulfosäure, das 3,5-Dichlor-phenetidin und das 3,5-Dichlor-amino-phenol hergestellt und diese Amine diazotiert.

Im Dunkeln aufbewahrt, waren solche Diazolösungen wohl recht beständig, aber sie waren wenig lichtempfindlich.

a) 2,6-Dibromdiazobenzol-4-sulfosäure

Zur Herstellung der Dibrom-sulfanilsäure haben wir eine von Heinichen¹⁾ angegebene Methode benutzt: 17,3 g sehr fein pulverisierter Sulfanilsäure werden in einer Flasche von 2 Liter Inhalt in ½ Liter Wasser durch Umschütteln verteilt. Unter andauerndem kräftigen Umschütteln läßt man aus einem Tropftrichter innerhalb einer Viertelstunde 10 ccm Brom zufließen. Die Sulfanilsäure verschwindet, während sich etwas Verunreinigungen abscheiden, von denen abfiltriert wird.

Das klare Filtrat, das neben der 2,6-Dibrom-anilin-4-sulfosäure noch Bromwasserstoffsäure enthält, herrührend von der Bromierungsreaktion, haben wir direkt zur Diazotierung ver-

¹⁾ Heinichen, Ann. Chem. 253, 269 (1889).

wendet: Zu 100 ccm des Filtrats wurde bei Zimmertemperatur unter Umrühren so viel einer 20prozent. Na-Nitritlösung gegeben, bis die anfänglich sich stark rot färbende Flüssigkeit eben rein gelb geworden war. Nach kurzer Zeit begannen sich aus der Flüssigkeit weiße Nadeln auszuscheiden, die, unter dem Mikroskop betrachtet, sich als zusammengesetzt aus kleineren Krystallen eines anderen Systems erwiesen. Offenbar handelt es sich hier um einen Fall von Pseudomorphie, wo die zunächst in Nadeln ausfallende Verbindung sich in eine andere, in festem Zustande stabilere Verbindung umlagert. Nach einstündigem Stehen der Krystalle in ihrer Mutterlauge sind die weißen Nadeln dann vollkommen in kleinere, gelb gefärbte, und im seitwärts einfallenden Lichte des Mikroskops prächtig opal fluoreszierende Kryställchen zerfallen. Die Ausbeute betrug so 3,0 g.

Es lag ein Diazokörper vor, der beim Erhitzen lebhaft verpuffte unter Verbreitung eines jodoformähnlichen Geruches.

0,2224 g Subst. (lufttrocken): 0,1519 g BaSO₄.

C₆H₃O₃N₃SBr₂ Ber. S 9,37 Gef. S 9,38.

Über die Photoanalyse der Substanz vgl. II. Mitteilung.¹⁾

Während die krystallisierte Substanz, wenn sie im Dunkeln aufbewahrt wird, große Beständigkeit zeigt, zersetzt sich die neutrale Diazolösung unter Stickstoffentwicklung schon bei Zimmertemperatur, rascher beim Erwärmen, wobei sich die Lösung erst intensiver gelb, dann rot färbt.

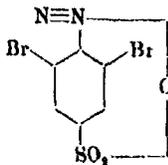
Die wäßrige Lösung der Diazoverbindung reagiert neutral und gibt mit CaCl₂, BaCl₂, FeCl₃, ZnCl₂, HgCl₂ und CuCl₂ keine Fällung von Salzen. Vielmehr wirkt die Anwesenheit von Schwermetallen in wechselndem Grade beschleunigend auf die Zersetzungsreaktion der Diazoverbindung ein.

Wie aus den Analysen und dem eben beschriebenen Verhalten der Diazoverbindung hervorgeht, kommt der Diazoverbindung folgende Struktur zu. Es liegt ein inneres, betainartiges Salz vor von neutraler Reaktion, das unfähig ist, mit Metallen sulfosaure Salze zu bilden.

Mit Phenolen kuppelt die Diazoverbindung sehr leicht schon in saurer Lösung, liefert aber verhältnismäßig helle Farb-

¹⁾ Ber. 64, 778 (1931).

töne. Amine liefern keine Farbstoffe. Die Lichtempfindlichkeit der Diazoverbindung ist nicht sehr groß, und Papier, das mit einer 0,05-molaren Diazolösung bestrichen wird, braucht zum Auskopieren im zerstreuten Tageslicht etwa eine Stunde.



b) 3,5-Dichlor-p-diazophenetol

Zur Darstellung des der Diazoverbindung zugrunde liegenden Amins sind wir vom Dimethylanilin ausgegangen, dessen p-Nitrosoverbindung wir mittels Alkali in p-Nitrosophenol und Dimethylamin spalteten.¹⁾ Das p-Nitrosophenol kann durch Behandeln mit alkoholischer Salzsäure in einem Zuge in das Dichlorphenetidin übergeführt werden.²⁾ Hierzu wird 1 g des fein zerriebenen rohen Nitrosophenols unter Eiskühlung mit 30 ccm einer frisch bereiteten und bei Zimmertemperatur gesättigten alkoholischen Salzsäure behandelt. Das Nitrosophenol geht dabei mit brauner Farbe in Lösung. Nach einigem Stehen jedoch erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei des salzsauren Dichlorphenetidins. Ausbeute 1,2 g.

Die Diazotierung des Amins gelang nach der üblichen Methode: 5 g des salzsauren 3,5-Dichlorphenetidins wurden in 45 ccm verd. HCl aufgeschwemmt, mit Eis gekühlt und dann allmählich mit 7,2 ccm einer 20prozent. Na-Nitritlösung versetzt. Unter schwacher Gelbfärbung der Flüssigkeit ging das Phenetidin in Lösung. Auf diese Weise entstand eine 10prozent. Diazolösung.

Diese salzsaure Diazolösung lieferte weder mit rauchender Salzsäure noch mit Schwefelsäure Niederschläge. Auch war sie nicht mit Alkohol oder Alkohol-Äthergemischen zu fällen. Ferner gab die Diazolösung keine Komplexsalzfallungen mit HgCl_2 , CdCl_2 oder ZnCl_2 . Auch Borfluorwasserstoffsäure lieferte keinen Niederschlag. Unter solchen Umständen mußte auf eine Analyse des Diazokörpers verzichtet werden.

¹⁾ Ber. 7, 963 (1874).

²⁾ Ber. 8, 897 (1875).

Daß aber eine Diazolösung vorlag, zeigte einerseits deren Verhalten Phenolen gegenüber, mit welchen sie in alkalischer Lösung Farbstoffe lieferte, andererseits deren Lichtempfindlichkeit.

Die salzsaure Diazolösung entwickelte bei Zimmertemperatur, wenn sie vom Lichte abgeschlossen wurde, keinen Stickstoff. Nach 4wöchigem Stehen im Dunkeln zeigte sich eine sehr langsame Zersetzung der Diazoverbindung durch einen geringen braunen Niederschlag an. Im Wasserbad erwärmt, schied sich allmählich eine braunrote Schmiere ab, jedoch war die Diazoverbindung nach 48 Stunden noch nicht vollkommen zerstört.

c) 3,5-Dichlor-p-diazophenol

Das 3,5-Dichlor-aminophenol haben wir aus p-Nitrosophenol hergestellt.¹⁾ Die Diazotierung des Amins gelang wie oben. Die salzsaure, gelb gefärbte Diazolösung lieferte, ebensowenig wie die des 3,5-Dichlor-p-diazophenetols, mit keinem der bei diesem genannten Mittel Fällungen, so daß auch hier auf die Analysen verzichtet werden mußte. Auch in ihrem übrigen Verhalten, insbesondere was die Beständigkeit und Lichtempfindlichkeit betrifft, schließt sich diese Diazoverbindung dem entsprechenden Phenetol an. Mit Phenolen kuppelt sie sehr energisch, und da ihr Ausbleichprodukt phenolische OH-Gruppen enthält, so tritt beim Belichten eines mit der Diazolösung bestrichenen Papierses unter einer Zeichnung, sofort Kupplung des Ausbleichproduktes mit noch vorhandenem Diazokörper ein. Auf diese Weise entsteht ein Negativ der Zeichnung, das dadurch fixiert werden kann, daß man die unverändert gebliebene Diazopräparation mit Wasser auswäscht.

III. Tetrazoverbindungen

Die beiden in dieser Gruppe angeführten Diazoverbindungen, das Tetrazobiphenyl und das Tetrazodiphenylmethan, haben wir deshalb untersucht, weil diese Verbindungen in ihrer Struktur eine gewisse Ähnlichkeit mit dem früher untersuchten Diazodiphenylamin zeigen. Es hat sich auch ergeben, daß, wenigstens das Tetrazobiphenyl, in derselben Weise wie das

¹⁾ Ber. 8, 895 (1875).

Diazodiphenylamin, mit Metallsalzen Komplexverbindungen bildet. Was aber die Beständigkeit und Lichtempfindlichkeit dieser Tetrazoverbindung betrifft, so steht sie dem Diazodiphenylamin beträchtlich nach. Noch weniger beständig und lichtempfindlich ist das Tetrazodiphenylmethan, das auch keine Komplexverbindungen mit Metallsalzen eingeht.

a) p,p'-Tetrazobiphenyl und dessen Komplexsalze

Als Ausgangsmaterial diente Benzidin. Die Diazotierung geschah wie folgt: 3 g Benzidin wurden in 100 ccm Wasser + 15 ccm konz. HCl heiß gelöst, rasch auf 0° gekühlt und alsdann zu dem Krystallbrei 2,2 g Na-Nitrit in 35 ccm Wasser gegeben. Nach wenigen Minuten wurde von den Verunreinigungen abfiltriert und die so erhaltene 3 prozent. Lösung von Benzidintetrazoniumchlorid sofort weiter verarbeitet.

Beim Stehenlassen, auch im Dunkeln, zersetzt sich diese Lösung allmählich unter Stickstoffentwicklung und Abscheidung dunkel gefärbter Produkte. Die frisch bereitete Diazolösung liefert mit gesättigten Chloridlösungen des Hg, des Zn und der Cd Niederschläge von gelben Krystallnadeln. Ammonolydatlösung fällt die Diazoverbindung praktisch vollkommen aus. Die Metallsalze und insbesondere das Cd-Salz sind in Lösung bedeutend beständiger als der Diazokörper selbst. In festem, trockenem Zustand lassen sich die Salze, wenn sie vor Licht geschützt aufbewahrt werden, längere Zeit unverändert erhalten. Beim Erwärmen verpuffen sie lebhaft, insbesondere das Zn-Salz.

HgCl₂-Komplexsalz: 20 ccm der frisch hergestellten 3 prozent. Diazolösung wurden mit gesättigter Sublimatlösung im Überschuß versetzt. Es fiel ein Niederschlag von schwach gelb gefärbten Krystallnadeln in reichlicher Menge. Er wurde mit Alkohol (nicht mit Wasser) und dann mit Äther gründlich gewaschen. Die Ausbeute betrug so 1,4 g.

0,2508 g Subst. (lufttrocken): 0,1405 g HgS.

C₁₃H₈N₄Cl₃ · 2 HgCl₂ Ber. Hg 48,80 Gef. Hg 48,40

ZnCl₂-Komplexsalz: Die frisch hergestellte Benzidintetrazoniumchloridlösung wurde mit starker ZnCl₂-Lösung versetzt. Nach einiger Zeit war die Mischung zu einem Brei von langen, gelben Krystallnadeln erstarrt.

0,2122, 0,2076 g Subst. (lufttrocken): 0,0820, 0,0804 g ZnSO₄.

C₁₉H₈N₄Cl₂ · ZnCl₂ Ber. Zn 15,74 Gef. Zn 15,61, 15,69

CdCl₂-Komplexsalz: Die Darstellung erfolgte mit 20 ccm der frisch hergestellten 3 prozent. Benzidin-tetrazonium-chlorid-lösung und starker CdCl₂-Lösung genau so wie die des HgCl₂-Salzes. Es fallen in nahezu quantitativer Ausbeute hellgelbe Krystallnadeln an, die mit Alkohol (nicht mit Wasser) und dann mit Äther gewaschen werden.

0,2926, 0,1562 g Subst. (lufttrocken): 0,1882, 0,1006 g CdSO₄.

C₁₉H₈N₄Cl₂ · 2CdCl₂ Ber. Cd 34,80 Gef. Cd 34,08, 34,78

b) p, p'-Tetrazo-diphenylmethan

Das für die Herstellung der Diazoverbindung erforderliche Amin haben wir aus Anilin und Methylal hergestellt¹⁾: 130 g Anilin-hydrochlorid werden unter Rückfluß mit 300 ccm Wasser und 38 g Methylal 1 Stunde auf 60° erwärmt, dann wird während der nächsten 3 Stunden langsam bis auf 90° erhitzt. Nach Abdestillieren des gebildeten Methylalkohols und Erkalten wird eine Lösung von 20 g NaOH zugegeben und das auskristallisierte Amin abfiltriert.

Das Amin läßt sich nach der üblichen Methode leicht diazotieren; eine 10 prozent. Diazolösung wird wie folgt hergestellt: 5 g des Amins werden in 20 ccm konz. HCl aufgeschwemmt, 20 g Eis zugegeben und unter Eiskühlung mit 15 ccm 20 prozent. Na-Nitritlösung allmählich diazotiert. Die Diazolösung liefert mit HgCl₂ einen weißen Niederschlag, der sich aber sofort rot zu färben beginnt. CdCl₂ und ZnCl₂ lieferten keine Niederschläge; auch H₂SO₄ fällte die Diazoverbindung nicht. Resorcin, Phloroglucin und 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure geben in alkalischer Lösung äußerst intensiv rot gefärbte Azofarbstoffe.

Die Diazolösung erwies sich als sehr unbeständig. Unter Stickstoffentwicklung färbte sie sich auch bei Eiskühlung nach kurzer Zeit rot; rascher bei Zimmertemperatur.

Stuttgart, im Oktober 1931.

¹⁾ H. Rivier u. A. Farine, Helv. chim. Acta 12, 865 (1929).

Über die Limpricht-Piriasche Reaktion zur Gewinnung von Aldehyden

Von Bruno Zaar

(Eingegangen am 17. Oktober 1931)

Die Kenntnis über die höheren Fettaldehyde, die heute in der Riechstoffindustrie eine bedeutsame Rolle spielen, ist uns zuerst durch die Arbeiten F. Kraffts¹⁾ vermittelt worden. Als einziges Glied dieser Kette war nur der n-Heptylaldehyd, das Oenanthol, bekannt, der durch Destillation von Rizinusöl leicht zugänglich war.²⁾ Für die Darstellung der höheren Glieder fehlte es an geeigneten Methoden. Krafft griff nun ein Verfahren auf, das Limpricht³⁾ und Piria⁴⁾ fast zu gleicher Zeit und unabhängig voneinander gefunden hatten. Diese fußten dabei auf einem Versuch Williamsons⁵⁾, der durch Erhitzen von valeriansaurem Kalk mit essigsaurem Kalk zur Bildung eines Ketons gelangte. Indem sie an Stelle von essigsaurem Kalk Ameisensauren Kalk anwandten, erhielten sie statt eines Ketons einen Aldehyd und fanden auf diese Weise ein neues allgemeines Darstellungsverfahren für Aldehyde.

Je nachdem man fettsaure Kalksalze mit sich selbst, mit essigsaurem oder Ameisensaurem Kalk erhitzt, gelangt man zu einfachen Ketonen, gemischten Ketonen oder Aldehyden, wie das aus den Bildungsgleichungen hervorgeht.

So einfach jedoch, wie es die Schemata dartun, ist der Vorgang in der Praxis nicht. Wie bei der Gewaltigkeit der

¹⁾ Ber. 12, 1666 (1879); 13, 1413 (1880); 16, 1716 (1883); 19, 2221 (1886).

²⁾ Bussy, Ann. Chem. 60, 246 (1846).

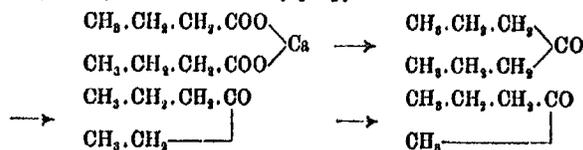
³⁾ Ann. Chem. 97, 368 (1856).

⁴⁾ Ann. Chim. [3] 48, 113 (1856); Jahresber. der Chem. 9, 480 (1856).

⁵⁾ Ann. Chem. 81, 86 (1852).

Arbeitsbedingungen nicht weiter verwunderlich ist, spielt sich dabei eine ganze Reihe von Nebenreaktionen ab.¹⁾

Am eingehendsten wurde die trockene Destillation von buttersaurem Kalk untersucht. Es wurde dabei die Bildung von Methylpropylketon, Äthylpropylketon, Dipropylketon (Butyron) und sehr geringen Mengen Butyraldehyd beobachtet. Aus diesen Untersuchungen ging schon hervor, daß eine vollständige Auflockerung und ein stufenweiser Abbau des Fettsäuremoleküls stattgefunden haben mußte. Anders war die Bildung von Methylpropylketon und Äthylpropylketon nicht zu erklären:



Dilthey hat die Zersetzung von valeriansaurem Kalk, den er bis 600° bei Atmosphärendruck erhitzte, genauer studiert. Schon früher hatte Chancel²⁾ die Bildung beträchtlicher Mengen brennbarer Gase beobachtet. Dilthey stellte diese bei seinen Versuchen mengenmäßig fest und fand 28% Kohlenoxyd, 23,4% Wasserstoff, 32,97% Methan und 20,61% Äthan, was also auf einen vollständigen Zerfall eines Teiles der Moleküle hindeutet. Daneben fand er an flüssigen Destillationsprodukten Isobutyraldehyd(?), Isovaleraldehyd, Methylisobutylketon, Olefine, vor allem Isobutylen, Valeron und andere Ketone.

Naturgemäß muß die Reaktion zwischen den Kalksalzen zweier verschiedener Fettsäuren mit zwei und mehr Kohlenstoffatomen noch komplizierter verlaufen.

Auch bei Verwendung von Ameisensaurem Kalk oder Baryt hat man ähnliche Voraussetzungen, die durch die Inhomogenität des festen Gemisches bedingt sind. Man kann aber durch geeignete Maßnahmen die Bildung von Ketonen sehr in den Hintergrund treten lassen, was schon Kraft er-

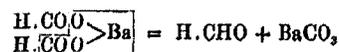
¹⁾ Friedel, Ann. Chem. 108, 122 (1858); Limpricht, Ann. Chem. 108, 183 (1858); Fittig, Ann. Chem. 110, 17 (1859); Glücksmann, Monatsb. 16, 897 (1895); Nef, Ann. Chem. 310, 333 (1900); Dilthey, Ber. 34, 2115 (1901).

²⁾ Ann. Chim. 60, 318 (1846).

kannte, indem er einen größeren Überschuß von Ameisensäurem Barium verwandte und ein Verhältnis von 3 Teilen Ameisensäurem Barium zu 2 Teilen fettsäurem Barium wählte. Durch Ersetzen der Calcium- durch die Bariumsalze und Ausführung der Destillation im luftverdünnten Raum verbesserte Kraft die anfänglich sehr schlechten Ausbeuten an Aldehyden erheblich. Er stellte so erstmalig unter anderem Nonyl-, Decyl-, Dodecyl-, Myristin- und Palmitinaldehyd dar.

Ich gebe im folgenden einige Beobachtungen wieder, die ich beim Studium der Reaktion machen konnte, und lege dabei die Verhältnisse zugrunde, wie sie bei der Einwirkung von Ameisensäurem Barium auf Laurinsäures Barium zutage treten.

Nach den sich bildenden Hauptprodukten verläuft die Reaktion im Sinne einer Reduktion, wobei wohl die Ameisensäure als reduzierendes Agens anzunehmen ist. Der durch Zerfall des Ameisensäuren Bariums



gebildete Formaldehyd reduziert einen Teil des Dodecylaldehyds zum Dodecylalkohol weiter (auf 3 Teile Aldehyd entstehen etwa 2 Teile Alkohol), geht selbst aber auch teilweise in Methylalkohol über. Die niedrige Siedetemperatur des Formaldehyds und des Methylalkohols verhinderte ihre experimentelle Feststellung als solche. Ich konnte aber im Destillat eine Reihe von Estern auffinden, darunter den Laurinsäuremethylester, und dadurch die Bildung von Methylalkohol indirekt bestätigen. Nach meinen Beobachtungen müssen sich folgende Nebenreaktionen abspielen:

1. Laurinsäure + Methylalkohol = Laurinsäuremethylester
2. Ameisensäure + Dodecylalkohol = Ameisensäuredodecylester
3. Laurinsäure + Dodecylalkohol = Laurinsäuredodecylester

Mit Sicherheit kann man annehmen, daß auch Ameisensäuremethylester entsteht, der sich aber durch seine Flüchtigkeit der Identifizierung entzieht. Nimmt man dazu die Bildung erheblicher Mengen Laurinon (auf durch weiteren Abbau entstandene Ketone wurde nicht gefahndet), so erhellt das wohl zur Genüge, wie kompliziert die Reaktion verläuft, und wie mannigfaltig die Produkte sind, aus denen sich das Rohdestillat zusammensetzt.

Nachweis der Reaktionsprodukte

1. Dodecylalkohol

Das nach Abtrennung des Dodecylaldehyds mit Bisulfit hinterbliebene Öl wurde fraktioniert, und es wurde so eine Fraktion erhalten mit den Daten:

Sdp. 184° (0,5 mm), $d_{20} = 0,8435$, $n_{20}^D = 1,43757$, Erstp. + 10,1°, S.-Z. 0,8, E.-Z. 91,5, E.-Z. nach Acetyl. 233,3=94,0% Gesamtalkoholgehalt.

Es lag also ein unreiner Dodecylalkohol vor, der beträchtliche Mengen Ester enthielt. Er wurde mit alkoholischem Kali verseift und über die Borsäureverbindung gereinigt. Der reine Dodecylalkohol hatte die Daten:

Sdp. 114° (2 mm), Sdp. 120—121° (3,5 mm), $d_{20} = 0,8312$, $n_{20}^D = 1,44149$, Erstp. + 21,6°, E.-Z. 2,8, Gehalt an Dodekanol 98,77%.

2. Ameisensäuredodecylester und Laurinsäuremethylester

Aus der unter 1. erhaltenen Verseifungslauge wurde durch Ansäuern Laurinsäure ausgeschieden, die durch ihren Siede- und Schmelzpunkt (44,5°, glänzende Blättchen aus Alkohol) identifiziert wurde. Die saure, von Laurinsäure abgeschiedene Flüssigkeit wurde neutralisiert und stark eingedampft. Die konz. Lösung von Kaliumformiat ergab beim Versetzen mit Sublimatlösung einen kräftigen Niederschlag von Kalomel, beim Erwärmen mit Silbernitratlösung starke Fällung und Silber Spiegel. Wenn auch die beiden Ester als solche nicht isoliert wurden, so muß nach dem Nachweis von Ameisen- und Laurinsäure unter Berücksichtigung der Siedepunkte, Esterzahl und aus genetischen Erwägungen heraus die Bildung der oben genannten Ester als bewiesen angesehen werden.

Der Ameisensäure-dodecylester wurde, da die Daten in der Literatur nur sehr unvollkommen angegeben sind¹⁾, synthetisiert:

Man leitet in ein eisgekühltes Gemisch von 75 g 100prozent. Ameisensäure (10 fache theoretische Menge) und 30 g Dodecyl-

¹⁾ Rheinboldt, König u. Otten, Ann. Chem. 473, 249 (1929).

alkohol Salzsäure bis zur Sättigung ein. Der Ester zeigte nach dem Waschen mit verdünnter Sodalösung die folgenden Daten:

Sdp. 120° (4,5 mm), $d_{15^{\circ}} = 0,8720$, $n_{20^{\circ}}^D = 1,43336$, S.-Z. 0,4, E.-Z. 254,8 = 97,8% Estergehalt. Ausbeute 27 g.

3. Laurinsäuredodecylester

Der nach Abdestillieren der aldehydischen und alkoholischen Bestandteile des Rohöls hinterbliebene Rückstand bildete eine halb feste, dunkelbraun gefärbte Masse mit der Esterzahl 57,9 und der Säurezahl 12,1. Der größere Teil bestand aus Laurinon. Die freie Säure wurde mit verdünnter wäßriger Lauge herausgenommen; sie erwies sich als Laurinsäure. Durch alkoholische Verseifung wurde die Anwesenheit von Laurinsäuredodecylester festgestellt. Die Laurinsäure wurde durch Siedepunkt und Schmelzpunkt, der Dodecylalkohol durch die oben angegebenen Eigenschaften identifiziert.

Über den Ester findet sich in der Literatur keine Angabe; ich habe ihn daher dargestellt:

In ein schwach angewärmtes Gemisch von 18,6 g Dodecylalkohol und 20 g Laurinsäure leitet man Salzsäure bis zur Sättigung ein. Nach Waschen mit verdünnter Sodalösung erhält man bei der Destillation 18 g eines in der Vorlage erstarrenden Öls mit den Daten:

Sdp. 226° (4,5 mm), S.-Z. 0,4, E.-Z. 155,82 = 102,4% Estergehalt.

Aus Alkohol krystallisiert es in glänzenden übereinander gelagerten Plättchen vom Schmelzp. 27° .

Schließlich sei noch eine Beobachtung erwähnt, die auch bei der Darstellung der homologen Aldehyde gemacht wurde. Bei der Destillation des Aldehyd-Rohöls erhielt ich als Zwischenfraktion zwischen Aldehyd und Alkohol ein erstarrendes Destillat, das durch wiederholte Fraktionierung sich in Aldehyd und Alkohol zerlegen ließ. Die Verbindung läßt sich aus beiden Komponenten leicht darstellen.

Additionsverbindung aus Dodecylaldehyd und Dodecylalkohol

10 g Dodecylaldehyd wurden zu 10 g geschmolzenem Dodecylalkohol gefügt. Das Ganze erstarrte unter Erwärmung zu einem Krystallbrei. Der Einzelgeruch verschwand und machte

einer schwer definierbaren Nuance Platz. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle zeigten den Schmp. 44,5—45,5°; eine bestimmte Form war nicht zu erkennen.

Es mag merkwürdig erscheinen, daß der Schmelzpunkt fast genau mit dem des Krafftschen Dodecylaldehyds übereinstimmt.¹⁾ Die beiden Verbindungen sind jedoch in keiner Weise identisch, was bei der Darstellungsmethode von Krafft nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen wäre. Schon der äußere Habitus der Krystalle ist gänzlich verschieden. Und dann habe ich, wie oben ausgeführt, den Krafftschen Aldehyd erhalten aus einem Aldehyd, der über die Bisulfitverbindung gereinigt war, also keinen Dodecylalkohol mehr enthalten konnte.

4,056, 4,075 mg Subst.:	11,42, 11,48 mg CO ₂ ,	4,93, 4,91 mg H ₂ O.
C ₁₂ H ₂₄ O + C ₁₂ H ₂₆ O	Ber. C 77,84 H 13,51	Gef. C 76,78 H 13,59
C ₁₂ H ₂₄ O + 2C ₁₂ H ₂₆ O	„ 77,09 „ 13,07	„ 76,83 „ 13,48
Acetal C ₂₄ H ₄₈ O ₂	„ 80,80 „ 13,75	

Additionsverbindung aus Dodecylaldehyd und Decylalkohol

Beim Zusammengießen von je 10 g der einzelnen Teile stieg die Temperatur sofort auf 30°. Nach Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der eigenartig fettig-süßriechende Krystallbrei aus Alkohol umkrystallisiert. Eine Krystallform war auch hier nicht zu erkennen. Der Schmelzpunkt lag bei 35,5—36°.

4,050, 4,158 mg Subst.:	11,27, 11,60 mg CO ₂ ,	4,85, 4,92 mg H ₂ O.
C ₁₂ H ₂₄ O + C ₁₀ H ₂₂ O	Ber. C 77,19 H 13,45	Gef. C 75,86 H 13,40
C ₁₂ H ₂₄ O + 2C ₁₀ H ₂₂ O	„ 76,80 „ 13,00	„ 76,10 „ 13,24
Acetal C ₃₁ H ₆₂ O ₂	„ 79,67 „ 13,69	

Die Analysen stimmen nicht genau auf die Verbindung 1 Mol. Aldehyd + 1 Mol. Alkohol. Die Art aber, wie das zusammengefügte Ganze fast sofort zu einem festen Kuchen erstarrt, läßt darauf schließen, daß einfach molekulare Mengen in Reaktion getreten sind. Acetalbildung ist jedenfalls nach dem Analysenergebnis kaum anzunehmen, auch würde die Tatsache, daß das Reaktionsprodukt sich durch Destillation leicht in seine einzelnen Teile zerlegen läßt, dagegen sprechen.

¹⁾ Vgl. nachstehende Arbeit.

Über Dodecylaldehyd

Von Bruno Zaar

(Eingegangen am 17. Oktober 1931)

Krafft¹⁾ beschreibt das Produkt, das er bei der trockenen Destillation von laurinsaurem Barium und ameisensaurem Barium erhielt und durch Abpressen auf Tonplatten, Rektifikation und Waschen mit kaltem Äther reinigte, wie folgt:

„So gewonnen, bildet der Laurinaldehyd eine blendendweiße, fast geruchlose, leichtzerreibliche, krystallinische Masse, oder glänzende Krystallblättchen, deren Analyse 78,06 pCt Kohlenstoff und 13,15 pCt Wasserstoff nachwies, während die Formel $C_{12}H_{24}O$ 78,28 pCt Kohlenstoff und 13,04 pCt Wasserstoff verlangt. Der Schmelzpunkt lag bei $44,5^\circ$ und der Siedepunkt unter einem Druck von ca. 22 mm bei $142-143^\circ$ (uncorr.)“

Im Gegensatz zu Kraffts Angabe ist der Dodecylaldehyd, den ich in einer großen Reihe von Versuchen nach der gleichen Methode darstellte, bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit. Nur in verschwindend geringen Mengen habe auch ich den Aldehyd vom Schmp. $44,5^\circ$ erhalten. Der flüssige Aldehyd, der aus der Bisulfitverbindung durch verdünnte Natronlauge in Freiheit gesetzt war, hat die Daten:

Sdp. $98-99^\circ$ (2,5 mm), $103-104^\circ$ (4 mm), $d_{17^\circ} = 0,8352$, $n_{20^\circ}^D = 1,43497$, Erstp. $+11,1^\circ$, Aldehydgehalt, mit Bisulfit bestimmt, 100%, nach der Hydroxylaminmethode²⁾ 97,2%.

$C_{12}H_{24}O$ Ber. Mol.-Refr. 57,68 Gef. Mol.-Refr. 57,74

Die mehrfach an Material aus verschiedenen Arbeitsgängen bestimmten Erstarrungspunkte lagen innerhalb der Grenzen $+11^\circ$ bis $+11,7^\circ$. Nach der Art, wie die ganze Masse erstarrt, ist nicht anzunehmen, daß etwa in dem flüssigen Aldehyd ein Gemisch mit dem Krafftschen festen Aldehyd, der sich beim Abkühlen ausscheidet, vorliegt.

Der Aldehyd bleibt, in braunen Flaschen und kühl aufbewahrt, flüssig. Häufig scheidet er nach langem Stehen Kry-

¹⁾ Ber. 13, 1418 (1880).

²⁾ Schimmels Berichte 1928, S. 19; 1929, S. 152.

stalle ab, die, auf Tonteller abgepreßt und zweimal mit kaltem Äther gewaschen, den Schmp. $44,5^{\circ}$ zeigen und mit dem Krafftschen Laurinaldehyd identisch sind. Bei der Destillation dieser Krystalle im Vakuum wurde der größere Teil als flüssiger Aldehyd wieder gewonnen mit den Daten:

Sdp. $103-104,5^{\circ}$ (3,5 mm), $d_{15}^D = 0,8869$, $n_{20}^D = 1,43607$, Erstp. $+11,2^{\circ}$, Aldehydgehalt nach der Hydroxylaminmethode 93,9%.

3,098, 8,799 mg Subst.: 11,50, 10,91 mg CO_2 , 4,75, 4,49 mg H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$	Ber. C 78,27	H 13,05
	Gef. „ 78,48, 78,32	„ 13,29, 13,22

Da die Analyse, die Krafft von seinem Aldehyd gemacht hatte, ausgezeichnet mit der Theorie übereinstimmte und die Möglichkeit bestand, daß der feste Aldehyd ein bimolekulares war, das bei der Destillation in den monomolekularen Zustand überging, habe ich die Molekulargewichte beider Formen festgestellt.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode

Fester Aldehyd

0,1566 g bzw. 0,2519 g und 0,8187 g Subst. in 18,3845 g Benzol (C = 51): $0,235^{\circ}$ bzw. $0,366^{\circ}$ und $0,450^{\circ}$ Depression.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$	Ber. Mol.-Gew. 184,2
Gef. „	184,8, 190,9, 196,4

Flüssiger Aldehyd

0,1484 g bzw. 0,2878 g und 0,4232 g Subst. in 20,0302 g Benzol (C = 51): $0,204^{\circ}$ bzw. $0,386^{\circ}$ und $0,576^{\circ}$ Depression.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$	Ber. Mol.-Gew. 184,2
Gef. „	193,9, 190,0, 187,2

Aus diesen Bestimmungen geht zweifellos hervor, daß beide Aldehyde monomolekular sind. In der üblichen Weise dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisiert, erwiesen sich die Oxime aus den beiden Formen als identisch, ebenso auch die beiden Semicarbazone. Die Oxime bildeten verfilzte Nadelbüschel vom Schmp. $77,5-78^{\circ}$, die Semicarbazone Konglomerate von prismatischen Säulen vom Schmp. $105,5-106,5^{\circ}$.¹⁾

¹⁾ Im Beilstein III, 106 findet sich der Schmelzpunkt mit $101,5$ bis $102,5^{\circ}$ angegeben.

Die entsprechenden Mischungen ergaben keine Schmelzpunktsdepressionen.

Versuche, die flüssige Form in die feste überzuführen, gelangen mir nicht. Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf den flüssigen Aldehyd wurde dieser in die bimolekulare Verbindung $(C_{12}H_{24}O)_2$ übergeführt:

10 g reiner flüssiger Aldehyd wurden mit einigen Tropfen verdünnter schwefliger Säure geschüttelt und 3 Tage stehen gelassen. Es schiedon sich seidenglänzende Nadelchen ab, die abgesaugt und auf Tonteller gepreßt wurden. Aus Äther umkrystallisiert und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, zeigten sie den Schmp. $56-57^{\circ}$. Eine Bestimmung nach der Hydroxylaminmethode ergab noch 16,56% Aldehyd. Die Reaktionsflüssigkeit war mit Krystallnadeln erfüllt, die nunmehr das gereinigte, von noch anhaftendem Aldehyd befreite Bimolekulare darstellten. Aus viel Alkohol umkrystallisiert, schmolzen sie bei $57,5^{\circ}$; ein Gemisch mit dem Produkt vom Schmp. 56 bis 56° ergab keine Schmelzpunktsdepression.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode

0,0428 g und 0,0696 g Subst. in 15,44 g Benzol ($C = 51$): $0,035^{\circ}$ bzw. $0,059^{\circ}$ Depression.

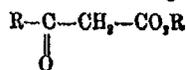
$(C_{12}H_{24}O)_2$	Ber. Mol.-Gew. 368,4	Gef. Mol.-Gew. 405, 390
	3,932, 3,910 mg Subst.:	11,82, 11,20 mg CO_2 , 4,54, 4,57 mg H_2O .
$(C_{12}H_{24}O)_2$	Ber. C 78,27	H 13,05
	Gef. „ 78,21, 78,11	„ 12,92, 13,08

Nach diesen Ergebnissen ist nicht daran zu zweifeln, daß bei der Darstellung des Laurinaldehyds zwei Verbindungen nebeneinander entstehen, eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige und, in geringerer Menge, eine bei $44,5^{\circ}$ schmelzende, die entweder beide Aldehydcharakter haben, oder von denen die eine als Tautomeres sich leicht in die Aldehydform umwandelt. Nimmt man den ersteren Fall an, dann kann es sich nur um zwei durch ihre physikalischen Eigenschaften unterschiedene Formen handeln, eine Erscheinung, die als Dimorphismus nichts Seltenes ist.

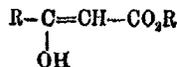
Für das Bestehen des zweiten Falles liegt vorläufig noch kein Beweis vor; dahingehende Untersuchungen sind im Gange.

Da diese längere Zeit in Anspruch nehmen werden, wollte ich nicht zögern, meine oben wiedergegebenen Resultate zu veröffentlichen. Ich schließe daran eine Erörterung über die Möglichkeit einer solchen Tautomerie.

Bei Verbindungen mit der Atomgruppierung



ist diese seit langem bekannt und am eingehendsten untersucht beim Acetessigester, dessen Enolform



als ständiger Bestandteil neben der vorwiegenden Ketoform nachgewiesen ist.

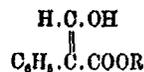
Auch bei Aldehyden ist eine Enolisierung möglich, wenn sich benachbart der Aldehydgruppe ein Kohlenstoffatom mit mindestens einem labilen Wasserstoffatom befindet. Enolverbindungen dieser Art mit fixierter OH-Gruppe sind von Semmler durch seine Arbeiten über die sogenannte Enolisierung der Aldehyde dargestellt worden.¹⁾ Es ist eine allgemeine Reaktion der Aldehyde, mit Essigsäureanhydrid Diacetate zu bilden. Semmler hat gefunden, daß bei Vorliegen des Komplexes $-\text{CH}_2-\text{CHO}$ oder $-\text{CHR}-\text{CHO}$ die primär entstehende diacetylierte Verbindung durch Abspaltung von Essigsäure in der Wärme zu einem erheblichen Teil in das Enolacetat übergeht. Es war ihm aber nicht möglich, durch gelinde Verseifungsmethoden die freie Enolverbindung darzustellen, da diese sich sofort entsprechend der Erlenmeyerschen Regel in die beständigere Aldoform umlagerte. Ich kann daher die Arbeiten Semmlers nicht als Beweis für das ursprüngliche Vorhandensein der Enolform im Aldehyd anführen; andererseits sind sie aber auch kein Gegenbeweis. Denn man kann immerhin annehmen, daß die Enolform im Aldehydgemisch durch die Behandlung mit Essigsäureanhydrid in die Aldoform umgelagert wird und dann als solche reagiert.

In Übereinstimmung mit der Semmlerschen Erklärung des Reaktionsverlaufes steht auch die Bildung von Diacetaten

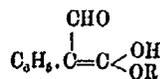
¹⁾ Vgl. vorstehende Arbeit S. 163.

aus Benzaldehyd und Furfuraldehyd. Hier ist es ganz augenscheinlich, daß die Aldehydgruppe als solche in Reaktion tritt; eine sekundär auftretende Abspaltung von Essigsäure ist wegen des Fehlens eines benachbarten labilen Wasserstoffatoms natürlich nicht möglich.

Dagegen wurde im Falle des Wislicenuschen¹⁾ Formylphenylessigesters das Bestehen der freien Enolform

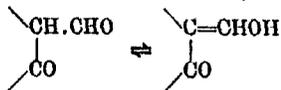


neben einer Aldoform zweifelsfrei festgestellt, womit der Beweis erbracht wurde, daß Verbindungen dieser Art existenzfähig sein können. Untersuchungen von Michael²⁾, Dieckmann³⁾ und Scheiber⁴⁾ veranlaßten Wislicenus, seine Annahme eines Falles von reinem Keto-Enolgleichgewicht dahin zu revidieren, daß er geometrische oder cis-trans-Isomerie für wahrscheinlich hält, und er stellte für die Aldoform die Formel



auf.

Weitere Beispiele sind die 1887 von Claisen⁵⁾ zuerst dargestellten und untersuchten Oxymethylenketone (z. B. vom Menthon und Campher), die sowohl als Ketonaldehyde wie als Ketonenole reagieren können:



Im vorliegenden Falle des Dodecylaldehyds nehme ich entsprechend der von Perkin sen.⁶⁾ aufgestellten Regel, daß beim Erhitzen immer Umlagerung in die Ketoform — nie umgekehrt — erfolgt, für die flüssige Form Aldehydstruktur an, wofür auch die Molekularrefraktion spricht: gef. 57,74, ber. 57,63; für die Enolform berechnet sich 58,67.

¹⁾ Ber. 20, 2980 (1887); 28, 767 (1895); Ann. Chem. 389, 265 (1912); 413, 206 (1917).

²⁾ Ann. Chem. 391, 279 (1912); 400, 143 (1914).

³⁾ Ber. 49, 2213 (1916); 50, 1876 (1917).

⁴⁾ Ann. Chem. 405, 309 (1914). ⁵⁾ Ann. Chem. 281, 306 (1894).

⁶⁾ Journ. chem. Soc. 1892, S. 800; 1894, S. 815.

Es mag sonderbar erscheinen, daß bei der großen Anzahl bekannter Aldehyde bisher keine Beobachtungen im Sinne meiner Feststellungen gemacht wurden. Aber einerseits gehören die höheren Aldehyde, deren Konstitution eine Enolform zuläßt, zu den Verbindungen, die immerhin nicht gerade leicht und billig herstellbar sind. Und da die Siedepunkte der Aldo- und Enolform sehr nahe beieinander liegen, wird die Beobachtung zweier tautomerer Verbindungen nebeneinander sehr erschwert, wenn nicht Fälle vorliegen, in denen beide Formen sich durch ihren Aggregatzustand unterscheiden, wie im Falle des Dodecylaldehyds. Das Beobachtungsmaterial ist also auch dadurch schon stark eingeschränkt. Andererseits weisen die Aldehyde, die in großen Mengen dargestellt werden oder aus natürlichen Quellen zugänglich sind, wie Benzaldehyd, Furfurol, Heliotropin, Vanillin usw., eine Atomgruppierung auf, die eine Enolbildung ausschließt.

Wenn die experimentelle Nachprüfung meine Theorie bestätigt, dann hätte man alle Aldehyde, die ein Kohlenstoffatom mit ein oder zwei labilen Wasserstoffatomen benachbart haben, als ein System zu betrachten, das Aldo- und Enolform im Gleichgewicht enthält. Es würde sich ungezwungen erklären lassen

1. daß der Formaldehyd eine Ausnahmestellung in seiner homologen Reihe einnimmt,
2. daß rein aromatische Aldehyde gegenüber jenen Voraussetzungen entsprechenden aliphatischen, gemischt aliphatisch-aromatischen und hydroaromatischen Aldehyden sich in gewissen Beziehungen abweichend verhalten,
3. daß sich Aldehyde unter dem Einfluß von Säuren leicht polymerisieren (Aldoform),
4. daß Alkalien Verharzung verursachen, wobei die Doppelbindung der Enolform eine Rolle spielt.

Anmerkung: Während der Drucklegung machte mich Herr H. Wienhaus, Leipzig, auf eine kürzlich erschienene Arbeit von Kuhn u. Ishikawa [Ber. 64, 2347 (1931)] aufmerksam. Die Verfasser weisen auf die Möglichkeit hin, daß bei der Kondensation zwischen Benzaldehyd und Crotonaldehyd zum 5-Phenylpentadienal der Crotonaldehyd als Enolform reagiert, eine Vermutung, die, wenn sie sich experimentell bestätigen ließe, eine Stützung für meine Ausführungen bedeuten würde. Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Wienhaus für sein vielfach gezeigtes Interesse an dieser Arbeit meinen Dank aussprechen.

Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel

**Die Reaktion zwischen
Acetylen-bis-magnesiumbromid und Aziden¹⁾**

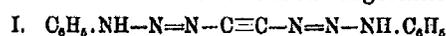
Von Hans Kleinfeller und Gerda Bönig

(Eingegangen am 19. Oktober 1931)

In einer früheren Mitteilung²⁾ wurde berichtet, daß bei der Reaktion des Acetylen-bis-magnesiumbromids sowohl mit Phenylazid als auch mit p-Brom-phenylazid je ein Isomerenpaar entsteht:

I. $C_{11}H_{13}N_6$ vom Schmp. 174° und II. $C_{14}H_{17}N_6$ vom Schmp. 156° bzw.
III. $C_{14}H_{10}N_6Br_2$ vom Schmp. 215° und IV. $C_{11}H_{10}N_6Br_2$ vom Schmp. 198° .

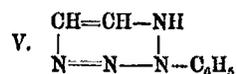
Den höher schmelzenden Stoffen wurde nach ihrem Verhalten die Struktur der zu erwartenden Triazene zugeschrieben, z. B.:



bzw. in der tautomeren Schreibweise:



Die Konstitution der isomeren Verbindungen II und IV blieb noch ungeklärt. Während für das durch Hydrolyse der Substanz I mit Säuren entstehende Spaltprodukt $C_8H_8N_4$ vom Schmp. 107° (V) die Struktur eines Dihydro-tetrazins



wahrscheinlich gemacht werden konnte, ließ sich ein Anhalt für die Natur des entsprechend aus Substanz II gebildeten Spaltproduktes $C_8H_8N_4$ vom Schmp. 172° (VI) nicht gewinnen. Die Säurespaltung der bromhaltigen Stoffe III und IV hatte sich als undurchführbar erwiesen; die Zuordnung dieser beiden Substanzen zu den bromfreien Verbindungen I und II erfolgte

¹⁾ Vgl. auch die Inaug.-Diss. von G. Bönig, Kiel 1931.

²⁾ Dies. Journ. [2] 119, 62 (1928).

seinerzeit aus Analogiegründen. Das eigenartige Verhalten der halogenhaltigen Isomeren Säuren gegenüber erforderte jedoch noch eine besondere Prüfung, ob diese Zuordnung zu Recht bestand. Vorausgenommen sei, daß die Analogie nicht zwischen den Stoffen III und I besteht, sondern daß die niedriger schmelzende Verbindung IV dem Triazen I entspricht; die Substanzen II und III dagegen besitzen verschiedenartige Konstitution.

Bei der Fortsetzung der früheren Untersuchungen konnte der Stoff II unterteilt werden in das reine Isomere $C_{14}H_{13}N_6$ mit dem neuen Schmp. 170° (für welches im folgenden die Bezeichnung II beibehalten wird) und eine Komponente vom Schmp. 172° , die mit dem Spaltprodukt VI identisch ist. Hieraus geht die Empfindlichkeit von Verbindung II gegen hydrolysierende Agenzien hervor, da die Anwesenheit von VI durch Entstehung bei der Zerlegung des ursprünglichen magnesiumhaltigen Komplexes mit der wäßrigen Zersetzungsflüssigkeit zu erklären ist. Die nach der Trennung durch die Krystallform deutlich sich unterscheidenden Stoffe I, II und VI — vor der Trennung gestatten Gestalt und Größe der Krystalle keine Entscheidung über die Einheitlichkeit — sind nunmehr sowohl nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, als auch nach ihren Umsetzungen sicher als einheitlich zu betrachten. So verläuft nunmehr auch die Spaltung von II einheitlich in einem Sinne unter Eliminierung von 2 Atomen Stickstoff (analog der Hydrolyse von I) unter Bildung von VI als einzigem Reaktionsprodukt.

Auch zu den beiden weiter unten abzuhandelnden Reaktionsprodukten des p-Brom-phenylazids (III und IV) kommt noch eine bei Verarbeitung größerer Mengen aufgefundene dritte Verbindung $C_{14}H_{11}N_7Br_2$ vom Schmp. 203° (VII).

A. Verbindung I und Spaltprodukt V

Außer den in der früheren Mitteilung angeführten Argumenten für die Triazenstruktur von Substanz I war als wesentliche Stütze die Struktur des Spaltproduktes V zu erhärten.

Dieser Körper liefert nur Mono-acyl-Derivate; daß die Acylierungen nicht mit einer Umlagerung der Ausgangssubstanz verknüpft sind — eine Möglichkeit, welche bei solchen Stick-

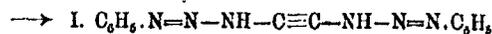
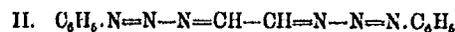
stoffverbindungen leicht gegeben¹⁾ und daher jedesmal sorgfältig zu prüfen ist — ergibt die Verseifung, welche das unveränderte Produkt V zurückliefert. Die Acyl-Derivate entstehen auch direkt bei der Spaltung der Verbindung I mit entsprechenden organischen Säuren oder Säureanhydriden; so ist z. B. durch die Einwirkung von Ameisensäure und die Verseifung der entstehenden Formyl-Verbindung eine Methode zur Darstellung des Spaltproduktes gegeben, die der unmittelbaren Entstehung bei der Hydrolyse mit anorganischen Säuren vorzuziehen ist.

Die im Dihydro-tetrazin V vorhandene Imino-Gruppe kann weiterhin charakterisiert werden durch die Bildung einer Nitroso-Verbindung, $C_6H_7N_4.NO$, eines sehr schön kristallisierten gelben, äußerst explosiven Stoffes, der die merkwürdige Eigenschaft besitzt, mit Alkalien violett gefärbte Additionsprodukte zu liefern, aus denen durch Ansäuern wiederum die gelbe Nitroso-Verbindung frei gemacht wird.

Bei der Bromierung tritt das Halogen in den Phenylkern ein; das gebildete Mono-bromderivat $C_6H_7N_4Br$ vom Schmp. 135° (VIII) soll wegen weiter unten zu erörternde Beziehungen hier angeführt werden.

B. Verbindung II und Spaltprodukt VI

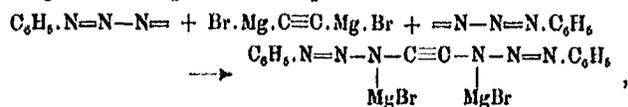
Substanz II, auf deren Zersetzlichkeit bereits hingewiesen wurde, ist im Gegensatz zum isomeren Triazen I zur Bildung von faßbaren Derivaten nicht befähigt. Ihre Labilität dokumentiert sich in der schon früher beschriebenen in alkalischem Medium vor sich gehenden Umlagerung in das zur Bildung von Metallverbindungen befähigte, also schwach sauren Charakter besitzende Triazen I. Diese Erscheinung muß im Einklang mit den Eigenschaften der Verbindungen I und II so gedeutet werden, daß eine Verschiebung der Wasserstoffatome vom Kohlenstoff zum Stickstoff stattfindet:



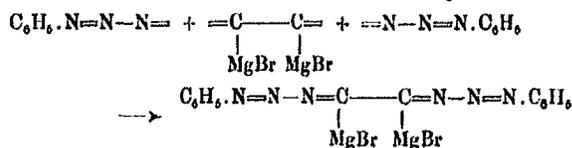
Während der Reaktionsmechanismus, der zur Entstehung des

¹⁾ Vgl. O. Dimroth, Ann. Chem. 364, 216 (1909).

Triazens I führt, auf der Bildung des normal konstituierten magnesiumhaltigen Additionsproduktes beruht:

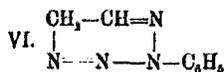


verdankt die labile Substanz II ihre Entstehung ebenfalls einer Addition des Azids an das Acetylen-bis-magnesiumbromid, die aber von der vorstehend schematisch angedeuteten abweicht:



Daß die rückläufige Verwandlung von I nach II durch Säuren nicht realisierbar ist, liegt selbstverständlich in der Empfindlichkeit des Triazens gegenüber diesen Agenzien begründet.

Ausgehend von der oben für II formulierten Struktur und unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Spaltproduktes VI, aus der hervorgeht, daß die Hydrolyse von II (analog derjenigen von I) nur einseitig verläuft, mithin der übrig bleibende Rest zweifellos durch Ringbildung stabilisiert wird, kommt man für dieses Spaltprodukt zur Struktur des 2-Phenyl-2,5-dihydro-1,2,3,4-tetrazins:



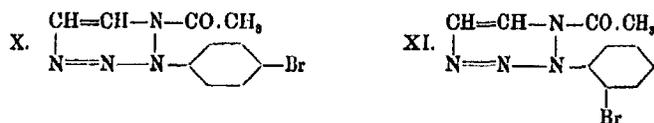
Die Eigenschaften des Stoffes stehen mit dieser Formulierung in bestem Einklang und damit ist eine wesentliche Stütze für die Struktur des gespaltenen Stoffes II gewonnen. Acyl-Verbindungen oder andere N-substituierte Derivate sind von dem neuen Dihydro-tetrazin-Körper nicht zu gewinnen; die Verbindung ist eine im Vergleich zum isomeren Stoff V viel schwächere Base: ihre Salze werden in Wasser glatt hydrolytisch gespalten, während dieser Vorgang bei der Base V ausbleibt. Diese Befunde sprechen für die tertiäre Natur aller vier im Molekül vorhandenen Stickstoffatome, was mit keinem anderen als dem oben angegebenen Formelbild vereinbar ist.

Die Bromierung führt zu einer mit VIII isomeren Monobromverbindung vom Schmp. 150° (IX).

C. Verbindung IV

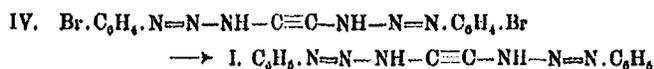
Da diese Verbindung, wie eingangs vorausgreifend bemerkt wurde, der Substanz I analog gebaut ist, soll sie an dieser Stelle vor der Verbindung III abgehandelt werden.

Während die bromhaltige Substanz IV, wie oben festgestellt wurde, durch Mineralsäuren nicht hydrolysierbar ist, gelingt diese Aufspaltung mit Essigsäureanhydrid unter gleichzeitiger Acetylierung analog den entsprechenden in Abschnitt A angegebenen Reaktionen. Das Spaltprodukt $C_9H_6N_4Br(CO.CH_3)$ vom Schmp. 265° (X) entspricht also — von der Acetylgruppe abgesehen — der Summenformel nach den Spaltprodukten V und VI der bromfreien Stoffe. Da Substanz VI, wie aus Abschnitt B hervorgeht, sich zwar bromieren, nicht aber acetylieren läßt, so scheidet die Analogie von X und VI (bzw. IX) und damit von IV und II aus. Um einen Vergleich mit der Konstitution von V herbeizuführen, mußte entweder das Acetylderivat dieses Stoffes bromiert oder das Bromderivat VIII acetyliert werden; beide Operationen geben zwar den gleichen Stoff (XI), dessen Zusammensetzung mit derjenigen des fraglichen Spaltproduktes X übereinstimmt; der Schmp. 148° der Substanz XI zeigt jedoch, daß sie nicht mit dem Spaltprodukt X identisch ist. Trotzdem gehören — wie sich aus dem unten Gesagten ergibt — X und XI (bzw. V) und damit IV und I dem gleichen Strukturtypus an; die Verschiedenheit der miteinander verglichenen Verbindungen ist lediglich in der Stellung des Bromatoms begründet:



X trägt als Spaltprodukt einer der Entstehung nach das Halogenatom sicher in p-Stellung enthaltenden Substanz das Bromatom in p-Stellung, während die Bromierungen zur Vergleichssubstanz XI ein o-Substitutionsprodukt liefern.

Während demnach die Spaltreaktionen keinen unmittelbaren Anhalt für die Konstitution der Verbindung IV gaben, bot sich ein anderer Weg in der direkten Überführung des fraglichen Stoffes in das bromfreie Triazen I:



Bei dem Ersatz von Brom durch Wasserstoff war damit zu rechnen, daß — wie dies bei komplizierteren stickstoffhaltigen Systemen, insbesondere Triazenen, oft der Fall ist — eine vollkommene Aufspaltung des Moleküls in kleinere für die Strukturbestimmung nicht mehr brauchbare Bruchstücke erfolgte. In diesem Sinne hat sich allen anderen Methoden die Dehalogenierung von M. Busch und H. Stöve¹⁾ — katalytische Reduktion mit Wasserstoff und palladiertem Calciumcarbonat (zweckmäßig dahingehend modifiziert, daß bei 2—3 Atm. Überdruck gearbeitet wird) — überlegen erwiesen.

D. Verbindung III

Die im vorangehenden Abschnitt hervorgehobene Säurebeständigkeit der Substanz IV wiederholt sich in noch ausgesprochenerem Maße beim Körper III. Bei der Wiederholung der früher angegebenen Einwirkung verdünnter und konz. Mineralsäuren ließen sich verschiedene charakteristische Salze von III fassen, aus denen man die basischen Eigenschaften der Substanz erkennt. Es entstehen zwei Reihen von Salzen entsprechend zwei zur Salzbildung befähigten Stickstoffatomen; z. B. entsteht mit konz. Salpetersäure ein Dintrat $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{Br}_2 \cdot 2\text{HNO}_3$, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder beim scharfen Trocknen 1 Mol. Salpetersäure verliert und übergeht in ein Mono-nitrat $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{Br}_2 \cdot \text{HNO}_3$, das auch aus der Base direkt mit verd. Salpetersäure entsteht, und das mit konz. Säure wiederum das Di-nitrat zurückliefert. Ähnlich wie bei den Nitraten liegen die Verhältnisse bei den Sulfaten.

Ebenso wenig wie anorganische Säuren vermögen organische Säuren oder das bei dem Triazen IV (Abschnitt C)

¹⁾ Ber. 49, 1063 (1916).

erfolgreich zur Anwendung gebrachte Essigsäureanhydrid eine Aufspaltung der Substanz III zu bewerkstelligen; günstigstenfalls wird eine Acylierung zu Mono-acylverbindungen erreicht.

Auch die reduktive Spaltung, die bei ähnlichen Stoffen unter Stickstoff-Austritt eine Molekülverkleinerung bewirkt, ist im vorliegenden Fall erfolglos. Je nach dem angewandten Reduktionsmittel bleibt das Ausgangsmaterial unverändert oder wird in ein Dihydroprodukt, $C_{14}H_{12}N_6Br_2$, verwandelt.

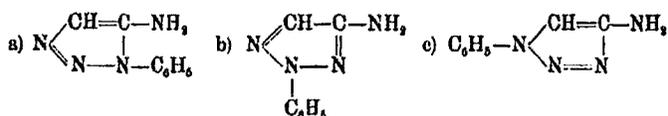
Erst die Dehalogenierung nach Busch und Stöve führte auch hier wieder weiter. Während sich, wie oben gezeigt wurde, mit Hilfe dieser Methode Substanz IV in das Triazen I überführen läßt, erhält man aus Verbindung III nicht das zu erwartende mit I isomere Produkt II, sondern ein drittes bromfreies Isomeres $C_{14}H_{12}N_6$ vom Schmp. 108° (XII). Der weitere Gang der Untersuchung ist durch das nähere Studium des neuen Stoffes XII vorgezeichnet.

Überraschenderweise läßt sich das dehalogenierte Produkt im Gegensatz zur halogenhaltigen Substanz leicht und glatt hydrolytisch spalten unter Austritt eines Moleküls Stickstoff; bei Anwendung anorganischer Säuren erhält man die Base $C_9H_8N_4$ vom Schmp. 110° (XIII); nimmt man die Spaltung mit Essigsäureanhydrid vor, so entsteht die Acetylverbindung $C_9H_7N_4 \cdot CO \cdot CH_3$ vom Schmp. 143° (XIV). Da die Schmelzpunkte des Spaltproduktes XIII und des Ausgangsstoffes XII sehr nahe zusammenliegen, wurde der analytische Befund durch besondere Versuche erhärtet: so liefert Substanz XII ein Bromierungsprodukt, das bei 206° , Substanz XIII unter den gleichen Bedingungen ein solches, das bei 172° schmilzt.

Der Schmelzpunkt des Spaltproduktes XIII bedingte einen Vergleich mit dem isomeren Dihydro-tetrazin V, da durchaus mit der Möglichkeit zu rechnen war, daß aus den beiden an sich verschiedenen Verbindungen I und XII ein und dasselbe Spaltprodukt entstand: die fraglichen Substanzen sind jedoch nicht identisch, was sich unter anderem aus dem Vergleich der zugehörigen Acetylverbindungen und deren Bromierungsprodukten ergibt.

Weiterhin lag ein Vergleich mit dem isomeren von Dimroth aufgefundenen 1-Phenyl-5-amino-1,2,3-triazol¹⁾ vom Schmp. 110° nahe, das in der früheren Mitteilung bereits Gegenstand eines Vergleiches mit dem Dihydro-tetrazin V gewesen ist. Das Dimrothsche Triazol lagert sich leicht um in Anilino-triazol (nach P. K. Dutt²⁾: 2,5-Imino-1-phenyl-dihydro-triazol); so wird z. B. beim Acetylieren die Acetylverbindung des umgelagerten Triazols, die bei 138° schmilzt, gebildet, deren Verseifung das Anilino-triazol selbst (Schmp. 130°) ergibt. Trotz der Ähnlichkeit der Acetylverbindung XIV liegt eine Identität mit der Acetylverbindung des Anilino-triazols und damit auch eine Identität von XIII mit dem 1-Phenyl-5-amino-1,2,3-triazol nicht vor, da einerseits die Verseifung von XIV die unveränderte Base XIII zurückliefert, andererseits diese Base auch keine der anderen für das genannte Phenyl-amino-triazol charakteristischen Umlagerungsmöglichkeiten besitzt und schließlich der direkte Vergleich von XIII mit diesem Triazol die Verschiedenheit der Stoffe bestätigt.

Die Überführbarkeit in eine Oxyverbindung $C_8H_8N_3OH$ mittels salpetriger Säure legt die Konstitution der Base XIII zweifelsfrei als Amino-triazol fest, da alle anderen eventuell in Frage kommenden Strukturen keine Aminogruppe enthalten können. Da es sich weiterhin der Entstehung nach nur um ein 1,2,3-Triazol handeln kann und von den drei Möglichkeiten a), b) und c)



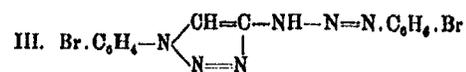
nach dem oben Gesagten das 1-Phenyl-5-amino-1,2,3-triazol (a) und ferner das von Thiele³⁾ dargestellte Phenyl-amino-triazol (b), Schmp. 70°, ausgeschlossen werden können, bleibt für die Verbindung XIII nur die Konstitution c) übrig. Daraus folgen für die Substanz XII, aus welcher XIII durch Spaltung ent-

¹⁾ Ann. Chem. 364, 216 (1909).

²⁾ Journ. chem. Soc. London 123, 265 (1928).

³⁾ Ann. Chem. 295, 157 (1897).

standen ist, und für den ursprünglichen halogenhaltigen Stoff III die Formulierungen:



Die Entstehung des Stoffes III aus Acetylen-bis-magnesiumbromid und p-Brom-phenylazid ist zurückzuführen auf eine halbseitige Reaktion der Grignard-Verbindung und darauf folgende Addition eines zweiten Moleküls Azid an das primäre Reaktionsprodukt $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{NH}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$; die eventuell mögliche Bildung aus primär gebildetem Triazen IV durch intramolekularen Ringschluß würde eine andere Stellung des Bromphenyl-Restes bedingen und ist daher auszuschließen.

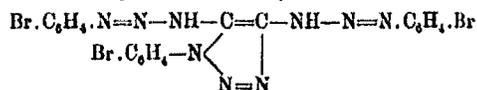
Besonders auffallend ist die Beständigkeit der bromhaltigen Stoffe III und IV gegen Säuren, wenn man gleichzeitig die überaus große Empfindlichkeit der halogenfreien Analoga XII und I gegen diese Agenzien in Betracht zieht. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten kann man in zweierlei Ursachen suchen.

Zunächst im sterischen Bau der Moleküle. Untersucht man spannungsfreie, richtig dimensionierte Modelle, so gibt es (bei Berücksichtigung der freien Drehbarkeiten) bevorzugte Lagen für die halogenhaltigen Stoffe, in welchen das Bromatom des einen Phenylkerns in engere Beziehung zum zweiten Phenylkern treten kann. Dadurch könnte die freie Drehbarkeit der Triazenketten am sekundären Stickstoffatom beschränkt und diese selbst dem Eingriff durch Hydrolyse entzogen werden.

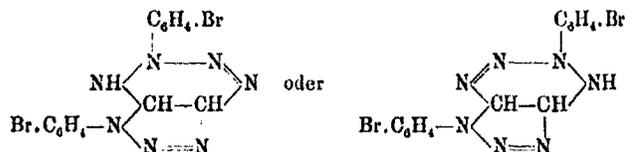
Verzichtet man auf die vorstehende sterische Erklärung, so kommt die Änderung der Ladungsverteilung infolge der Substitution durch die Halogenatome in Frage; ob aber der hierdurch hervorgerufene Deformationseffekt durch den aromatischen Kern hindurch auf die Triazenkette deren Beständigkeit in so weit gehendem Maße zu erhöhen vermag, erscheint zweifelhaft.

E. Verbindung VII

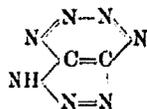
Sucht man nach einer Konstitutionsmöglichkeit für diese Substanz mit der Summenformel $C_{14}H_{11}N_7Br_2$, so wird man unter Berücksichtigung der bisher aufgefundenen Reaktionsmöglichkeiten ungedrungen zu folgendem Mechanismus ihrer Entstehung geführt, bei welchem es sich um eine Kombination der verschiedenen Umsetzungen handelt. Primär bildet sich das Triazen IV, welches — ebenso wie das in Abschnitt D angeführte Zwischenprodukt bei der Entstehung von III — ein weiteres Molekül p-Brom-phenylazid anzulagern vermag:



Dieses Zwischenprodukt verliert bei der Zerlegung der entsprechenden magnesiumhaltigen Verbindung eine Triazenkette durch hydrolytische Spaltung; der übrigbleibende Rest schließt mit der entstandenen Aminogruppe über die zweite Triazenkette einen neuen Ring und erleidet damit eine Umwandlung, die, wie im Voranstehenden mehrfach gezeigt werden konnte, immer dann eintritt, wenn eine in geeigneter Stellung zu einem Triazenrest befindliche Aminogruppe sich bildet. Da zwei Möglichkeiten für die Spaltung des oben formulierten Zwischenprodukts bestehen, können dem Reaktionsprodukt $C_{14}H_{11}N_7Br_2$ (VII) zwei Formulierungen zugeschrieben werden:



Hiernach ist die Substanz aufzufassen als Disubstitutionsprodukt eines tetrahydrierten kondensierten Ringsystems aus 1,2,3-Triazol und 1,2,3,4-Tetrazin, also eines tetrahydrierten Azimido-tetrazins:



Diese Anschauung wird durch folgende Beobachtungen weitgehendst gestützt.

Weder Mineralsäuren noch organische Säuren vermögen die Substanz zu spalten. Essigsäureanhydrid wirkt acetylierend ein; es bildet sich eine Mono-acetylverbindung. Da nun aber, wie in den vorigen Abschnitten gezeigt worden ist, bei den halogenhaltigen Produkten dem Ausbleiben der hydrolytischen Spaltung keine Beweiskraft für den Ausschluß bestimmter Gruppierungen zukommt, wurde die Verbindung VII — wiederum nach Busch und Stöve — dehalogeniert. Aber auch der so entstehende bromfreie Körper $C_{14}H_{13}N_7$ ist gegen Säuren vollkommen beständig und liefert mit Essigsäureanhydrid wiederum eine Mono-acetylverbindung.

Um einen Zweifel über den Dihydro-tetrazin-Ring des Stoffes VII zu beheben und vor allen Dingen die Möglichkeit eines Aminotriazols auszuschließen, war der Charakter der Substanz als sekundäres Amin zu beweisen: bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht in der Tat ein Nitrosamin und zwar als Nitrat $(C_{14}H_{10}N_7Br_3NO)HNO_3$, welches bei der Einwirkung wäßrigen Alkohols bereits hydrolytisch gespalten wird und das Nitrosamin selbst liefert.

Eine Entscheidung zwischen den beiden oben für das Produkt VII angegebenen Formulierungen war bisher nicht zu ermöglichen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Unterstützung der Untersuchung bestens gedankt.

Beschreibung der Versuche

Zu Abschnitt A

Abtrennung der Verbindungen I, II und VI
aus dem Einwirkungsprodukt von Phenylazid
auf Acetylen-bis-magnesiumbromid

Das aus 19,5 g Phenylazid und entsprechender Menge¹⁾ der Grignard-Verbindung entstandene dickflüssige Rohprodukt, das außer den drei in der Überschrift genannten Stoffen große Mengen Anilin, Phenol und Diphenyl enthält, scheidet

¹⁾ Vgl. hierzu die frühere Mitteilung, a. a. O., S. 67.

nach Anreiben mit Toluol im Laufe von 3—4 Tagen Krystalle ab; man krystallisiert sie zweimal aus Toluol um und erhält so aus den oben angegebenen Mengen der Ausgangsstoffe 0,6 bis 0,8 g des Gemisches von I, II, und VI. Das Triazen I ist in Äther schwerer löslich als die Verbindungen II und VI und kann auf Grund dieser Eigenschaft von ihnen abgetrennt werden. Schmelzpunkt der ganz reinen, mehrfach aus Toluol und zum Schluß aus Alkohol krystallisierten Verbindung I: 174° (frühere Angabe: 170°); die Substanz bildet elfenbeinfarbene, feine zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Die ätherische Lösung des Gemisches von II und VI wird eingedampft; der zurückbleibende feste Rückstand enthält meistens noch größere Mengen von I. Man krystallisiert erst einige Male aus nicht zu viel Alkohol um; die sich abscheidenden Krystalle (im wesentlichen aus Verbindung I bestehend) werden mit Äther übergossen; ungelöst bleibt wiederum I, in Lösung gehen II und VI, die man nach Abdestillieren des Äthers mit den alkoholischen Filtraten vereinigt. Sie werden zur Trockne gebracht, und der Rückstand wird der Reihe nach aus Toluol, Methylalkohol und Essigester fraktioniert krystallisiert, wobei die Mutterlauge jedesmal einzudampfen und der Rückstand mikroskopisch und durch Schmelzpunktsbestimmung zu prüfen ist. Produkt II stellt dünne, sechseitig begrenzte, etwas in die Länge gezogene Tafeln vor. Verbindung VI krystallisiert in perlmutterglänzenden, mitunter zu Drusen vereinigten Blättchen von schiffchenförmiger Gestalt. Im Gemisch sind anfänglich beide Formen schwer zu unterscheiden. Portionen, die dem mikroskopischen Bild und dem Schmelzpunkt nach zusammengehören, vereinigt man und krystallisiert sie wiederum abwechselnd aus Toluol, Methylalkohol und Essigester um. Setzt man die Trennung nach der angegebenen Methode genügend lange fort, so gelangt man schließlich zur reinen Verbindung II vom Schmp. 170° und zur reinen Verbindung VI vom Schmp. 172°. Eine Mischung von etwa gleichen Teilen von II und VI (früher als einheitliches Produkt betrachtet) schmilzt bei 150°. Die bisher für das als einheitlich angenommene Gemisch angegebenen Analysen, sowie die übrigen quantitativen Bestimmungen sind natürlich hinfällig.

Verbindung II: 3,429 mg Subst.: 7,981 mg CO₂, 1,45 mg H₂O. —
2,746 mg Subst.: 0,752 ccm N (20°, 750 mm).

C ₁₄ H ₁₁ N ₅	Ber. C 63,6	H 4,6	N 31,8
	Gef. „ 63,5	„ 4,7	„ 31,5

Verbindung VI: 4,558 mg Subst.: 10,080 mg CO₂, 1,93 mg H₂O. —
2,072 mg Subst.: 0,626 ccm N (21°, 753 mm).

C ₈ H ₆ N ₄	Ber. C 60,1	H 5,0	N 34,9
	Gef. „ 60,0	„ 4,7	„ 34,8

Molekulargew.-Best. nach Rast-Carlson: 0,0056 g Subst.:
0,1276 g Campher, Schmp.-Erniedrigung 12,5°. Ber. 160, gef. 142.

Spaltung des Bis-(phenyl-triazeno)-acetylen (I)
mit Eisessig; Bildung des
N-Acetyl-2-phenyl-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazins

1 g des Triazens I wird mit 40 ccm Eisessig bis zur Lösung erhitzt und anschließend noch 10 Minuten unter Rückfluß gekocht. Die rotbraune Flüssigkeit dampft man im Vakuum ein und krystallisiert den Rückstand aus Benzol um. Elfenbeinfarbene, sechseckig begrenzte Blättchen vom Schmp. 219°. Das gleiche Produkt erhält man auch beim Kochen des Tetrazins V mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid.

4,849 mg Subst.: 10,625 mg CO₂, 2,28 mg H₂O. — 2,750 mg Subst.:
0,626 ccm N (20°, 759 mm).

C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	Ber. C 59,5	H 5,0	N 27,7
	Gef. „ 59,3	„ 5,3	„ 26,5

Molekulargew.-Best. nach Rast-Carlson: 0,0095 g Subst.:
0,1867 g Campher, Schmp.-Erniedrigung 13°. Ber. 202, gef. 214.

Durch 15 Minuten langes Kochen mit alkoholischer Natronlauge wird die Acetylverbindung verseift, und man erhält das Tetrazin V.

2-Phenyl-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin
aus dem Triazen I über das
N-Formyl-2-phenyl-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin

10 g Triazen I werden in 100 ccm 95 prozent. Ameisensäure gelöst, die Flüssigkeit 15 Minuten lang zum Sieden erhitzt und darauf im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird wiederholt aus Benzol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute: 5 g reine Formylverbindung. Creme-

farbene Stäbchen von annähernd quadratischem Querschnitt. Schmp. 172°.

Die Formylverbindung entsteht auch aus dem Tetrazin beim Kochen mit Ameisensäure.

4,642 mg Subst.: 9,780 mg CO₂, 1,81 mg H₂O. — 3,211 mg Subst.: 0,816 ccm N (19,5°, 757 mm).

C ₆ H ₈ N ₄ O	Ber. C 57,5	H 4,3	N 29,7
	Gef. „ 57,5	„ 4,3	„ 29,5

Zur Überführung in das Dihydotetrazin V wird eine alkoholische Lösung der Formylverbindung mit dem gleichen Gewicht Natriumhydroxyd (ebenfalls in Alkohol gelöst) zusammengegeben. Es tritt für einen Augenblick klare Durchmischung ein, dann beginnt sehr schnell die Abscheidung des Natriumformiat. Zur Vervollständigung der Verseifung ist einstündiges Kochen erforderlich. Man filtriert das Natriumformiat ab, dampft das Filtrat im Vakuum ein und krystallisiert das zurückbleibende Tetrazin aus Toluol um.

Chlorhydrat des Dihydro-tetrazins V: Die Base wird mit verdünnter wäßriger Salzsäure aufgekocht. Beim Abkühlen scheiden sich aus der Lösung vierseitig begrenzte Blättchen vom Schmp. 185° ab.

4,461 mg Subst.: 8,020 mg CO₂, 1,85 mg H₂O. — 2,188 mg Subst.: 0,520 ccm N (21°, 765 mm). — 4,299 mg Subst.: 0,788 mg Cl.

C ₆ H ₈ N ₄ Cl	Ber. C 48,9	H 4,6	N 28,4	Cl 18,1
	Gef. „ 49,0	„ 4,6	„ 28,4	„ 18,6

Aus der wäßrigen Lösung des Salzes wird durch Alkalisieren die freie Base als krystalliner Niederschlag abgeschieden.

Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf das Dihydotetrazin V

Löst man das Dihydro-tetrazin in absolutem Alkohol und leitet Stickoxyde (aus Arsenik und Salpetersäure von der Dichte 1,3) in die Lösung ein, so färbt sich die anfangs fast farblose Flüssigkeit unter starker Erwärmung sehr bald tiefrot, und gleichzeitig scheidet sich die Nitrosoverbindung in gelbgefärbten, kompakten Krystallmassen ab. Die Abscheidung nimmt noch wesentlich zu, wenn das Einleiten der nitrosen

Gase unter Kühlung fortgesetzt wird. Die abgeschiedene Substanz ist äußerst explosiv; Erhitzen in der beim Schmelzpunktnehmen üblichen Form führt bei etwa 120° zur Zerkümmerung des Schmelzpunktröhrchens. Zum Umkrystallisieren sind geeignet höhere Ketone oder höhere Alkohole.

4,889 mg Subst.: 8,950 mg CO₂, 1,44 mg H₂O. — 1,902 mg Subst.: 0,596 ccm N (22°, 756 mm).

C ₈ H ₈ N ₆ O	Ber. C 50,7	H 3,7	N 37,0
	Gef. „ 49,9	„ 3,3	„ 36,1

Wird die Nitrosoverbindung in viel Alkohol in der Wärme gelöst und mit Natronlauge versetzt, so schlägt die gelbe Farbe in ein dunkles Himbeerrot um; beim Abkühlen krystallisiert das Alkali-Additionsprodukt in ganz feinen, violett gefärbten Nadelchen aus, die sich aus Wasser umkrystallisieren lassen. Der Körper zersetzt sich bei 175°.

1,865 mg Subst.: 0,515 ccm N (22°, 756 mm). — 2,475 mg Subst.: 0,780 mg Na₂SO₄.

C ₈ H ₈ N ₆ O ₂ Na	Ber. N 30,6	Na 10,0
	Gef. „ 31,8	„ 10,2

Die wäßrige Lösung der Natriumverbindung scheidet beim Ansäuern die ursprüngliche Nitrosoverbindung wieder ab.

2-(2-Bromphenyl)-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (VIII)

Durch Bromieren des Tetrazins V in Chloroform. Umkrystallisieren aus Alkohol. Farblose quadratische Blättchen. Schmp. 135°.

3,067 mg Subst.: 0,576 ccm N (21°, 756 mm). — 3,370 mg Subst.: 1,135 mg Br.

C ₈ H ₇ N ₄ Br	Ber. N 23,4	Br 33,4
	Gef. „ 21,8	„ 33,7

Zu Abschnitt B

2-Phenyl-2,5-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (VI) aus Verbindung II

Schon beim Übergießen der Verbindung II mit Schwefelsäure in der Kälte setzt lebhaft Stickstoffentwicklung ein. Zur Vervollständigung der Zersetzung wird kurze Zeit bis zur klaren Lösung erhitzt.

Bestimmung des abgespaltenen Stickstoffs:

0,1448 g Subst.: 13,9 ccm N (23°, 764 mm).

Ber. 2 N 10,6

Gef. 2 N 10,9

Durch Alkalischemachen und Ausäthern gewinnt man das Dihydro-tetrazin VI mit den in Abschnitt A beschriebenen Eigenschaften.

Beim Kochen mit Ameisensäure sowie mit Eisessig geht die Substanz in Lösung, krystallisiert aber nach Einengen der Flüssigkeit unverändert wieder aus.

Chlorhydrat des Dihydro-tetrazins VI: Entsteht beim Erwärmen von VI mit wenig konz. Salzsäure. Das Salz kann nur aus konz. Salzsäure umkrystallisiert werden; beim Erwärmen mit Wasser oder mit Alkohol erhält man ohne weiteres das Tetrazin zurück. Zur Analyse wurde die Verbindung mit absolutem Alkohol und absolutem Äther gewaschen und im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

4,971 mg Subst.: 8,900 mg CO₂, 2,14 mg H₂O. — 2,094 mg Subst.: 0,489 ccm N (22°, 765 mm). — 3,221 mg Subst.: 0,590 mg Cl.

C ₆ H ₉ N ₄ Cl	Ber. C 48,9	H 4,6	N 28,4	Cl 18,1
	Gef. „ 48,8	„ 4,8	„ 27,2	„ 18,3

2-Bromphenyl-2,5-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (IX)

Durch Bromieren des Dihydro-tetrazins VI in Chloroform. Das nach Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibende zähe Öl erstarrt beim Anreiben mit Äther zum Teil krystallinisch. Umkrystallisieren aus Alkohol. Schmp. 150° u. Zers.

4,770 mg Subst.: 1,581 mg Br.

C₆H₇N₄Br

Ber. 33,4

Gef. 33,6

Zu Abschnitt C

Abtrennung der Verbindungen III, IV und VII aus dem Einwirkungsprodukt von p-Brom-phenylazid auf Acetylen-bis-magnesiumbromid

Es werden wie früher beschrieben¹⁾ 33 g p-Brom-phenylazid mit der entsprechenden Menge Grignard-Verbindung in Reaktion gebracht. Nach 2—3 tägigem Stehen unter Abschluß

¹⁾ A. a. O., S. 70.

der Luftfeuchtigkeit hat sich das dicke, zähe Reaktionsprodukt abgesetzt und kann nach Ablauf dieser Zeit in üblicher Weise aufgearbeitet werden. Es werden feste Bestandteile und ätherische Lösungen der Reaktionsmasse getrennt durch ammoniakalische Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt. Die ätherische Lösung liefert unverändertes p-Brom-phenylazid. Das feste Reaktionsprodukt wird mit eisgekühltem Aceton herausgelöst und unter gutem Rühren in die mit Äther überschichtete Zeretzungsflüssigkeit eingegossen. Es entstehen mehrere Produkte, die sich durch ihre Löslichkeit in Äther unterscheiden. Der ätherunlösliche Teil wird, nachdem er mit Äther extrahiert worden ist, aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Es ist der Stoff III vom Schmp. 215° u. Zers. Er bildet glänzende, je nach dem Verteilungszustand verschieden braun gefärbte dünne Blättchen; unlöslich in Petroläther, Wasser; schwer bis mäßig löslich in 50 prozentiger Essigsäure, Benzol, Aceton, Chloroform, Alkohol; leicht löslich in Eisessig, Xylol, Amylalkohol.

Die von der wäßrigen Lösung abgehobene Ätherschicht wird mit Magnesiumsulfat getrocknet; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine zähflüssige Schmiere, die mit Toluol angerieben wird. Das hierbei entstehende Krystallgemisch wird 2—3 mal mit nicht zu viel Toluol ausgezogen. Dabei geht ein Teil in Lösung; dies ist der Stoff IV, der durch geringe Mengen von VII verunreinigt ist; die Verbindung VII vom Schmp. 203° bleibt fast einheitlich zurück; sie wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol von den letzten Spuren der Substanz IV befreit. Das oben erhaltene Gemisch von IV und VII trennt man durch Ausziehen mit Alkohol; hierbei löst sich VII und wird durch Einengen der Lösung und nachfolgende Umkrystallisation aus Alkohol rein gewonnen. Ungelöst bleibt Substanz IV. Sie wird aus Toluol umkrystallisiert. Hellgelbe, rhombische Platten vom Schmp. 198°; unlöslich in 50 prozent. Essigsäure, Petroläther; schwer löslich in Chloroform, Alkohol; leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol. Verbindung VII bildet farblose sechsseitig begrenzte Tafeln vom Schmp. 203°; unlöslich in Petroläther, Benzol; mäßig löslich in Eisessig, Chloroform; leicht löslich in 50 prozent. Essigsäure, Aceton und Alkohol.

4,718, 3,671 mg Subst.: 6,640, 5,220 mg CO₂, 1,14, 0,94 mg H₂O. —
 2,886, 2,102 mg Subst.: 0,549 (20,5°, 746 mm), 0,408 (24°, 758 mm) ccm N. —
 2,427, 3,022 mg Subst.: 0,875, 1,100 mg Br.



Ber. C	88,6	H	2,5	N	22,4	Br	36,6
Gef. „	88,6, 89,0	„	2,7, 2,9	„	21,7, 22,1	„	36,1, 36,4

Die Stoffe III, IV und VII entstehen ungefähr im Mengenverhältnis 20:1:7.

N-Acetyl-2-(4-bromphenyl)-1,2-dihydro-
1,2,3,4-tetrazin (X)

Kocht man das Triazon IV mit wenig Essigsäureanhydrid, so geht es unter stetiger Gasentwicklung allmählich in Lösung. Der nach dem Erkalten auskrystallisierende Stoff wird zur Reinigung aus Alkohol umgelöst. Goldgelbe Stäbchen vom Schmp. 265° u. Zers.

4,849 mg Subst.: 7,630 mg CO₂, 1,50 mg H₂O. — 3,287 mg Subst.:
 0,560 ccm N (23°, 758 mm). — 3,200 mg Subst.: 0,940 mg Br.

C ₁₀ H ₅ N ₄ BrO	Ber. C	42,7	H	3,2	N	19,9	Br	28,5
	Gef. „	42,9	„	3,5	„	19,6	„	28,8

Bestimmung des bei der Umwandlung freiwerdenden Stickstoffs:

0,0102 g Subst.: 0,588 ccm N (21°, 773 mm).

Ber. 2N	6,6	Gef. 2N	6,8
---------	-----	---------	-----

N-Acetyl-2-(2-bromphenyl)-1,2-dihydro-
1,2,3,4-tetrazin (XI)

Eine Suspension des in Abschnitt A beschriebenen N-Acetyl-2-phenyl-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazins in verdünnter Schwefelsäure wird mit der berechneten Menge Brom versetzt; nach 24 stündigem Stehen ist das Brom verbraucht und das Ausgangsmaterial in die in der Überschrift genannte Verbindung umgewandelt. Sie wird abfiltriert und umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 148°.

Die Analyse erübrigte sich, da das Produkt auch aus 2-(2-Bromphenyl)-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (VIII) durch kurzes Aufkochen mit Essigsäureanhydrid entsteht; die Substanz geht dabei in Lösung, und beim Erkalten krystallisiert der Stoff XI aus.

Dehalogenierung des Bis-(4-bromphenyl-triazeno)-acetylens (IV);

Entstehung von Bis-phenyl-triazeno-acetylen (I)

Die Hydrierung wurde nach Busch und Stöve¹⁾ ausgeführt. 0,2 g Substanz werden in 100 ccm Alkohol suspendiert (IV ist in Alkohol schwer löslich), mit 10 ccm 10 prozent. alkoholischer Kalilauge versetzt und 1 g palladiertes Calciumcarbonat hinzugefügt. Dann wird mit Wasserstoff unter 4 Atm. Druck geschüttelt. Schon nach 1 Stunde ist die Reaktion beendet. Man filtriert die alkoholische Lösung des Reaktionsproduktes vom Katalysator ab und engt sie ein, bis Kaliumbromid auskristallisiert. Dieses wird mit Wasser in Lösung gebracht, gleichzeitig fällt ein dicker Niederschlag aus. Dieser wird aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 176°, gelblichgrüne Nadeln. Mischschmelzpunkt mit Substanz I: 174°.

Beim Kochen der Substanz mit Essigsäureanhydrid wird Stickstoff abgespalten. Beim Erkalten kristallisiert das acetylierte Spaltprodukt vom Schmp. 218° u. Zers. aus, das mit N-Acetyl-2-phenyl-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin identifiziert wurde.

Zu Abschnitt D

Nitrate des 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-bromphenyl-triazeno)-1,2,3-triazols

Man übergießt das Triazol III mit konz. Salpetersäure; dabei verliert es seine Krystallform und ballt sich zusammen. Man erhitzt weiter bis zur Lösung der Substanz. Beim Erkalten scheidet sich eine weiße Krystallmasse ab. Aus konz. Salpetersäure umkristallisiert, erhält man das Dinitrat in weißen Nadeln vom Schmp. 153° u. Zers. Zur Analyse wurde das Salz bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet.

4,687 mg Subst.: 5,290 mg CO₂, 0,95 mg H₂O. — 2,345 mg Subst.: 0,404 ccm N (23°, 755 mm). — 3,582 mg Subst.: 1,05 mg Br.

C ₁₄ H ₁₂ N ₆ Br ₂ O ₆	Ber. C 30,7	H 2,2	N 20,4	Br 29,2
	Gef. „ 30,8	„ 2,3	„ 19,7	„ 29,3

Kristallisiert man das Dinitrat aus Alkohol um, so verliert es 1 Mol. Salpetersäure und geht in das Mononitrat

¹⁾ A. a. O.

vom Schmp. 174° u. Zers. über. Weiße Nadeln. Getrocknet zur Analyse bei 100° im Vakuum über Phosphorperoxyd.

4,641 mg Subst.: 6,020 mg CO₂, 1,14 mg H₂O. — 2,679 mg Subst.: 0,885 mg Br. — 3,313 mg Subst.: 0,557 ccm N (23,5°, 768 mm).

C ₁₄ H ₁₁ N ₇ Br ₂ O ₃	Ber. C	34,6	H	2,3	N	20,2	Br	33,0
	Gef. „	35,4	„	2,7	„	19,2	„	33,0

Auch beim Trocknen bei 100° im Vakuum gibt das Dinitrat 1 Mol. Salpetersäure ab und geht in das Mononitrat über.

0,1199 g Subst. verloren hierbei 0,0140 g.

Ber. 1 Mol. Salpetersäure 11,5 Gef. 1 Mol. Salpetersäure 11,7

Das Mononitrat läßt sich auch durch Einwirkung von Stickoxyden auf eine alkoholische Lösung der Base III herstellen. Die Rückverwandlung des Mononitrats in das Dinitrat kann durch erneutes Umkrystallisieren aus konz. Salpetersäure bewirkt werden. Das Mononitrat wird aus der Base III direkt erhalten, wenn man sie in verdünnter Salpetersäure in der Wärme löst und das Salz durch Abkühlen abscheidet. Aus den Nitraten läßt sich die unveränderte Base durch Versetzen mit alkoholischem Kali wieder frei machen.

Sulfate des 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-bromphenyl-triazeno)-1,2,3-triazols

Die Salzbildung mit Schwefelsäure verläuft analog der im vorigen Abschnitte geschilderten Entstehung der Nitate. Mit konz. Schwefelsäure erhält man ein Sulfat vom Schmp. 143° u. Zers. in weißen Nadeln. Auf eine Analyse mußte verzichtet werden.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol geht die Substanz in ein neues Sulfat vom Schmp. 195° über; dieses bildet ebenfalls weiße Nadeln.

4,967 mg Subst.: 6,255 mg CO₂, 1,17 mg H₂O. — 2,913 mg Subst.: 0,481 ccm N (22°, 763 mm). — 9,572 mg Subst.: 7,335 mg AgBr. — 9,713 mg Subst.: 2,920 mg BaSO₄.

C₂₆H₁₆N₂₄Br₈S₂O₁₂ (= 4 Mol. Base + 2 Mol. H₂SO₄)

Ber.	C	33,9	H	2,3	N	16,9	Br	32,2	S	4,8
Gef.	„	34,3	„	2,6	„	17,2	„	32,6	„	4,1

Vermutlich liegt in dem zuerst erhaltenen nicht analysierten Sulfat ein Salz von der Zusammensetzung 4 Mol. Base:

4 Mol. H_2SO_4 vor. Konz. Schwefelsäure verwandelt das Sulfat vom Schmp. 195° in dasjenige vom Schmp. 143° zurück; andererseits entsteht das höher schmelzende Sulfat direkt aus der Base mit verdünnter Schwefelsäure.

Aus beiden Salzen läßt sich mit Alkali die unveränderte Base zurückgewinnen.

N-Acetyl-1-(4-bromphenyl)-4-(4-bromphenyl-
triazeno)-1,2,3-triazol

Kocht man die Verbindung III mit wenig Essigsäureanhydrid bis zur vollständigen Lösung und läßt längere Zeit stehen, so krystallisiert die in der Überschrift genannte Acetylverbindung in weißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 172° u. Zers. aus. Umkrystallisiert aus Alkohol.

4,041 mg Subst.: 6,150 mg CO_2 , 1,12 mg H_2O . — 3,102 mg Subst.: 1,065 mg Br. — 4,227 mg Subst.: 0,652 ccm N (24° , 753 mm).

$C_{16}H_{13}N_5BrO$	Ber. C 41,4	H 2,6	N 18,1	Br 34,5
	Gef. „ 41,5	„ 3,1	„ 17,6	„ 34,6

Ber. für ein acetyliertes Spaltprodukt $C_{10}H_7N_4BrO$:

C 42,7	H 3,2	N 19,9	Br 28,5
--------	-------	--------	---------

Die Verseifung der Substanz mit etwa $n/50$ alkoholischer Kalilauge liefert das Ausgangsmaterial, das Triazol III, unverändert zurück.

Reduktion der Verbindung III; Entstehung eines
Dihydro-Produktes

Reduktionen mit Natrium-amalgam, Aluminium-amalgam, mit Hydrazinhydrat, mit Naturkupfer C in verschiedenen Lösungsmitteln, mit Natrium in Amylalkohol schlugen fehl. Stets wurde, auch bei längerer Einwirkung, das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Mit Zinkstaub in Eisessig entsteht eine Dihydro-Verbindung. In die heiße Lösung des Triazols III in Eisessig wird Zinkstaub eingetragen. Filtriert man nach kurzer Zeit den Zinkstaub ab, so krystallisiert aus der Eisessiglösung ein Gemisch von Zinkacetat und Dihydro-Verbindung aus. Die Trennung vom Zinkacetat (Schmp. 238°) erfolgt durch Ausziehen mit Benzol, worin das Zinksalz unlöslich ist. Umkrystallisieren

der Dihydro-Verbindung aus wenig Benzol. Schmp. 224° u. Zers., weiße Blättchen.

3,898 mg Subst.: 5,675 mg CO₂, 0,85 mg H₂O. — 3,318 mg Subst.: 1,195 mg Br.

C ₁₄ H ₁₁ N ₃ Br ₂	Ber. C 39,6	H 2,8	Br 37,7
	Gef. „ 39,7	„ 2,4	„ 36,0

Dehalogenierung des Triazols III; Bildung von 1-(4-Phenyl)-4-(4-phenyl-triazono)-1,2,3-triazol (XII)

Die Hydrierung wurde nach Busch und Stöve ausgeführt. 0,2 g Substanz werden in 100 ccm Alkohol gelöst, mit 10 ccm 10 procent. alkoholischer Kalilauge versetzt und 1 g palladiertes Calciumcarbonat hinzugefügt. Dann wird mit Wasserstoff unter 4 Atm. Druck geschüttelt. Nach einigen Stunden ist die Reaktion beendet. Man filtriert vom Katalysator ab und engt die alkoholische Lösung bis auf ein sehr kleines Volumen ein. Hierbei krystallisiert nur Kaliumbromid aus, welches beim Versetzen mit Wasser in Lösung geht, während die bromfreie Verbindung XII ausfällt. Sie wird aus wäbrigem Alkohol umkrystallisiert. Gelblich weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 108°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigester, Aceton, Chloroform.

4,719 mg Subst.: 10,970 mg CO₂, 1,93 mg H₂O. — 2,891 mg Subst.: 0,794 ccm N (22°, 762 mm).

C ₁₄ H ₁₁ N ₃	Ber. C 63,6	H 4,5	N 31,8
	Gef. „ 63,4	„ 4,6	„ 31,9

Wird zur Chloroformlösung des bromfreien Triazols Brom hinzugefügt, so krystallisiert beim Stehenlassen eine Bromverbindung vom Schmp. 206° aus.

1-Phenyl-4-amino-1,2,3-triazol (XIII) und zugehörige Acetylverbindung (XIV)

Erhitzt man Substanz XII eine halbe Stunde lang mit verdünnter Salzsäure, so geht der Körper unter Stickstoff-Entwicklung in Lösung. Nach dem Erkalten wird alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das Amino-triazol wird aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 110°.

Wird die Substanz XII mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit bis zur vollständigen Lösung erhitzt, so krystallisiert beim Er-

kalten die Acetylverbindung des Spaltproduktes vom Schmelzpunkt 143° aus. Umkrystallisieren aus Alkohol.

5,129 mg Subst.: 11,235 mg CO₂, 2,02 mg H₂O. — 2,593 mg Subst.: 0,633 ccm N (22°, 762 mm).

C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	Ber. C 59,4	H 5,0	N 27,7
	Gef. „ 59,7	„ 4,4	„ 28,3

Die Verseifung der Acetyl-Verbindung liefert die Base selbst vom Schmp. 110°.

0,0416 g Subst. verbrauchten 16,4 ccm n/100 alkoholische Kalilauge.
Ber. 20,6 ccm.

Die Bromierung in Chloroform ergibt für die Base XIII eine gelbe Bromverbindung vom Schmp. 172°, für die Acetylverbindung XIV eine weiße Substanz vom Schmp. 178°.

1-Phenyl-4-oxy-1,2,3-triazol

1-Phenyl-4-amino-1,2,3-triazol wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit überschüssiger Natriumnitrit-Lösung versetzt. Man beobachtet Stickstoff-Entwicklung und die Abscheidung eines festen Produktes, des Oxy-triazols, das mit Äther aufgenommen wird. Nach Verdampfen des Äthers wird aus Alkohol umgelöst. Schmp. 160°.

4,871 mg Subst.: 11,000 mg CO₂, 1,90 mg H₂O. — 2,393 mg Subst.: 0,488 ccm N (23°, 766 mm).

C ₈ H ₇ N ₃ O	Ber. C 59,6	H 4,3	N 26,1
	Gef. „ 61,6	„ 4,4	„ 23,5

Eine weitergehende Reinigung des Stoffes war aus Materialmangel nicht durchführbar, doch läßt der analytische Befund unter Berücksichtigung der Entstehung der Substanz keinen Zweifel an der Zusammensetzung zu.

Zu Abschnitt E

N-Acetyl-1,6-bis-(4-bromphenyl)-6,7,8,9-tetrahydro-azimido-tetrazin bzw. N-Acetyl-1,7-bis-(4-bromphenyl)-4,5,8,9-tetrahydro-azimido-tetrazin

Das Azimido-tetrazin-derivat VII wird mit Essigsäureanhydrid gelinde bis zur vollständigen Lösung erwärmt und die Lösung in Wasser gegossen, wobei ein leicht bewegliches

Öl ausfällt, das nach kurzem Stehen krystallinisch erstarrt. Aus Benzol erhält man weiße Nadeln vom Schmp. 149° u. Zers.

5,070, 4,490 mg Subst.: 8,080, 7,055 mg CO_2 , 1,84, 1,19 mg H_2O . —
2,366, 2,774 mg Subst.: 0,384 (22° , 757 mm), 0,466 ($24,6^{\circ}$, 754 mm) cem N.
— 3,014, 3,130 mg Subst.: 0,939, 0,982 mg Br.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_7\text{OBr}_2$
Ber. C 40,1 H 3,7 N 20,4 Br 33,6
Gef. „ 43,5, 42,9 „ 3,0, 3,0 „ 18,7, 19,1 „ 31,9, 31,4

Bei der Verseifung mit n/100-Kalilauge wird die Ausgangssubstanz VII zurückerhalten.

0,0150 g Subst. verbrauchten 3,1 cem n/100-KOH. Ber. 2,9 cem.

Dehalogenierung der Substanz VII zum 1,6-Bis-phenyl-6,7,8,9-tetrahydro-azimido-tetrazin bzw. 1,5-Bis-phenyl-4,5,8,9-tetrahydro-azimido-tetrazin

Die Hydrierung erfolgt, wie in den Abschnitten C und D näher angegeben, nach Busch und Stöve. Die Reaktion ist in einer Stunde beendet. Die vom Katalysator abfiltrierte alkoholische Lösung wird eingeeengt, bis Kaliumbromid ausfällt. Beim Versetzen mit Wasser scheiden sich nur geringe Mengen einer flockigen Substanz ab. Die wäßrige Lösung wird daher mehrere Male ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers hinterbleibt eine Krystallmasse, die, aus Benzol umkrystallisiert, weiße Stäbchen vom Schmp. 176° u. Zers. bildet.

4,481 mg Subst.: 9,950 mg CO_2 , 1,91 mg H_2O . — 2,985 mg Subst.: 0,872 cem N (22° , 757 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_7$ Ber. C 60,2 H 4,7 N 35,1
Gef. „ 60,6 „ 4,8 „ 34,2

Acetylverbindung des Dehalogenierungsproduktes

Die vorstehend beschriebene halogenfreie Verbindung wird bis zur Lösung mit Essigsäureanhydrid gekocht und dann in Wasser gegossen. Es fällt ein Öl aus, das bald krystallinisch erstarrt. Aus Benzol umkrystallisiert, bildet die Acetylverbindung weiße Blättchen vom Schmp. 149° u. Zers.

4,500 mg Subst.: 9,970 mg CO_2 , 1,86 mg H_2O . — 2,558 mg Subst.: 0,653 cem N (23° , 766 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}$ Ber. C 59,8 H 4,7 N 30,5
Gef. „ 60,4 „ 4,6 „ 29,7

Nitrosoverbindung der Substanz VII

Nitrose Gase werden in eine eisgekühlte alkoholische Lösung des Azimido-tetrazin-Derivates VII eingeleitet. Nach 1—2 Stunden scheidet sich das Nitrat der Nitroso-Verbindung in grüngelben Nadeln ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 162° u. Zers. besitzen.

4,620 mg Subst.: 5,365 mg CO_2 , 0,91 mg H_2O . — 2,859 mg Subst.: 0,589 cem N (21° , 741 mm). — 3,058 mg Subst.: 0,913 mg Br.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_6\text{Br}_2\text{O}_4$	Ber. C 31,8	H 2,1	N 23,9	Br 30,3
	Gef. „ 31,7	„ 2,2	„ 23,8	„ 29,9

Krystallisiert man das Nitrat aus wäbrigem Alkohol um, so erhält man unter Hydrolyse des Salzes die Nitrosoverbindung selbst. Gelbe Blättchen vom Schmp. 103° u. Zers.

4,464 mg Subst.: 5,680 mg CO_2 , 1,06 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{Br}_2\text{O}$	Ber. C 36,1	H 2,1
	Gef. „ 35,2	„ 2,7

Zur Darstellung des Trimethylgallusaldehyds

Von M. Nierenstein

(Eingegangen am 10. Oktober 1931)

Vor einiger Zeit erwähnte ich in einer Arbeit mit Herrn H. F. Dean¹⁾, daß wir bei der Darstellung des Trimethylgallusaldehyds folgende Durchschnittsausbeuten erhalten haben: 26,8% (Methode von Rosenmund und Zetsche²⁾, 24,4% (Methode von Sonn und Müller³⁾ und 75,5% (unsere seinerzeit nicht beschriebene Modifikation der Methode von Rosenmund und Zetsche). In Anbetracht der vor kurzem erschienenen Arbeit von Mauthner⁴⁾ teile ich hiermit nachträglich die wesentlichen Punkte unserer Arbeitsweise mit.

1. Die Reduktion wird in Xylol⁵⁾, und zwar in einem mit Glasschliffen versehenen Apparat ausgeführt.

2. Der Apparat wird durch öfteres Einleiten von trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff und Evakuieren für die Reaktion vorbereitet.

3. Der Wasserstoff wird durch a) Pyrogallol und Alkali, b) Kaliumpermanganat, c) Kaliumhydroxyd in Stücken, d) konz. Schwefelsäure, e) Xylol geleitet.

4. Für die Reduktion von 20 g Trimethylgallussäurechlorid in 70 ccm Xylol, die bei langsamem Einleiten von Wasserstoff (2 Blasen in der Sekunde) 7 Stunden dauert, verwenden wir 8 g Bariumsulfat-Katalysator mit einem Palladiumgehalt von 5% und 2,5 g Aktivator. Der Aktivator wird durch 5stünd. Erhitzen von 13,4 g Chinolin und 2,3 g Schwefel und darauffolgendes Verdünnen mit 50 ccm Xylol dargestellt. Des weiteren arbeiten wir genau nach Rosenmund und Zetsche.

¹⁾ Dean u. Nierenstein, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 1679 (1925).

²⁾ Rosenmund u. Zetsche, Ber. 51, 585 (1918).

³⁾ Sonn u. Müller, Ber. 52, 1933 (1919).

⁴⁾ Mauthner, dies. Journ. 129, 283 (1931).

⁵⁾ Zugunsten von Xylol hat sich schon Herr Dean ausgesprochen, und zwar in Diss. Bristol S. 31–39 (1924). Vgl. hierzu Slotta und Heller, Ber. 63, 3029 (1930) und Mauthner, a. a. O. besonders die Fußnote auf S. 284.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie
der Sächsischen Technischen Hochschule Dresden

Beiträge zur Kenntnis der Geschmacksstoffe von Meerrettich und Rettich

Von A. Heiduschka und A. Zwergal

(Eingegangen am 21. Oktober 1931)

Schon vor einiger Zeit bestimmten der eine von uns und C. Pyriki¹⁾ in ihrer Arbeit über Myrosin und Sinigrin mit Hilfe der Silbernitratreaktion im Meerrettich (*Cochlearia Armoracia*) das Senföl und zeigten, daß auch im Rettich, *Raphanus sativus niger*, ein mit Silbernitrat, ähnlich wie Senföle reagierender Stoff in meßbaren Mengen sich befindet.

Durch das in der letzten Zeit besonders hervortretende Interesse, das man von medizinischer Seite aus diesen Säften entgegenbringt, angeregt, haben wir versucht über die den eigenartigen Geschmack dieser Pflanzenteile hervorbringenden Stoffe Näheres zu erfahren, zumal darüber im Schrifttum noch ziemliche Unklarheit herrscht. Die einzige positive Tatsache, die bisher erkannt wurde, ist das von Hubatka²⁾ im Meerrettich aufgefundene Allylsenföl, das von Sani³⁾ bestätigt wurde. Gadamer⁴⁾ nimmt an, daß das Allylsenföl des Meerrettichs durch fermentative Wirkung aus einem Glykosid, dem Sinigrin, abgespalten wird.

Wir haben nun die Geschmacksstoffe durch Wasserdampfdestillation aus dem Meerrettich zu isolieren und alle im Destillat befindlichen Stoffe so weit als möglich zu identifizieren versucht. Dabei gelang es, außer dem schon aufgefundenen Allylsenföl noch zwei andere Senföle zu finden, nämlich das Phenyläthylsenföl und ein Phenylpropylsenföl.

¹⁾ Arch. d. Pharm. und Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 1926, H. 9.

²⁾ Ann. Chem. 47, 153 (1843).

³⁾ Bericht von Schimmel & Co., April 1894, 50.

⁴⁾ Arch. d. Pharm. 235, 577 (1897); Ber. 30, 2322 (1897).

Phenyläthylsenföl ist schon in mehreren Pflanzen festgestellt worden, es ist im ätherischen Brunnenkressenöl (*Nasturtium officinale*) und im Öl von *Barabrea praecox* und *Brassica rapa* var. *rapifera* enthalten und bildet den Hauptbestandteil des Resedawurzelöles.¹⁾

Welche von den möglichen Formeln für das gefundene Phenylpropylsenföl in Frage kommt, war wegen der außerordentlich geringen Mengen nicht zu entscheiden.

Das Meerrettichöl stellt also ein Gemisch von einem aliphatischen und zwei aromatischen Senfölen dar. Die Senföle scheinen auch nicht ganz ungiftig zu sein, denn nach wochenlangem Arbeiten mit ihnen konnte der eine von uns an sich öfteres Übelsein und Appetitlosigkeit beobachten.

Über den scharfen Geschmack des Rettichs und die Zusammensetzung des Rettichöles war bisher überhaupt noch nichts bekannt. Die erste Angabe in der Literatur²⁾ sagt aus, daß bei der Destillation mit Wasser eine geringe Menge eines farblosen schwefelhaltigen Öles erhalten wird, das schwerer als Wasser ist und den Geschmack, aber nicht den Geruch des Rettichs besitzt. Bertram und Walbaum³⁾ destillierten 75 kg vorher zerkleinerten Rettich mit Wasserdampf und erhielten nur ein übelriechendes Wasser, das sie mit Petroläther ausschüttelten und so ihm ein mit Ammoniak nicht reagierendes Öl entziehen konnten. Gadamer⁴⁾ wiederholte den Versuch und kam zu einem ähnlichen Resultat. Er nahm deshalb an, daß das ätherische Rettichöl sich bei der Dampfdestillation zersetzt und extrahierte deshalb frischen zerriebenen Rettich mit Äther. Nach dem Abtreiben des Äthers hinterließ dieser ein bräunliches Öl von dem charakteristischen Geruch und Geschmack des Rettichs. Nach längerem Stehen schieden sich daraus Krystalle aus. Auch erhielt Moreigne⁵⁾ bei der Destillation der Wurzeln von *Raphanus niger* neben wenig Öl

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co., April 1894, 50.

²⁾ Pless, Ann. Chem. 58, 40 (1846).

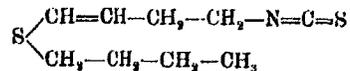
³⁾ Dies. Journ. [2] 50, 560 (1894).

⁴⁾ Arch. d. Pharm. 237, 520 (1899).

⁵⁾ Journ. d. Pharm. et Chim. VI, 4, 10 (1896); Bull. soc. chim. III, 191 (1896); Gildemeister, Die ätherischen Öle II, 1918, S. 550.

einen bei 62° schmelzenden Körper, den er Raphanol oder auch Raphanolid nannte.

Alle diese Angaben ergaben aber kein einheitliches Bild. Um über diese Punkte Klarheit zu schaffen, wurde auf demselben Wege wie beim Meerrettich der Geschmacksstoff isoliert. Da im Rettich nur geringe Mengen (0,01—0,02%) davon vorhanden sind, so mußte sehr viel Material verarbeitet werden. Die Untersuchung des isolierten Geschmacksstoffes zeigte, daß es sich jedenfalls um ein Butyl-Crotonylsenfölsulfid handelt.



Im Rettich ist auch noch ein salbenartiges Senföl enthalten, das aber wahrscheinlich aromatischer Natur ist, denn der Geschmack und Geruch desselben besaß auffallende Ähnlichkeit mit der salbenartigen Substanz aus dem Meerrettich. Die Mengen waren leider selbst für eine Mikroanalyse zu gering.

Das Rettichöl ist also auch aus zwei Senfölen zusammengesetzt. Das von Moreigne¹⁾ beschriebene Raphanol ist nach der Ausführung von etwa 150 Wasserdampfdestillationen nicht aufgefunden worden.

Praktischer Teil

Quantitative Bestimmung der Senföle

Der Meerrettich (40—60 g) und der Rettich (150—300 g) wurden zuerst auf einem Reibeisen zerrieben, dann in einen Langhalskolben von 2 Liter gebracht und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Senfölbestimmungen wurden nach den Angaben des Deutschen Arzneibuches²⁾ ausgeführt, nur mußte die Arbeitsweise entsprechend angepaßt werden. 300 ccm des Destillats wurden in einem Gefäß, in dem 30 ccm Alkohol vorgelegt waren, aufgefangen. Darauf wurde das Destillat mit 50 ccm Silbernitratlösung versetzt, wobei ein dunkelbrauner bis schwarzer Niederschlag entstand. Dem Kölbchen wurde ein kleiner Trichter aufgesetzt und auf dem Wasserbad er-

¹⁾ Vgl. S. 202.

²⁾ Deutsches Arzneibuch, Ausgabe 6, S. 492.

hitzt, bis der Niederschlag sich abgesetzt hatte. Nach dem Abkühlen wurde mit destilliertem Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. Nach einigem Umschütteln und Absetzen des Niederschlages wurden 100 ccm des Destillats mit einer n/10-Ammoniumrhodanidlösung, nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern Salpetersäure und 5 ccm Ferriammonsulfatlösung als Indicator zurücktitriert.

Die Analysenwerte sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

Tabelle 1
Meerrettich — Cochlearia Amoracia

Ver- suche	Wasser- gehalt %	Senfölmenge in mg aus 100 g Meerrettich			
		Urspr. Meer- rettich sofort destilliert	Urspr. Meer- rettich mit H ₂ O gem. n. 15 Stdn. dest.	Meerrettich + 0,2 g My- rosin nach 15 Stdn. dest.	Meerrettich + 4 ccm Sinigrinaus- zug nach 15 Stdn. dest.
Nr. I	71,46	215,94	218,89	226,47	386,16
" II	66,73	145,76	139,38	142,54	302,23
" III	75,61	205,84	205,99	206,58	373,52
" IV	70,25	187,13	189,37	188,64	369,71

Tabelle 2
Schwarzrettich — Raphanus sativus niger

Ver- suche	Wasser- gehalt %	Senfölmenge in mg aus 100 g Schwarzrettich			
		Ursprüngl. Rettich sofort destil- liert	Urspr. Ret- tich mit H ₂ O gem. nach 15 Stdn. dest.	Rettich und 0,2 g Myrosin nach 15 Stdn. dest.	Rettich + 1 ccm Sini- grinauszug n. 15 Stdn. dest.
Nr. I	86,74	16,80	17,26	16,93	37,58
" II	90,14	18,37	18,15	18,76	38,49
" III	88,06	15,54	16,72	15,83	36,98
" IV	88,78	16,33	16,68	16,51	37,45

Tabelle 3
Weißrettich — Raphanus sativus alba

Ver- suche	Wasser- gehalt %	Senfölmenge in mg aus 100 g Weißrettich			
		Ursprüngl. Rettich sofort destil- liert	Urspr. Ret- tich mit H ₂ O gem. u. n. 15 Stdn. dest.	Rettich + 0,2 g Myrosin nach 15 Stdn. dest.	Rettich + 1 ccm Sini- grinauszug n. 15 Stdn. dest.
Nr. I	88,74	13,08	13,32	13,96	34,26
" II	89,48	11,28	12,94	12,07	33,25
" III	90,67	12,38	13,61	13,86	35,40
" IV	88,20	14,66	13,14	13,58	32,74

Diese Rübenarten enthalten Senföle. Wir haben den Gehalt davon festgestellt und untersucht, ob dieselben noch unzersetztes Sinigrin oder wirksames Myrosin besitzen.

Aus den Tabellen kann man ersehen, daß der Meerrettich den größten Gehalt an Senfölen besitzt. Durch Zusatz von Myrosin fand keine Vermehrung von Senföl statt, das für die Abwesenheit von unzersetztem Sinigrin spricht. Durch Zusatz von Sinigrin tritt aber sofort eine Erhöhung des Senfölgehaltes auf, was ein Zeichen dafür ist, daß die Wurzeln noch Myrosin mit guter Aktivität enthalten.

Die Isolierung der Senföle des Meerrettichs wurde folgendermaßen durchgeführt. Der Meerrettich wurde durch den Fleischwolf getrieben, in einen Kolben gebracht und mit Wasserdampf behandelt. Unter starkem Schäumen entwich schon mit dem ersten Tropfen des Kondensates ein Öl. Die Destillation wurde im allgemeinen so lange das Schäumen andauerte, fortgesetzt. Das Kondensat wurde nun mit Äther oder Petroläther ausgeschüttelt, das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abgetrieben und das rohe Öl gesammelt.

So wurden etwa 35 kg Meerrettich verarbeitet und einige Dutzend Wasserdampfdestillationen ausgeführt. Diese Arbeit war außerordentlich unangenehm, da besonders das Allylsenföl die Augen zum Weinen reizte und nach längerem Arbeiten öfteres Übelsein des Ausführenden beobachtet werden konnte.

Das Rohprodukt besaß ausschließlich den Geruch des Allylsenföles. Es wurde in einen kleinen Claisenkolben gebracht und unter Vakuum die letzten Reste des Lösungsmittels entfernt. Bei einer Temperatur von 50—55° und 20 mm Druck entwich die Hauptmenge des Öles, das aus Allylsenföl bestand. Bei 150—155° und 20 mm Druck entwich etwa $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen Ölmenge, die sich als Phenyläthylsenföl erwies. Bei 163° und 20 mm Druck entwichen einige Tropfen eines Öles, das schon im Verbindungsrohr erstarrte. Es war eine salbenartige Substanz, die erst nach besonderem Reinigungsverfahren analysiert werden konnte.

Nach den Analyseergebnissen kann man auf ein Phenylpropylsenföl schließen.

Das Allylsenföl wurde durch seinen Sdp. 150° und durch Überführung in Allylthioharnstoff (Schmp. 74°) identifiziert. Die nachstehenden Analysen bestätigen die Annahme.

Analyse des Allylsenföles:

1317 mg Subst.: 16 cem N (21°, 750 mm).

C_6H_7NS Ber. N 14,14 Gef. N 13,92

Analyse des Allylthioharnstoffes:

1057 mg Subst.: 22 cem N (20°, 748 mm).

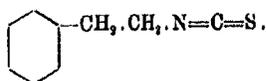
$C_6H_9N_2S$ Ber. N 24,14 Gef. N 23,86

Das zweite Produkt wurde zur Reinigung einer erneuten Vakuumdestillation unterworfen. Der Hauptanteil ging zwischen 140—142° und 14 mm über. Es ist ein hellgelbes Öl von süßlich scharfem Geruch, der aber viel weniger stechend als der des Allylsenföles ist.

6,463, 7,797 mg Subst.: 15,700, 18,886 mg CO_2 , 3,470, 4,025 mg H_2O . — 2,499 mg Subst.: 0,192 cem N (18,5°, 752 mm). — 8,475 mg Subst.: 11,705 mg $BaSO_4$.

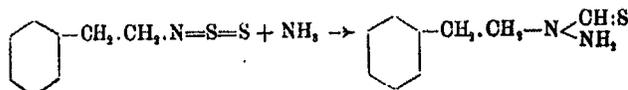
C_6H_9NS Ber. C 66,17 H 5,57 N 8,58 S 19,66
Gef. „ 66,25, 66,06 „ 6,01, 5,78 „ 8,90 „ 18,96

Das Molekulargewicht wurde nach Rast mittels Campher ausgeführt. Ber. 163,19. Gef. 159,34. Die Bruttoformel ergibt sich hieraus zu C_6H_9NS ; folgende Strukturformel



entspricht dieser Bruttoformel.

Mit Alkohol und Ammoniak bildete der Stoff beim Eindampfen einen Thioharnstoff, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde und bei 132° schmolz.



0,484 mg Subst.: 0,067 cem N (23,4°, 752 mm).

$C_6H_{11}N_2S$ Ber. N 15,53 Gef. N 15,77

Das dritte Destillationsprodukt stellte eine salbenartige Masse von brauner Farbe und senföligem Geruch dar. Die erste Aufgabe bestand darin, den salbenartigen Stoff von dem anhaftenden Phenyläthylsenföl zu befreien. Dieses Ziel wurde

erreicht durch Auswaschen mit trockenem Äther in einem besonderen Apparat, der so konstruiert war, daß das Filterrohr mit der Filterscheibe konstant durch Kühlung mit Eis auf niedriger Temperatur gehalten werden konnte. Der salbenartige Körper wurde zur weiteren Reinigung einer Mikrovakuumdestillation unterworfen. Es destillierte bei 15 mm und 163 bis 166° ein Öl über von hellgelber Farbe, das nach Senföl roch.

5,674 mg Subst.: 13,805 mg CO₂, 3,330 mg H₂O. — 2,660 mg Subst.: 0,172 cem N (20°, 749,5 mm). — 4,208 mg Subst.: 5,660 mg BaSO₄.

C ₁₀ H ₁₁ NS	Ber. C 67,72	H 6,27	N 7,90	S 18,11
	Gef. „ 67,60	„ 6,60	„ 7,43	„ 18,47

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab, ausgeführt mit der Mikromethode nach Rast mittels Campher:

C ₁₀ H ₁₁ NS	Ber. 177,21	Gef. 165,8
------------------------------------	-------------	------------

Da das ganze Senföl zur Ausführung der Analyse verbraucht wurde, so konnte der entsprechende Thioharnstoff nicht dargestellt werden.

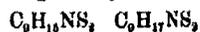
Isolierung der Senföle des Rettichs

Der Rettich wurde in feine Scheiben zerschnitten, in den Kolben gebracht, die Senföle mit Wasserdampf abgetrieben, mit Äther oder Petroläther ausgeschüttelt und das Lösungsmittel auf dem Wasserbade vertrieben. Auf diese Weise wurde etwa 1 Zentner Rettich verarbeitet, die Ausbeute betrug ungefähr 2 g Rohprodukt. Im ganzen wurden etwa 150 Wasserdampfdestillationen ausgeführt, wovon jede 1½ Stunden dauerte.

Das Rohprodukt war ein dunkelbraunes Öl von scharfem Geschmack und üblem Geruch. Die letzten Lösungsreste wurden im Vakuum vertrieben. Bei 138—145° und 20 mm ging ein dunkles Öl über und über 150° ein salbenartiger Körper.

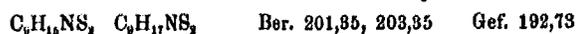
Das dunkle Öl wurde auf dieselbe Weise, wie sie beim Meerrettich näher beschrieben wurde, gereinigt. Von den letzten Resten des salbenartigen Körpers wurde es durch den unterschiedlichen Erstarrungspunkt getrennt und dann einer Mikrovakuumdestillation unterworfen. Bei 140—142° und 20 mm ging ein hellgelb gefärbtes Öl über. Es besaß einen scharfen Geruch und den Geschmack des frischen Rettichs.

4,064, 3,070 mg Subst.: 7,970, 6,045 mg CO₂, 2,880, 2,140 mg H₂O. —
 1,655 mg Subst.: 0,096 ccm N (22,5°, 752 mm). — 4,336 mg Subst.:
 10,215 mg BaSO₄.

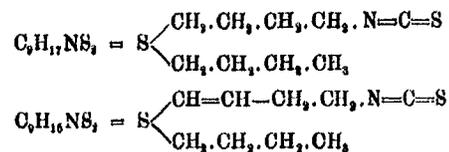


Ber. C 53,63, 53,11 H 7,52, 8,42 N 6,95, 6,88 S 31,88, 31,53
 Gef. „ 53,48, 53,70 „ 7,79, 7,80 „ 6,68 „ 32,34

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab, ausgeführt mit der Mikromethode nach Rast mittels Campher:



Die Analysenergebnisse kommen am nächsten folgenden Formeln:



Eine Entscheidung konnte nicht herbeigeführt werden, da die erhaltenen Mengen so gering waren, daß weitere Prüfungen auf das Vorhandensein einer Doppelbindung, wie sie in der zweiten Formel angenommen werden muß, nicht ausgeführt werden konnten. Auch die Herstellung weiterer Derivate war ausgeschlossen. Es sei aber erwähnt, daß ein Crotonylsenfölschon in der Familie der Cruciferen im Rapsamen¹⁾ aufgeführt wird. Vielleicht entspricht der Rettichgeschmacksstoff der zweiten Formel und wäre demnach ein Butyl-Crotonylsenfölsulfid, bei dem allerdings die Stellung der Doppelbindung noch nicht sicher feststellbar wäre.

¹⁾ Gildemeister, 3. Aufl., Bd. 1, S. 689.

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium
zu Heidelberg

Über Amino-1-amino-5-tetrazole und Amino-1-hydrazino-5-tetrazol¹⁾

Von R. Stollé und E. Gaertner

(Eingegangen am 26. Oktober 1931)

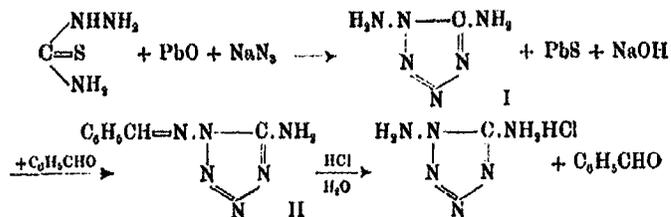
Die Untersuchung der Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an die bei der Einwirkung von Bleioxyd auf Thiosemicarbazide und Thiocarbohydrazide als Zwischenprodukt zu erwartenden Carbodiimidabkömmlinge wurde im Anschluß an die Versuche von R. Stollé²⁾ unternommen.

Wenn die Einwirkung von Bleioxyd und Natriumazid auf die genannten Verbindungen in äthylalkoholischer Lösung bzw. Aufschlammung des zu niedrigen Siedepunktes des Äthylalkohols wegen nicht erfolgte, wurde Amylalkohol bzw. Amyläther angewandt. Versagt das Gemisch von Bleioxyd und Natriumazid, so kann die Verwendung von Bleiazid zum Ziel führen. Das Durchleiten von Kohlendioxyd ist in vielen Fällen von wesentlichem Einfluß, besonders auf die Höhe der Ausbeute, wohl infolge der Neutralisation des gebildeten Natriumhydroxyds und Erhöhung der Menge freier Stickstoffwasserstoffsäure. So gingen in einer Anzahl von ähnlichen Versuchen, wenn statt Kohlendioxyd Wasserstoff durchgeleitet wurde, die Ausbeuten bis auf ein Zehntel zurück.

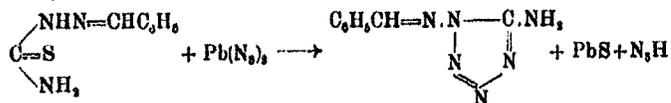
Thiosemicarbazid geht bei der Einwirkung von Bleioxyd und Natriumazid in Amino-1-amino-5-tetrazol (I) über,

¹⁾ Vgl. E. Gaertner, Inaug.-Diss. Heidelberg, Juni 1924.

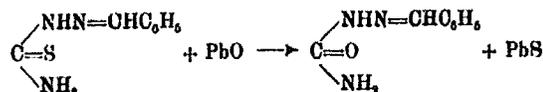
²⁾ „Über die Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an Carbodiimid-Abkömmlinge, Ber. 55, 1289 (1922).



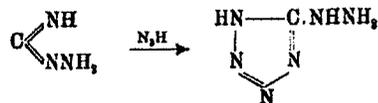
Die Benzylidenverbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Bleiazid auf Benzylidenthiosemicarbazid.



Benzylidenthiosemicarbazid liefert, wenn statt Bleiazid ein Gemisch von Bleioxyd und Natriumazid in Anwendung kam, statt des erwarteten Tetrazols, unter Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff Benzalsemicarbazid.

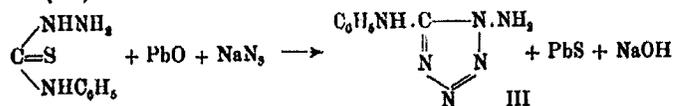


Amino-1-amino-5-tetrazol unterscheidet sich durch mangelnde Reduktionswirkung von dem Thieleschen Tetrazylhydrazin¹⁾, so daß eine Anlagerung von N_3H im Sinne der Gleichung



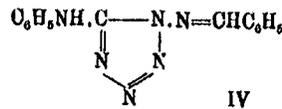
nicht stattgefunden hat. Auch sind die Benzylidenverbindungen verschieden.

An das aus Phenyl-4-thiosemicarbazid entstehende Carbo-diimidderivat lagert sich N_3H zu Amido-1-amino-5-tetrazol (III) an

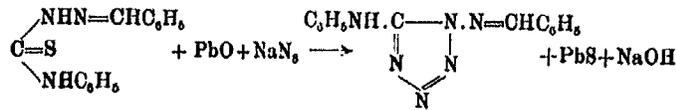


¹⁾ Ann. Chem. 273, 157 (1893).

das als N-Aminoverbindung die Eigenschaft zeigt, sich leicht mit Benzaldehyd zu kondensieren.

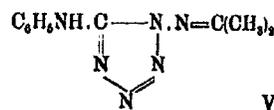


Die gleiche Benzylidenverbindung entsteht auch beim Ver-
rühren von Benzyliden-1-phenyl-4-thiosemicarbazid mit Blei-
oxyd und Natriumazid,



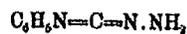
wie andererseits bei der Abspaltung von Benzaldehyd wieder
Amino-1-anilino-5-tetrazol zurückgewonnen wurde. Dieses ent-
steht auch unmittelbar aus Isopropyliden-1-phenyl-4-thiosemi-
carbazid, indem im Verlauf der Reaktion Aceton abgespalten wird.

Mit diesem Ergebnis steht in Einklang, daß das Aceton-
kondensationsprodukt des Amino-1-anilino-5-tetrazols (V) nur
durch längeres Erhitzen von Amino-1-anilino-5-tetrazol mit
Aceton unter Druck erhalten werden konnte,

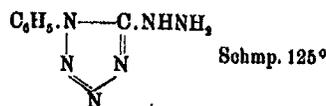


und dieses andererseits schon in der Kälte von verdünnten
Mineralsäuren gespalten wird.

Daß Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an das als
Zwischenkörper anzunehmende Carbodiimidderivat



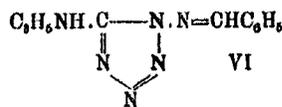
nicht unter Bildung von Phenyl-1-hydrazido-5-tetrazol¹⁾ statt-
gefunden hat



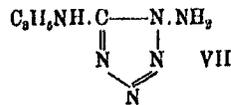
zeigt die fehlende Reduktionswirkung und der Schmp. 210°.

¹⁾ Vgl. H. Winter, „Über Phenyl-1-amino-5-tetrazol“, Inaug.-Diss.
Heidelberg 1920.

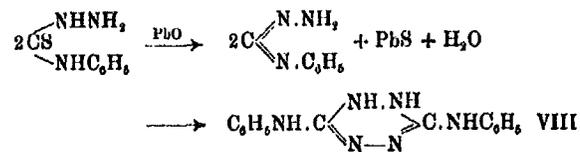
Aus Benzyliden-allyl-4-thiosemicarbazid wurden entsprechend Benzylidenamino-1-allylamino-5-tetrazol (VI)



und durch Abspaltung von Benzaldehyd oder auch unmittelbar aus Allyl-4-thiosemicarbazid Amino-1-allylamino-5-tetrazol (VII) gewonnen.

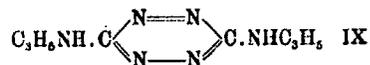


Phenyl-4-thiosemicarbazid liefert bei der Behandlung mit Bleioxyd und Natriumazid neben Amino-1-anilino-5-tetrazol Dianilino-3,6-tetrazin-1,2,4,5-dihydrid-1,2 (VIII), wobei Natriumazid bzw. Stickstoffwasserstoffsäure also nicht mitgewirkt hat.



Das gleiche Tetrazindihydrid entsteht auch aus Thiocarbohydrazid mit Bleioxyd ohne Zusatz von Natriumazid.

Bei der Einwirkung von Bleioxyd und Natriumazid auf Allyl-4-thiosemicarbazid wurde entsprechend als Nebenprodukt das in glänzend roten Schuppen kristallisierende Di-allylamino-3,6-tetrazin-1,2,4,5 (IX)

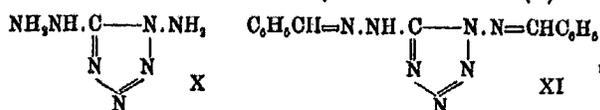


gewonnen, indem wohl Luftsauerstoff die Oxydation des zunächst entstandenen Dihydrötetrazins verursacht hat.

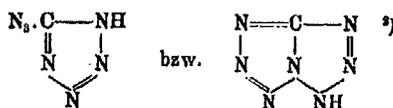
Die alkoholische Lösung von Dianilino-3,6-tetrazin-1,2,4,5-dihydrid-1,2 wird nach Zusatz von Natriumäthylatlösung blau, dann rot und endlich violett gefärbt, offenbar unter Ein-

wirkung des Luftsauerstoffs, denn bei Ausschluß desselben tritt kein Färbung ein.

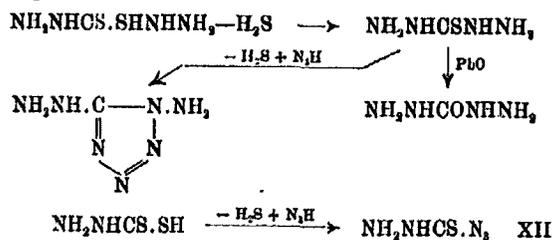
Thiocarbohydrazid liefert bei der Behandlung mit Bleioxyd und Natriumazid Amino-1-hydrazino-5-tetrazol (X)



Dibenzylidenthiocarbohydrazid unter den gleichen Bedingungen Dibenzyliden-amino-1-hydrazino-5-tetrazol (XI), durch dessen Spaltung das Amino-1-hydrazino-5-tetrazol rein erhalten wird. Letzteres liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure einen beim Erhitzen außerordentlich lebhaft explodierenden Körper, der wohl, indem neben der Diazotierung der Hydrazinogruppe Ersatz der Aminogruppe durch Wasserstoff statthat, mit dem von Thiele¹⁾ beschriebenen Tetrazylazid identisch ist.



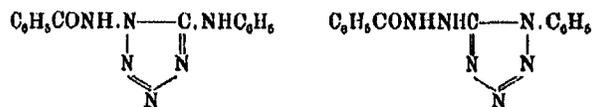
Amino-1-hydrazino-5-tetrazol (X) wurde auch neben Thiocarbohydrazid, Carbohydrazid und Thiocarbazinsäureazid (XII) bei der Einwirkung von Bleioxyd und Natriumazid im Kohlen säurestrom auf dithiocarbazinsäures Hydrazin erhalten; diese Verbindungen wurden alle in Form ihrer Benzylidenverbindungen herausgearbeitet. Ihre Bildung erklärt sich wohl im Sinne der Gleichungen



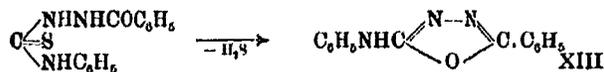
¹⁾ Ann. Chem. 287, 298 (1895).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1923, I, 1451.

Bei dem Versuch, Benzoyl-1-phenyl-4-thiosemicarbazid durch Verrühren mit Bleioxyd und Natriumazid in einen der entsprechenden Tetrazolabkömmlinge



überzuführen, wurde unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff Anilino-2-phenyl-5-furodiazol-1,2,3,4 (XIII) erhalten, das auch unter den gleichen Bedingungen, aber ohne Zusatz von Natriumazid, entsteht.



Versuchsteil

Benzalamino-1-amino-5-tetrazol (II)

18 g (200 MM) Thiosemicarbazid¹⁾ wurden mit 100 g Bleioxyd und 26 g (400 MM) Natriumazid in 500 ccm siedendem Alkohol im Kohlensäurestrom 8 Stunden lang verrührt. Die heiß filtrierte Lösung wurde eingedunstet, wobei ein in Wasser und Alkohol spielend leicht löslicher Rückstand verbleibt. Die wäßrige Lösung wurde nach Zusatz von etwas Salzsäure mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Die sich abscheidenden Flocken stellen aus Alkohol umkrystallisiert feine Nadelchen dar, die bei 210° schmelzen (unter lebhafter Gasentwicklung).

1,310 mg Subst.: 0,501 ccm N (18°, 759 mm).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5$ Ber. N 44,68 Gef. N 44,81

Inwieweit die ungenügenden Ausbeuten auf die Bildung von Aminoguanazol zurückzuführen sind, bleibt noch zu untersuchen.

Benzalamino-1-amino-5-tetrazol ist nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Beim Kochen mit Natronlauge oder konz. Salzsäure tritt unter Abspaltung von Benzaldehyd Auflösung ein. Die alkoholische

¹⁾ Ber. 29, 2501 (1896).

Lösung von Benzalamino-1-amino-5-tetrazol gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, erst nach Zusatz von alkoholischem Ammoniak einen Niederschlag.

Benzalamino-1-amino-5-tetrazol entsteht andererseits, wenn auch in schlechter Ausbeute, beim Verrühren von Benzalthiosemicarbazid¹⁾ mit Bleiazid in siedendem Amylalkohol. Kommt statt Bleiazid Bleioxyd und Natriumazid zur Verwendung, so entsteht unter Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff Benzalsemicarbazid.

Die Löslichkeit des Benzalamino-1-amino-5-tetrazols wird in alkoholischer Aufschlammung durch Zusatz von Natriumäthylat, wobei Gelbfärbung eintritt, wesentlich erhöht. Letztere verschwindet auf Zusatz von Wasser und das Tetrazol fällt bei längerem Stehen vollständig wieder aus.

Amino-1-amino-5-tetrazol-hydrochlorid (I)

5 g Benzalamino-1-amino-5-tetrazol wurden nach Übergießen mit 25 ccm 10 prozent. Salzsäure etwa 20 Minuten mit Wasserdampf behandelt, wobei die Abspaltung von Benzaldehyd sehr rasch vor sich ging. Der beim Eindunsten der klaren Lösung im Vakuum verbleibende, schwach gelb gefärbte Rückstand lieferte, mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, Krystalle des Hydrochlorids vom Schmp. 176°, die, in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt, Benzalamino-1-amino-5-tetrazol zurücklieferten. Die Ausbeute an reinem, salzsaurem Salz war nicht quantitativ, so daß bei der Spaltung des Benzalamino-1-amino-5-tetrazols ein Teil Zersetzung erlitten zu haben scheint.

Amino-1-amino-5-tetrazol-hydrochlorid ist sehr leicht in Wasser, nicht in Äther, leicht in Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung reagiert deutlich sauer und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung auch auf Zusatz von Natronlauge in der Hitze nur langsam; sie gibt mit Nessler's Reagens einen weißen Niederschlag und zeigt mit Pergrelonlösung unter Gasentwicklung Dunkelgelbfärbung, wohl unter Bildung einer Azoverbindung.

¹⁾ Ber. 35, 2603 (1902).

Andererseits liefert die wäßrige Lösung des Hydrochlorids mit verdünnter Salzsäure und Natriumnitrit eine Diazoniumlösung die (wohl nach vorausgegangenem Ersatz der Amino-1-gruppe durch Wasserstoff) mit β -Naphthollösung sofort Tiefrotfärbung zeigt, die wohl der bei Verwendung einer Tetrazoldiazoniumlösung entstehenden entspricht.

Amino-1-anilino-5-tetrazol (III)

16,7 g (100 MM) Phenyl-4-thiosemicarbazid¹⁾ wurden mit 100 g Bleioxyd und 13 g (200 MM) Natriumazid 4 Stunden im Kohlensäurestrom in siedendem Alkohol verrührt; die Bildung von Bleisulfid unter Schwarzfärbung der alkoholischen Aufschlammung trat sehr bald ein. Das rotgefärbte, deutlich nach Carbylamin riechende Filtrat schied nach dem Einengen Krystalle ab, die zur Entfernung nicht in Reaktion getretenen Natriumazids mit Wasser gewaschen und mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Glänzende Schuppen und Blättchen, die bei 210° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

4,880 mg Subst.: 7,720 mg CO₂, 1,765 mg H₂O. — 0,1104 g Subst.: 46 ccm N (15°, 749 mm).

C ₇ H ₆ N ₆	Ber. C 47,70	H 4,57	N 47,78
	Gef. „ 48,08	„ 4,51	„ 47,85

Amino-1-anilino-5-tetrazol ist schwer in heißem, kaum in kaltem Wasser, wenig in Äther, Benzol und Chloroform, in der Hitze in verdünnten Säuren, nicht in Alkalien löslich.

Ammoniakalische Silbernitratlösung wird auch in der Hitze nicht, auf Zusatz von Natronlauge nach und nach, reduziert. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung auf Zusatz von wenig alkoholischen Ammoniak einen Niederschlag, der im Überschuß des letzteren löslich ist.

Die rotgefärbten alkoholischen Mutterlaugen wurden auf Dianilino-3,6-tetrazin-1,2,4,5-dihydrid-1,2 verarbeitet.

Amino-1-anilino-5-tetrazol wurde andererseits aus Isopropyliden-1-phenyl-4-thiosemicarbazid und Benzal-1-phenyl-4-thiosemicarbazid dargestellt.

¹⁾ Ber. 27, 815 (1894).

Isopropyliden-1-phenyl-4-thiosemicarbazid¹⁾(V)

33,4 g (200 MM) Phenyl-4-thiosemicarbazid wurden mit 11,6 g (200 MM) Aceton übergossen und auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach und nach wurde noch wenig Aceton zugegeben, bis gerade Lösung des Phenyl-4-thiosemicarbazids eingetreten war. Beim Erkalten krystallisierte Isopropyliden-1-phenyl-4-thiosemicarbazid in glänzend weißen, groben Krystallen aus, die bei 130° schmelzen. Die Ausbeute ist quantitativ.

0,2258 g Subst.: 41,5 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{10}H_{13}N_3S$ Ber. N 20,30 Gef. N 20,25

Isopropyliden-1-phenyl-4-thiosemicarbazid ist nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol und Aceton löslich. Starke Salzsäure spaltet beim Kochen Aceton ab.

20,7 g (200 MM) Isopropyliden-1-phenyl-4-thiosemicarbazid wurden mit 13,0 (200 MM) Natriumazid und 100 g Bleioxyd in 600 ccm siedendem Alkohol im Kohlensäurestrom 3 Stunden verrührt. Nach dem Abfiltrieren und Einengen der Lösung bestand der Rückstand nicht aus dem erwarteten Isopropyliden-amino-1-anilino-5-tetrazol, sondern aus Amino-1-anilino-5-tetrazol, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein war und durch den Schmp.(210°), auch den einer Mischprobe gekennzeichnet wurde. Es hatte also während der Reaktion Abspaltung von Aceton stattgehabt.

Isopropylidenamino-1-anilino-5-tetrazol(V)

wurde durch längeres Erhitzen von Amino-1-anilino-5-tetrazol in Acetonlösung im Autoklaven auf 100° gewonnen. Aus der eingeeengten Lösung krystallisieren grobe gelblich-weiße Krystalle, die am Licht etwas nachdunkeln und bei 136° schmelzen.

4,260 mg Subst.: 8,660 mg CO₂, 2,095 mg H₂O. — 1,290 mg Subst.: 0,426 ccm N (17°, 761 mm).

$C_{10}H_{13}N_5$ Ber. C 55,52 H 5,60 N 38,88
Gef. „ 55,46 „ 5,50 „ 38,93

¹⁾ Dasselbe ist später auch von Prafulla Kumar Bose, Chem. Zentrabl. 1926 I, S. 1198, Herbert William Stephan u. Forsyth James Wilson, Chem. Zentrabl. 1927 I, S. 280, William Baird, Robert Buns u. Forsyth James Wilson, Chem. Zentrabl. 1928 I, S. 38 dargestellt worden.

Nicht in Wasser, kaum in Äther, leicht in Alkohol und Aceton löslich.

Benzalamino-1-anilino-5-tetrazol (IV)

26 g (100 MM) Benzal-1-phenyl-4-thiosemicarbazid¹⁾ wurden mit 13 g (200 MM) Natriumazid und 100 g Bleioxyd in 500 ccm siedendem Alkohol 12 Stunden unter Durchleiten von Kohlensäure verrührt. Aus dem heißem, rotgefärbten Filtrat schieden sich beim Erkalten — weitere Mengen beim Einengen — Nadelchen und Blättchen aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 216° schmelzen.

0,2046 g Subst.: 0,4788 g CO₂, 0,0864 g H₂O. — 0,1824 g Subst.: 51,5 ccm N (23°, 764 mm).

C ₁₄ H ₁₁ N ₅	Ber. C 68,60	H 4,80	N 81,60
	Gef. „ 68,84	„ 4,72	„ 81,84

Benzalamino-1-anilino-5-tetrazol ist nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in der Hitze, weniger in der Kälte in Alkohol löslich.

15 g Benzalamino-1-anilino-5-tetrazol wurden mit 500 ccm 20 procent. Salzsäure übergossen und dann eine halbe Stunde mit strömendem Wasserdampf behandelt. Die Menge des übergehenden Benzaldehyds wurde quantitativ bestimmt und stimmte mit der berechneten überein. Die im Kolben zurückbleibende, völlig klare Lösung wurde auf dem Wasserbad eingeeengt. Nach dem Erkalten krystallisierte Amino-1-anilino-5-tetrazol aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 210° schmilzt.

Dianilino-3,6-tetrazin-1,2,4,5-dihydrid-1,2 (VIII)

Der bei der Einwirkung von Bleioxyd und Natriumazid auf Phenyl-4-thiosemicarbazid neben Amino-1-anilino-5-tetrazol entstehende Tetrazinabkömmling wurde, nachdem ersteres aus der vom Bleisulfid abfiltrierten roten alkoholischen Lösung möglichst abgetrennt worden war, so gewonnen, daß der beim Eindampfen verbleibende Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die von der rotgefärbten ätherischen Schicht abgetrennte wäßrige Aufschlammung wurde

¹⁾ Ber. 27, 615 (1894).

dann zum Sieden erhitzt und heiß filtriert, wobei beigemengtes Amino-1-anilino-5-tetrazol in Lösung ging und durch wiederholtes Ausziehen des Filtrerrückstandes mit heißem Wasser vollständig entfernt werden konnte. Der ungelöst bleibende Anteil krystallisierte aus viel Alkohol in kleinen weißen Nüdelchen, die bei 275° unter Gasentwicklung schmelzen.

2,1405 g Subst.: 0,5811 ccm N (15°, 751 mm). — 3,970 mg Subst.: 9,180 g CO₂, 1,880 g H₂O.

C ₁₄ H ₁₄ N ₆	Ber. C 68,18	H 5,80	N 31,50
	Gef. „ 62,74	„ 5,15	„ 31,80

Dianilino-3,6-tetrazin-1,2,4,5-dihydrid-1,2 ist nicht in Wasser, verdünnten Säuren und Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von alkoholischer Natriumäthylatlösung unter Einwirkung des Luftsauerstoffs schnell hellblau, dann indigoblau und beim Stehen an der Luft über blau- und rotviolett zuletzt karmoisinrot. Eine Probe des Dihydrids, aus Alkohol mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, gibt auf Zusatz von Chlorkalklösung eine violett-rote Färbung. Dianilino-3,6-tetrazin-1,2,4,5-dihydrid-1,2 liefert, in wäßrig-alkoholischer Salzsäure heiß gelöst, beim Erkalten ein Hydrochlorid in glänzenden weißen Krystallen, die bei 150° zu schrumpfen beginnen und bei 172° unter Gasentwicklung schmelzen. Dianilino-3,6-tetrazin-1,2,4,5-dihydrid-1,2 wurde auch beim Verrühren von Phenyl-5-thiosemicarbazid mit Bleioxyd ohne Zusatz von Natriumazid erhalten.

Benzylidenamino-1-allylamino-5-tetrazol (VI)

16,4 g (75 MM) Benzyliden-1-allyl-4-thiosemicarbazid¹⁾ wurden mit 10 g (150 MM) Natriumazid und 70 g Bleioxyd in 500 ccm siedendem Alkohol 10 Stunden im Kohlensäurestrom verrührt. Ganz allmählich trat Schwarzfärbung der Aufschlammung unter Bildung von Schwefelblei ein. Die abfiltrierte Lösung sah gelb aus und roch stark nach Carbylamin. Das Filtrat wurde eingeengt und schied beim Erkalten glänzende Blättchen aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 117° schmelzen.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1927 II, S. 428.

0,1085 g Subst.: 0,2292 g CO₂, 0,0482 g H₂O. — 0,3071 g Subst.:
66,5 ccm N (18°, 760 mm).

C ₁₁ H ₁₁ N ₅	Ber. C 57,90	H 5,80	N 36,80
	Gef. „ 57,64	„ 4,97	„ 36,46

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich. Der Benzaldehydrest wird durch Kochen mit konz. Salzsäure abgespalten.

Amino-1-allylamino-5-tetrazol (VII)

13 g (100 MM) Allyl-4-thiosemicarbazid wurden mit 13 g (200 MM) Natriumazid und 100 g Bleioxyd in 500 ccm siedendem Alkohol 5 Stunden im Kohlensäurestrom verrührt. Das stark nach Carbylamin riechende, braunrot gefärbte Filtrat wurde zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit Wasser und Äther behandelt, wobei letzterer das weiterhin beschriebene Di-allylamino-3,6-tetrazin-1,2,4,5 aufnahm. Der nach den Eindämpfen der wäßrigen Schicht verbleibende Rückstand wurde mehrmals mit absolutem Alkohol behandelt. Aus der beim Eindunsten der alkoholischen Auszüge verbleibenden schmierigen Masse konnten durch Behandeln mit viel Benzol hellgelbe verästelte Nadelchen in schlechter Ausbeute herausgearbeitet werden, die erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren rein waren und bei 94° schmelzen.

Die schwach angesäuerte wäßrige Lösung lieferte mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, Benzylidenamino-1-allylamino-5-tetrazol. Amino-1-allylamino-5-tetrazol ist leicht in Wasser, wenig in Äther, leicht auch in der Kälte in Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung eine Trübung, auf Zusatz von wenig alkoholischem Ammoniak dann einen käsigen Niederschlag, der im Überschuß des letzteren löslich ist.

Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung nicht.

Diallylamino-3,6-tetrazin-1,2,4,5 (IX)

Die bei der Darstellung von Amino-1-allylamino-5-tetrazol erhaltene, stark rot gefärbte ätherische Lösung hinterließ beim Eindunsten einen braunroten schmierigen Rückstand, aus dem durch Auskochen mit Wasser glänzende rote, schuppenförmige

Krystalle gewonnen werden konnten, die nochmals aus Wasser umkrystallisiert, bei 118° schmelzen.

3,870 mg Subst.: 7,185 mg CO₂, 2,270 mg H₂O. — 0,0923 g Subst.: 86,75 ccm N (25°, 760 mm).

C ₈ H ₁₂ N ₆	Ber. C 49,97	H 6,29	N 43,74
	Gef. „ 50,05	„ 6,56	„ 43,65

Diallylamino-3,6-tetrazin-1,2,4,5 ist wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, Äther und Alkohol löslich. Die wäßrige Aufschlammung wird durch Hyposulfitlösung sofort entfärbt.

Dibenzal-amino-1-hydrazino-5-tetrazol (XI)

Amino-1-hydrazino-5-tetrazol wurde beim Verrühren von Thiocarbohydrazid mit Bleioxyd und Natriumazid in alkoholischer Aufschlammung in der Hitze gewonnen. Seiner Leichtlöslichkeit wegen konnte es zunächst nicht als solches, sondern nur in Form seiner Benzylidenverbindung herausgearbeitet werden.

10,6 g (100 MM) Thiocarbohydrazid wurden mit 13 g Natriumazid (200 MM) und 100 g Bleioxyd in 600 ccm siedendem Alkohol 16 Stunden im Kohlensäurestrom verrührt. Die Schwarzfärbung der Aufschlammung unter Entschwefelung des Thiocarbohydrazids ging nur sehr langsam vor sich. Die abfiltrierte rote¹⁾ Lösung wurde zur Trockne eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in verdünnter Salzsäure lieferte beim Schütteln mit Benzaldehyd gelbe Flocken, die aus einer Mischung von Alkohol und Benzol umkrystallisiert, Nadelchen und Blättchen darstellen, die bei 225° schmelzen (unter lebhafter Gasentwicklung).

3,660 mg Subst.: 8,300 mg CO₂, 1,390 mg H₂O. — 1,710 mg Subst.: 0,490 ccm N (14,5°, 745 mm).

C ₁₂ H ₁₂ N ₇	Ber. C 61,85	H 4,50	N 33,68
	Gef. „ 61,85	„ 4,25	„ 33,75

Dibenzal-amino-1-hydrazino-5-tetrazol ist nicht in Wasser und Äther, ziemlich schwer in der Hitze in Alkohol und Benzol löslich. Natriumäthylatlösung löst die in Alkohol aufgeschlammte Verbindung mit orangegelber Farbe auf. Die

¹⁾ Vielleicht von der Bildung eines noch näher zu untersuchenden Tetrazinabkömmlings als Nebenprodukt herrührend.

Einwirkung von Bleiazid oder eines Gemisches von Bleioxyd und Natriumazid in amyalkoholischer Lösung — in Äthylalkohol gelang eine Umsetzung nicht — auf Dibenzal-thiocarbohydrazid¹⁾ führte zu einem gelben amorphen Körper, der sich beim Erkalten des amyalkoholischen Filtrats abschied, anscheinend eine Molekülverbindung oder ein Bleisalz des Dibenzal-amino-1-hydrazino-5-tetrazols darstellt und letzteres nur in schlechter Ausbeute nach Zerlegung mit Salzsäure im Wasserdampfstrom und Ausschütteln des Filtrats mit Benzaldehyd liefert.

Das zur Verwendung kommende Thiocarbohydrazid wurde nach einem bislang nicht veröffentlichten Verfahren von G. Ehrhart dargestellt.

Die Lösung von 33 g (200 MM) Xanthogen-saurem Kalium in heißem Alkohol wurde langsam unter Schütteln mit 20 g (400 MM) Hydrazinhydrat versetzt, dann am Rückflußkühler 1 Stunde lang gekocht. Das bei starkem Abkühlen sich abscheidende Thiocarbohydrazid war nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein (Schmp. 169°).

Amino-1-hydrazino-5-tetrazol-hydrochlorid (X)

10 g (35 MM) Dibenzal-amino-1-hydrazino-5-tetrazol wurden nach Übergießen mit 100 ccm 20 Prozent Salzsäure so lange im Wasserdampfstrom erhitzt, bis kein Benzaldehyd mehr übergang. Die klare Lösung wurde im Vakuum völlig eingedunstet. Der braune krystallinische Rückstand wurde durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol in Hydrazinchlorhydrat und das leicht lösliche Tetrazolhydrochlorid zerlegt. Letzteres stellt leicht gelb gefärbte spröde Krystalle dar, die sich bei 171° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen ohne klar zu schmelzen. Eine Probe lieferte, mit Benzaldehyd geschüttelt, Dibenzal-amino-1-hydrazino-5-tetrazol zurück.

Die Bildung von Hydrazin zeigte, daß weitergehende Spaltung eingetreten war.

Amino-1-hydrazino-5-tetrazol-hydrochlorid ist leicht in Wasser und Alkohol mit stark saurer Reaktion löslich.

Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silber-

¹⁾ Ber. 41, 1100 (1908).

nitratlösung nach und nach in der Kälte, schneller beim Erwärmen.

Zu der bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Soda versetzten wäßrigen Lösung von 1,7 g (15 MM) Amino-1-hydrazino-5-tetrazol-hydrochlorid wurden 2 g (30 MM) Natriumnitrit, dann unter guter Kühlung in einer Kältemischung 5 ccm mit Eisstückchen gemischter konz. Salzsäure gegeben, worauf starkes Aufbrausen statthatte.

Eine Probe der Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Der zum größten Teil aus Natriumchlorid bestehende Rückstand detonierte, auf dem in die Flamme gebracht, äußerst lebhaft.

Eine andere Probe wurde mit warmem Benzol ausgezogen. Die beim Einengen sich abscheidenden winzigen Kryställchen explodierten, auf dem Spatel erhitzt, noch lebhafter. Es dürfte die in 1-Stellung befindliche Aminogruppe des Amino-1-hydrazino-5-tetrazols durch Wasserstoff ersetzt und die Hydrazinogruppe in die Azidogruppe umgewandelt worden sein, so daß das Thielesche Tetrazylazid¹⁾ vorliegt.

Anilino-2-phenyl-5-furodiazol-1, 3, 4 (XIII)

27 g (100 MM) Benzoyl-1-phenyl-4-thiosemicarbazid²⁾ wurden mit 18 g (200 MM) Natriumazid und 90 g Bleioxyd in 800 ccm siedendem Alkohol 4 Stunden unter Durchleiten von Kohlensäure verrührt.

Schon nach einer halben Stunde war Schwarzfärbung unter Bildung von Bleisulfid eingetreten. Aus der heiß filtrierten, braunroten Lösung schied sich nach einiger Zeit ein Krystallbrei aus, der zur Entfernung des noch beigemengten Natriumazids mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Der Körper krystallisierte in glänzenden Blättchen vom Schmp. 217°. Statt eines Tetrazolabkömmlings war Anilino-2-phenyl-5-furodiazol entstanden unter Ersetzung des Schwefels durch Sauerstoff.

¹⁾ Ann. Chem. 287, 238 (1895); vgl. dazu Chem. Zentralbl. 1923 I, S. 1451.

²⁾ Ber. 29, 2916 (1896).

0,1641 g Subst.: 0,4256 g CO₂, 0,0709 g H₂O. — 0,2580 g Subst.
40,2 cem N (21°, 740 mm).

C ₁₆ H ₁₁ ON ₃	Ber. C 70,89	H 4,64	N 17,72
	Gef. „ 70,87	„ 4,83	„ 17,61

Die Analysenergebnisse zeigten, daß Natriumazid bzw. Stickstoffwasserstoffsäure nicht in Reaktion getreten waren, also kein Tetrazolabkömmling vorlag.

Anilino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 entstand dann auch als Benzoyl-1-phenyl-4-thiosemicarbazid in siedendem Alkohol mit Bleioxyd unter Durchleiten von Kohlensäure verrührt wurde. Die Ausbeuten waren fast quantitativ, doch haftete eine geringe Menge einer schwierig zu entfernenden Verunreinigung an, so daß eine einmal umkrystallisierte Probe sich auf Zusatz von Natriumäthylatlösung smaragdgrün, eine dreimal umkrystallisierte Probe nur noch ganz leicht grün färbte.

Anilino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 ist nicht in Wasser, kaum in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich.

Die alkoholische Lösung liefert, mit überschüssiger alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, eine Molekülverbindung, die aus Alkohol in feinen Nadelchen krystallisiert. Diese färbt sich am Licht schwach gelb und zersetzt sich bei etwa 200° unter Schwarzfärbung und lebhafter Gasentwicklung.

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf eine Lösung von Anilino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 in heißem Eisessig wurden zwei Körper erhalten vom Schmp. 278° (aus Aceton gelbe Nadelchen) und 168° (aus Alkohol orangerote Nadelchen), deren Stickstoffbestimmungen auf Mononitroabkömmlinge stimmende Werte ergaben, während andererseits beim Einleiten von Stickstofftrioxyd in Eisessiglösung bis zur Sättigung, den Stickstoffgehalt einer Dinitroverbindung zeigende dunkelbraune Flocken (aus Aceton zitronengelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 231°) gewonnen wurden.

Bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Anilino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 entstand ein bei 207° schmelzender gelber Körper.

Die eingehende Untersuchung und Konstitutionsbestimmung dieser Nitroverbindungen steht noch aus.

Benzal-thiocarbazinsäure-azid (XII)

14 g (100 MM) dithiocarbazinsaures Hydrazin¹⁾ wurden mit 13 g (200 MM) Natriumazid und 100 g Bleioxyd 8 Stunden in siedendem Alkohol unter Durchleiten von Kohlensäure verrührt. Die wäßrige Lösung der beim Eindampfen des Filtrats gewonnenen, leicht braun gefärbten Krystallkrusten wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Die anfallenden weißlich-gelben Flocken wurden abgesaugt und nach dem Trocknen mit Äther ausgezogen. Der ätherunlösliche, völlig weiße Anteil stellte ein Gemisch von Mono- und Dibenzal-thiocarbohydrazid und von Dibenzal-amino-1-hydrazino-5-tetrazol dar. Der beim Eindampfen der gelb gefärbten ätherischen Lösung verbleibende Rückstand bestand größtenteils aus Benzalazin, daneben aus Benzal-thiocarbazinsäure-azid. Letzteres konnte durch wiederholtes Krystallisieren aus Eisessig, wobei Benzalazin in Lösung blieb, in Form kleiner Blättchen herausgearbeitet werden. Diese schmelzen bei 173°, wobei fast unmittelbar darauf heftige Verpuffung eintritt.

0,0878 g Subst.: 26,84 ccm N (26°, 750 mm). — 0,1125 g Subst.: 0,1277 g BaSO₄.

C ₈ H ₇ N ₅ S	Ber. N 34,14	S 15,62
	Gef. „ 33,48	„ 15,59

Benzal-thiocarbazinsäure-azid ist nicht in Wasser, mäßig in heißem Alkohol, ziemlich leicht in der Hitze in Eisessig löslich. Die alkoholische Aufschlammung wird durch alkoholische Silbernitratlösung auch in der Hitze nicht angegriffen, zeigt dann erst nach Zusatz von Ammoniak nach und nach Gelb- und Dunkelfärbung. Auf Zusatz von etwas Natronlauge zu der alkoholischen Aufschlammung des Azids löst sich dieses mit orangegelber Farbe.

Das bei der vorstehend beschriebenen Darstellung von Benzal-thiocarbazinsäureazid aus dem als Nebenprodukt entstandenen Thiocarbohydrazid herausgearbeitete Monobenzal-thiocarbohydrazid ist schon von R. Stollé und Bowles²⁾ er-

¹⁾ Nach Vorschrift von Curtius und Heidenreich, *Die. Journ.* [2] 52, 485 (1895).

²⁾ Vgl. P. E. Bowles, „Über Thiocarbohydrazid und die Einwirkung von Hydrazin auf Guanidin“, *Inaug.-Diss. Heidelberg* 1909.

halten worden (bis jetzt noch nicht veröffentlicht), indem eine angesäuerte wässrige Lösung von Thiocarbohydrazid vorsichtig mit Benzaldehyd geschüttelt wurde, so daß letzterer überschüssiges Thiocarbohydrazid vorfand. Das Kondensationsprodukt krystallisiert aus Alkohol in glänzenden rein weißen Blättchen, die bei 193° schmelzen.

3,810 mg Subst.: 6,960 mg CO, 1,750 mg H₂O. — 0,1058 g Subst.: 27,5 ccm N (24° , 760 mm). — 0,2411 g Subst.: 0,2897 g BaSO₄.

C ₉ H ₁₀ N ₂ S	Ber. C 49,44	H 5,17	N 28,86	S 16,51
	Gef. „ 49,88	„ 5,14	„ 28,83	„ 16,50

Nicht in Wasser, ziemlich schwer auch in heißem Alkohol löslich. Die heiße alkoholische Lösung färbte sich, mit Silbernitrat versetzt, auf Zusatz von Ammoniak dunkel (die Dibenzylidenverbindung unter den gleichen Bedingungen nicht).

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen

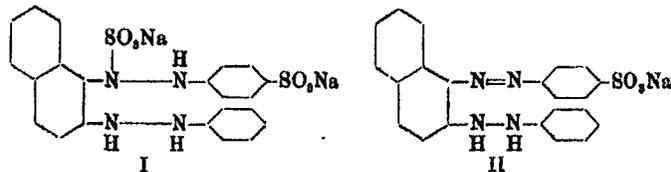
(14. Mitteilung)

Über Umlagerungen von Azofarbstoffen, insbesondere über die Umwandlung von Azofarbstoffen in Küpenfarbstoffe

Von Hans Th. Bucherer und Max Rauch

(Eingegangen am 2. November 1931)

Bucherer und Sonnenburg¹⁾ übertrugen die Sulfitreaktionen auf Oxyazofarbstoffe und kamen bei Anwendung von Phenylhydrazin zu Hydrazino-monoazo- bzw. -Disazofarbstoffen. Der Verlauf der Reaktion wurde so gedeutet, daß zunächst die bekannte Anlagerung von Bisulfit an die Azogruppe stattfindet und dann erst, unter Vermittlung des in sekundärer Reaktion entstandenen Schwefligsäureesters, die Kondensation mit Phenylhydrazin. So gewannen Bucherer und Stickle²⁾ aus Orange II und Phenylhydrazin-Bisulfit einen gelben Körper (Gelb 4), dem sie die Konstitution I zuschrieben. Beim Behandeln mit Alkali ging er, allerdings erst in der Hitze, in den roten Hydrazinoazofarbstoff (Rot 1) der Formel II über.

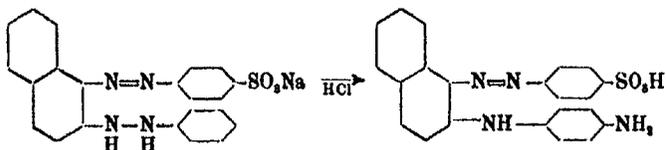


¹⁾ Dies. Journ. [2] 81, 14 (1910).

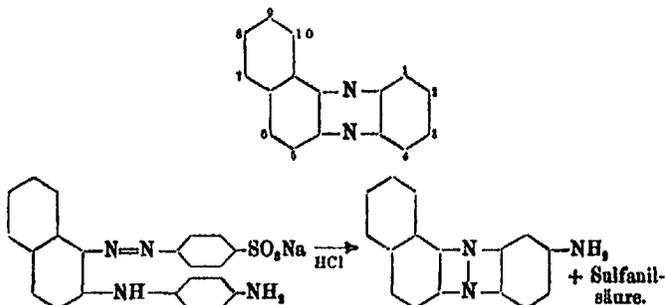
²⁾ Dies. Journ. [2] 110, 21 (1925).

Sie beobachteten nun (wie in analogen Fällen schon Bucherer und Sonnenburg¹⁾, daß die Einwirkung von Säure auf Gelb 4 nicht zu Rot 1 führte, und daß ferner auch die erhaltenen Produkte nicht etwa mit den aus Rot 1 und Säure entstehenden (vgl. unten) identisch waren. Die Frage nach ihrer Konstitution ließen sie offen.

In vorliegender Arbeit wurden daher die Versuche mit Gelb 4 wieder aufgenommen, ebenso die mit dem Hydrazinazofarbstoff (Rot 1). Dieser lagerte sich²⁾ mit Säuren zu einem Aminophenonaphthazin (vgl. unten) um; zugleich aber entstand ein sodalöslicher Farbstoff (Violett 1). Er mußte vorerst als p-Semidinumlagerungsprodukt von Rot 1 angesehen werden:



war aber, entgegen den bisherigen Erfahrungen mit Aryl- β -Naphthylaminfarbstoffen, nicht in Azin überführbar³⁾:



Abgesehen von anderen Konstitutionsmöglichkeiten für Violett 1 war es von Interesse festzustellen, ob die p-Aminophenyl- β -Naphthylaminazofarbstoffe anders gegenüber Säuren reagieren als die bisher für die Azinbildung verwendeten Farbstoffe, die keine Aminogruppe in der p-Stellung des Phenylkerns ent-

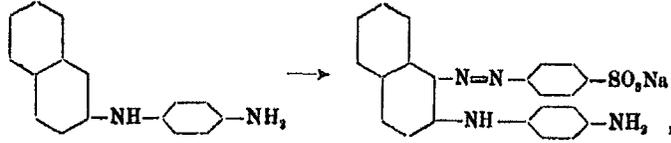
¹⁾ A. a. O., S. 36 u. 38.

²⁾ Bucherer u. Stieckel, a. a. O., S. 36.

³⁾ O. N. Witt, Ber. 20, 571 (1887).

halten. Dazu bedurfte es solcher Farbstoffe, deren Konstitution auf Grund ihrer Bildungsweise einwandfrei feststand.

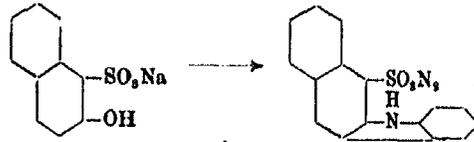
Auf zwei Wegen wurde versucht, dieses Ziel zu erreichen: Einmal durch Kondensation von β -Naphtholderivaten mit p-Phenylendiamin und nachherige Kuppelung dieses p-Aminophenyl- β -Naphthylamins mit diazotierter Sulfanilsäure:



dann durch unmittelbare Kondensation von Orange II mit p-Phenylendiamin und Bisulfit, die analog der Reaktion mit Phenylhydrazin (vgl. oben) verlaufend gedacht wurde:



Nachdem die mit Gelb 4 angestellten Untersuchungen (vgl. unten) zur Erkenntnis geführt hatten, daß die bei der Kochung mit Salzsäure entstehenden Produkte als Derivate des Pheno-2,3-Naphthocarbazols angesehen werden müssen, wurde nunmehr versucht, um einen sicheren Einblick in diesen eigenartigen Reaktionsverlauf zu erhalten, von fertig vorliegenden Carbazolen aus zu denselben Verbindungen zu gelangen. Die Ausgangsstoffe dafür lieferte die von Bucherer und Sonnenburg¹⁾ aufgefundene 2,3-Naphthocarbazol-Synthese mit Hilfe von 2,1-Naphtholsulfonsäure und Phenylhydrazin-Bisulfit:



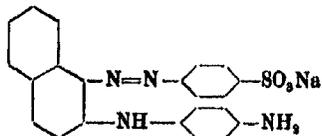
Gelegentlich dieser Untersuchung konnten früher nicht beachtete Benzolazo- β -naphthaline isoliert werden, die inter-

¹⁾ A. a. O., S. 28.

essante Rückschlüsse auf den Mechanismus der Carbazolbildung zuließen.

1. Darstellung von p-Aminophenyl- β -naphthylaminen

Bei der oben erwähnten Kupplung von p-Aminophenyl- β -Naphthylamin mit diazotierter Sulfanilsäure war die Bildung eines (substituierten) o-Aminoazofarbstoffs von der Konstitution



zu erwarten. Versuche von Bucherer und Stieckel¹⁾ hatten gezeigt, daß dieser Weg allerdings gangbar war, aber nur, wenn vor der Kupplung die primäre Aminogruppe durch Acetylierung verschlossen wurde. Auch gelang die Darstellung von p-Aminophenyl- β -Naphthylamin aus β -Naphthol und p-Phenylendiamin-Bisulfit nur mit sehr unbefriedigender Ausbeute.

Es wurde versucht, diese Schwierigkeit dadurch zu beheben, daß man von β -Naphtholsulfonsäuren ausging, um durch Anwendung wasserlöslicher Reaktionskomponenten die Kondensation ausgiebiger zu gestalten. Weiter sollte die nachträgliche Acetylierung dadurch umgangen werden, daß an Stelle von p-Phenylendiamin das p-Aminoacetanilid gesetzt wurde. Nach erfolgter Kondensation sollte die mit der Naphtholsulfonsäure eingeführte Sulfogruppe durch Säurekochen abgespalten werden. Die Versuche wurden dementsprechend mit 2,1- und 2,8-Naphtholsulfonsäure einerseits und p-Phenylendiamin bzw. Monoacet-p-phenylendiamin andererseits durchgeführt.

Sie bestätigten, in Fortführung der Arbeiten von Bucherer und Stohmann²⁾, die Regel, daß p-Phenylendiamin weit aus am energischsten reagiert, während die Reaktionsfähigkeit von p-Aminoacetanilid etwa der des Anilins entspricht. Im zweiten Falle zeigte sich ferner, daß die Acetylgruppe nach der Kondensation leichter durch Bisulfit angreifbar ist als vorher.

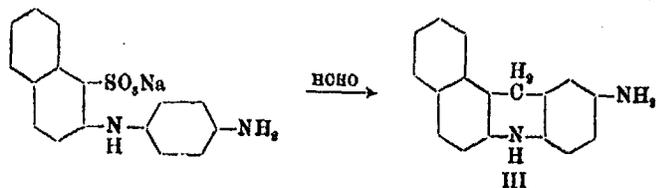
¹⁾ A. a. O., S. 347.

²⁾ Zs. f. F. u. Text. Chem., 3, 60 ff. (1904); vgl. ferner Bucherer u. Seyde, dies. Journ. [2] 75, 252 (1907).

Die Frage, ob die Derivate der 2,1- oder der 2,8-Naphtholsulfonsäure zur Farbstoffdarstellung zu bevorzugen seien, wurde zugunsten der ersteren entschieden. In den Derivaten der 2,1-Säure war nämlich die Sulfogruppe sehr leicht, ja schon durch die Kupplungsreaktion selbst, abspaltbar, während sie aus den Abkömmlingen der 2,8-Säure¹⁾ selbst durch konz. Säuren kaum zu entfernen war.

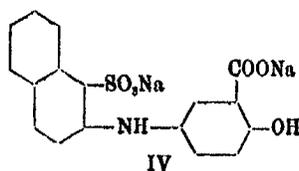
Bei der Umsetzung von 2,1-Säure mit Acet-p-Phenylen-diamin zeigte sich die bereits von Bucherer und Seyde²⁾ beobachtete Eigentümlichkeit, daß die Kondensation um so unvollständiger verläuft, je löslicher die Endprodukte sind. Abgesehen von der geringen Ausbeute war aber das Kondensationsprodukt, das als Natriumsalz in Lösung blieb, durch nicht umgesetzte 2,1-Naphtholsulfonsäure verunreinigt, die nur durch langwieriges Umkrystallisieren zu entfernen war. Dieser Mißerfolg führte dazu, diese an sich einfachste Darstellungsmethode des gewünschten Zwischenproduktes nicht weiter durchzuführen, zumal sich die freie Aminogruppe der p-Aminophenyl- β -Naphthylamin-1-sulfonsäure in sodaalkalischem Medium sehr glatt durch Essigsäureanhydrid acetylieren ließ. Da auch die Benzoylierung und der Verschuß mit p-Toluolsulfochlorid ebenso leicht gelang, war hiermit der beste Weg gegeben, zu reinen Acylderivaten zu kommen.

Ein Versuch, die freie Aminogruppe vor der Azokupplung durch Formaldehyd zu verschließen, führte nicht zum Ziel. Vielmehr bildete sich, unter Abspaltung der Sulfogruppe, ein kupplungsunfähiges Produkt, in dem wohl ein Acridinderivat (III) zu vermuten ist:



Als letzte Kondensation dieser Art wurde, um die Reaktionsfähigkeit der 2,1-Naphtholsulfonsäure auch anderen Aminen

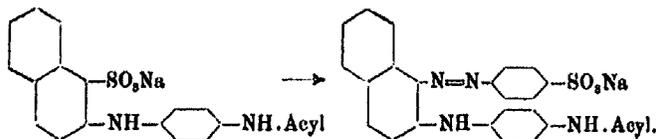
¹⁾ Bucherer u. Zimmermann, dies. Journ. [2] 103, 279 (1921).
²⁾ A. a. O., S. 251.



gegenüber zu prüfen, die mit p-Aminosalicylsäure durchgeführt. In leidlicher Ausbeute — das Reaktionsprodukt ist sehr löslich — wurde das gut krystallisierende Dinatriumsalz der p-Oxy-m-carboxy-phenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure (IV) erhalten. Auch dieses Aryl- β -naphthylamin erwies sich, wie die nicht acylierten p-Aminoverbindungen, als kupplungsunfähig.

2. Farbstoffe aus Acylaminophenyl- β -naphthylamin-1-Sulfonsäure und diazotierter Sulfanilsäure

Die Kupplung dieser beiden Komponenten erfolgt in der Weise, daß die Sulfogruppe in der 1-Stellung durch die Diazokomponente verdrängt wird:



Der Beweis für diesen Reaktionsverlauf wurde folgendermaßen geführt:

Es liegt ein Aryl- β -naphthylamin-azofarbstoff vor, denn er ist, wie unten gezeigt wird, in ein Azin überführbar. Für die o-Stellung, als Eintrittsort der Diazokomponente, käme neben der 1- noch die 3-Stellung in Frage, obwohl die Literatur bei Azokupplungen eine derartige Möglichkeit bisher nicht kennt, im auffallenden Gegensatz zu der Carbazolbildung in 2,3-Stellung, wie auch nachstehend wieder gezeigt werden wird.

Nun wurde im Filtrat des Kupplungsgemisches reichlich Schwefelsäure nachgewiesen, die nur von der Sulfogruppe in 1-Stellung des Naphthalinkerns herrühren kann. Zudem stimmte die Analyse des Farbstoffes auf einen Körper, der nur eine Sulfogruppe (von der Sulfanilsäure herrühend) enthält.

Die blautichig roten Azofarbstoffe — wesentlich blautichiger als Rot 1 — zeigen beim Betupfen mit Säuren ge-

ringen Umschlag nach violett, gegen Alkali sind sie beständig. Hinsichtlich des Farbtons spielt die Natur der Acylreste keine merkliche Rolle. Dagegen zeigten sich, bei der Darstellung der Azofarbstoffe selbst, Unterschiede insofern, als der Eintritt der Kupplung, die Reihenfolge 1. Acetyl-, 2. Benzoyl-, 3. Toluol-sulfonylfarbstoff vorausgesetzt, in Richtung 1—3 steigender Aziditäten bedarf.

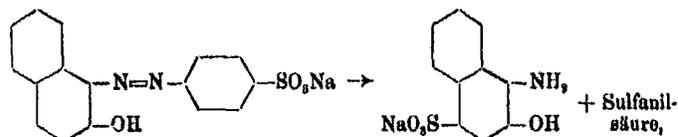
3. Kondensation von Orange II mit p-Phenylendiamin und Bisulfit (Violett 2)

Körper gleicher Konstitution wie die oben besprochenen Farbstoffe, allerdings ohne Acylrest in der p-ständigen Aminogruppe, hofften Bucherer und Sticker¹⁾ durch Kondensation von Orange II mit p-Phenylendiamin zu erhalten. Freilich schienen ihnen die Eigenschaften des Reaktionsproduktes (Violett 2) mehr für eine Phenonaphthazinsulfonsäure als für einen o-Aminoazofarbstoff zu sprechen. Bei der Wiederaufnahme der Versuche zeigte sich indessen, daß auch diese Annahme nicht zutreffend sein kann.

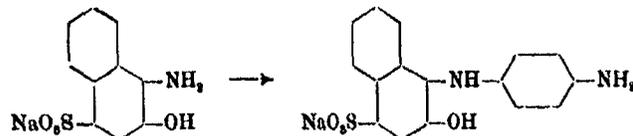
Es tritt zwar bei der Umsetzung von Orange II mit p-Phenylendiamin und Bisulfit ohne Zweifel Kondensation ein. In der sauer-alkalisch-sauer aufgearbeiteten Reaktionslösung ist kein Orange II und nur wenig p-Phenylendiamin nachzuweisen. Gleichzeitig zeigt aber der Nachweis reichlicher Mengen von Sulfanilsäure und Ammoniak, daß die Reaktion nicht in analoger Weise wie mit Phenylhydrazin (vgl. S. 227) verlaufen ist. Während im letzteren Falle eine sehr glatte Kondensation erreicht wird, tritt hier offensichtlich eine reduktive Spaltung des Orange II in den Vordergrund. Dies ist um so auffälliger, als beide Komponenten als sehr reaktionsfähig bei Bisulfitumkochen bekannt sind. Es ist anzunehmen, daß der Charakter des oxydablen p-Phenylendiamins störend wirkt und wesentlich zur Reduktion und Spaltung der Azogruppe beiträgt. Hand in Hand damit dürfte eine Art Indaminbildung und Sulfonierung vor sich gehen, wenigstens deutet das Verhalten des durch Säure abgeschiedenen Reaktionsproduktes (Violett 2) darauf hin. In alkalischer Lösung ist es

¹⁾ A. a. O., S. 846.

mit Hydrosulfit verküpfbar und spaltet schon beim Kochen mit verdünntem Alkali Ammoniak ab. Da Bucherer und Sticker¹⁾ gezeigt hatten, daß aus Orange II durch längeres Kochen mit Bisulfit die 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure entsteht:



so wurde nach dem Vorgange von Bucherer und Hoffmann²⁾ diese Säure mit p-Phenylendiamin kondensiert:



und das Kondensationsprodukt auf seine mögliche Identität mit Violett 2 geprüft. Es zeigte aber ganz andere Eigenschaften. Die Kondensation zu Violett 2 erfolgt also nicht auf die Weise, daß Orange II erst durch Bisulfit gespalten wird und das Spaltprodukt, die 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure, sich mit p-Phenylendiamin kondensiert; ein Grund mehr, die oben angedeutete Wechselwirkung zwischen Azogruppe und Diamin anzunehmen. Eine gewisse Bestätigung dafür fand sich auch in der Tatsache, daß das Kondensationsprodukt aus der 1,2,4-Säure und p-Phenylendiamin beim Kochen mit Orange II und Bisulfit in einen Körper verwandelt wurde, der dem Violett 2 ziemlich ähnlich war.

Ersetzte man bei der Kondensation von Orange II mit p-Phenylendiamin das letztere durch das nicht so energisch reagierende p-Aminoacetanilid, so wurde ein Körper etwas anderen Farbtones, aber mit ähnlichen Eigenschaften wie Violett 2 erhalten.

Unsere bisherigen Versuche, mit Hilfe der Sulfitreaktionen zu Aminophenyl- β -naphthylaminazofarbstoffen zu kommen, sind fehlgeschlagen, sollen aber fortgesetzt werden.

¹⁾ A. a. O., S. 836 f.

²⁾ Bucherer u. Hoffmann, dies. Journ. [2] 121, 113 ff. (1929).

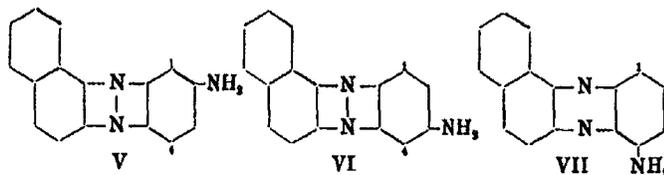
4. Azinbildung

aus Acyl-p-aminophenyl- β -naphthylaminazofarbstoffen

Da die Kondensation von Orange II mit p-Phenylendiamin nicht den gewünschten Verlauf nahm, standen keine p-Aminophenyl- β -naphthylaminazofarbstoffe für die Prüfung auf ihre Überführbarkeit in Azine zur Verfügung, sondern nur ihre oben erwähnten Acylderivate (mit dem Acetyl-, Benzoyl- und Toluolsulfonylrest). Es wurde zunächst versucht, diese zu verseifen. Der Acylrest erwies sich indessen als so festgebunden, daß zu seiner Abspaltung Bedingungen nötig waren, unter denen eine unerwünscht weitgehende Veränderung des Farbstoffmoleküls eintrat.

Daher mußte die Azinprobe auf die unverseiften Farbstoffe beschränkt werden. Hier bewährte sich die von Witt¹⁾ aufgefundene Gesetzmäßigkeit in vollem Umfange. Der Acetyl- wie der Toluolsulfonylfarbstoff werden durch Säuren, sogar schon in der Kälte, glatt in Azine, und zwar identische, übergeführt. Darüber, wie weit gleichzeitig Verseifung eintrat, findet sich Näheres im experimentellen Teil. Die Neigung zur Azinbildung ist bei dem Acetylderivat besonders stark ausgeprägt; sie gelang hier auch durch Kochen mit verdünntem Alkali.

Die Analyse bestätigte die Entstehung eines Aminophenonaphthazins (Azin 4). Über die Stellung der Aminogruppe kann, die angenommene Konstitution des Azofarbstoffes als richtig vorausgesetzt, kein Zweifel sein. Es liegt das 2-Amino-



pheno- α,β -naphthazin (V) vor. Dieses in der Literatur noch nicht beschriebene Azin vom Schmp. 302° weist große Ähnlichkeit mit dem isomeren 3-Aminoazin auf, das von Witt²⁾ dargestellt wurde.

¹⁾ Ber. 20, 571 (1887).

²⁾ Ber. 38, 1812 (1905).

5. Verhalten des Hydrazinoazofarbstoffes (Rot 1) gegen Säuren

a) Bildung des 4(?)-Aminophenonaphthazins (Azin 1) und des Farbstoffs Violett 1

Die Einwirkung von kalter konz. Salzsäure auf Rot 1 (Formel II, vgl. oben), die den Ausgangspunkt für unsere vorausgegangenen Untersuchungen bildete, führte wie eingangs erwähnt, neben einem anderen Farbstoff (Violett 1), der bei normaler Umlagerung als p-Semidinprodukt aufgefaßt werden mußte, zu einem Aminophenonaphthazin (Azin 1). Die Azinbildung trat also, wenigstens teilweise, unter den gleichen Bedingungen ein, wie bei obigen acylierten p-Semidinprodukten, den Azofarbstoffen. Bei einem Vergleich von Azin 1 und Azin 4 zeigte sich indes, daß beide zwar, ihrer Zusammensetzung und ihren allgemeinen Klasseneigenschaften nach, als wirkliche Azine anzusprechen, aber nicht identisch waren.

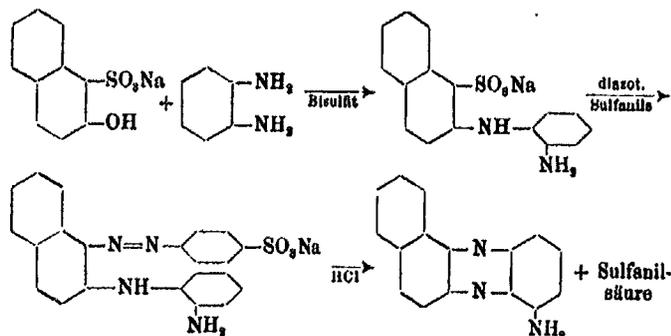
Die Stellung der Aminogruppe kann bei Azin 4 nicht zweifelhaft sein; es ist 2-Aminopheno- α,β -naphthazin. Nun ist Azin 1 ein Derivat desselben α,β -Naphthazins, da es auch aus einem substituierten 2,1-Aminoazofarbstoff entstanden ist. Die Stellung der Aminogruppe des Azins ist hier abhängig von der Art der Umlagerung dieses Farbstoffes, des Rot 1. Identität von Azin 1 und Azin 4 würde die p-Semidinumlagerung beweisen. Tatsächlich sind aber die beiden Azine nicht identisch. Mithin bleibt für die Entstehung von Azin 1, da ohne vorausgehende Umlagerung die Azinbildung nicht denkbar ist, als wahrscheinlich nur o-Semidinumlagerung übrig. Das bedeutet, die Aminogruppe steht in 4-Stellung (Formel VII).

Experimentell gedenken wir das nachzuprüfen auf analogem Wege, auf dem das 2-Aminoazin gefunden wurde, indem bei der Bisulfitkondensation nicht p-, sondern o-Phenylendiamin zu verwenden wäre (vgl. Formel nächste Seite).

Vermutlich wird auch in diesem Falle durch die Acylierung des Zwischenproduktes die Farbstoffbildung und die Umlagerung in das Azin erleichtert werden.

Läge in dem, neben dem Azin gebildeten Farbstoff (Violett 1) wirklich ein p-Semidinprodukt vor, so müßte es z. B. möglich sein, durch Acylierung von Violett 1 zu den oben geschilderten acylierten Azofarbstoffen zu kommen. Das ge-

lang aber auf keine Weise. Andererseits schlugen auch alle Versuche fehl, Violett 1 unmittelbar in Azin überzuführen.



Weitere Versuche, die Konstitution¹⁾ des Körpers aufzuklären, können vielleicht von der Beobachtung ausgehen, daß sich Violett 1 beim Stehen mit konz. Schwefelsäure in zwei verschiedene sodalösliche Produkte umwandelt, die beide Farbstoffcharakter besitzen und durch Hydrosulfit zerstörbar sind. Einen Anhalt bietet auch die Bildung von Violett 1 beim Kochen von Rot 1 mit verdünnter Salzsäure (vgl. u.). Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Wirkung von kalter und heißer konz. Salzsäure auf Rot 1 war nicht zu erkennen.

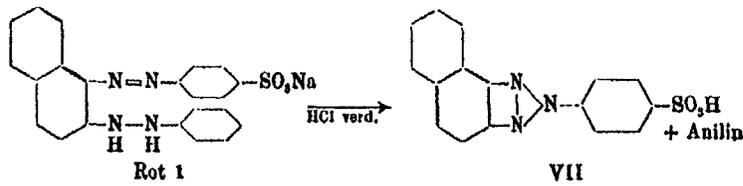
b) Bildung von Phenylpseudazimidsulfonsäure aus Rot 1

Die große Reaktionsfähigkeit von Rot 1, schon gegenüber kalter konz. Salzsäure, zeigte sich noch in einem dritten Produkt, das neben dem 4-Aminoazin und dem Violett 1 isoliert werden konnte, und das sich als Phenylpseudazimidsulfonsäure (VII) erwies (vgl. u.). Während diese Säure sich aber beim Stehen von Rot 1 mit kalter konz. Salzsäure nur als Nebenprodukt bildete, war sie offenbar beim Kochen von Rot 1 mit verdünnter Salzsäure das Hauptprodukt. Hierbei wurde gleichfalls die Bildung von Violett 1 beobachtet, dessen Menge aber mit fortschreitender Reaktion ständig abnahm. Ob der

¹⁾ Es erscheint, im Hinblick auf das Verhalten des dem Rot 1 nahestehenden Gelb IV gegen Salzsäure, nicht ausgeschlossen, daß auch Rot 1 unter Carbazolbildung reagiert.

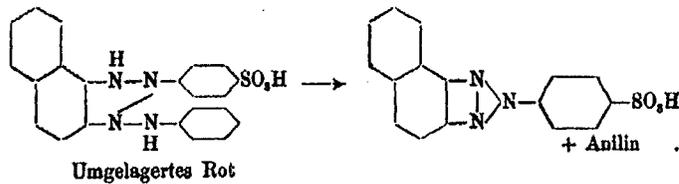
violette Körper als Nebenprodukt oder als Zwischenstufe der Reaktion aufzufassen ist, bedarf noch der Aufklärung. Aus dem stark gefärbten Krystallbrei war nur die farblose Phenylpseudazimidsulfonsäure in reiner Form zu gewinnen.

Daß die Reaktion nicht einheitlich verlief, zeigte sich beim Übersättigen der Mutterlauge mit Alkali. Neben dem zu erwartenden Anilin:



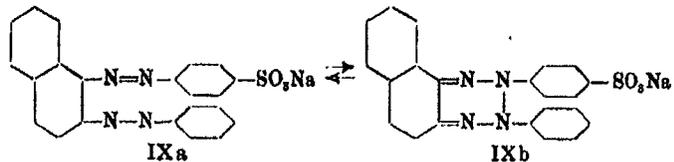
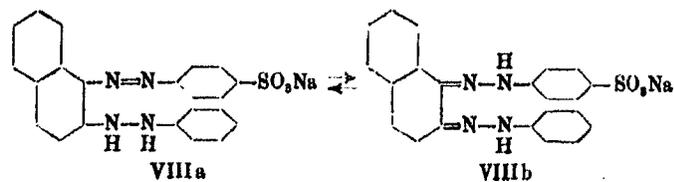
war noch Ammoniak nachzuweisen, dessen Entstehung offenbar mit der Phenylpseudazimidbildung zusammenhängt.

Sowohl mit verdünnter wie mit konz. Salzsäure wurde lediglich die Phenylpseudazimidsulfonsäure gewonnen, hingegen nicht die entsprechende Azimidbase. Diese Tatsache stimmt gut mit der von Bucherer und Stickel¹⁾ beobachteten überein, daß Rot 1 nur durch überschüssige Salzsäure und Nitrit, freilich unter diesen Bedingungen mit ungleich größerer Geschwindigkeit, in Phenylpseudazimidsulfonsäure und diazotiertes Anilin, hingegen durch überschüssige Essigsäure und Nitrit in Phenylpseudazimidbase und diazotierte Sulfanilsäure übergeführt wird, während Überschuß von Nitrit Oxydation zum Disazofarbstoff (IX, vgl. u.) bewirkt. Die Mitwirkung der Säure ist also für die Azimidbildung wesentlich. Zur Erklärung des Reaktionsmechanismus kann man sich im vorliegenden Fall Rot 1 intermediär in eine Arylidodihydrophenylpseudazimidsulfonsäure umgelagert denken, die weiterhin in die Pseudazimidsulfonsäure und Anilin zerfällt:

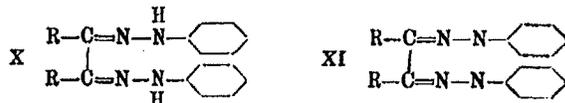


¹⁾ A. a. O. S. 339.

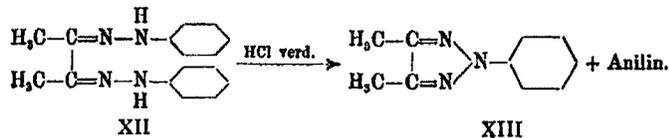
Schon Bucherer und Sticklel stellten¹⁾ den Hydrazino-azofarbstoff (VIII a, b) bzw. Disazofarbstoff (IX a, b):



in Parallele zu den von Pechmann²⁾ untersuchten Osazonen (X) und Tetrazonen (XI):



Faßt man Rot 1 als Osazon (VIII b) auf, so bietet obige Azimidbildung einen weiteren Analogiefall; denn Pechmann führte das Osazon aus Diacetyl (XII) durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren in „Triazon“ (XIII) und Anilin über:



6. Gelb 4 und Salzsäure

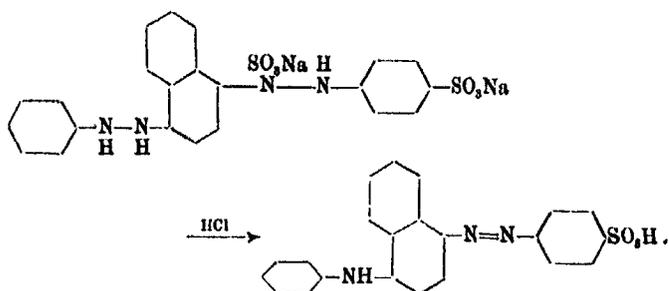
Während Gelb 4 (I) mit Alkali zu Rot 1 (II = VIIIa) führt, verläuft die Reaktion beim Erhitzen mit Salzsäure in ganz anderer Richtung. Je nach den Versuchsbedingungen entsteht dabei nur ein in Säure und Wasser unlöslicher, in unreinem Zustande braunschwarzer Körper oder noch ein zweiter roter Farbstoff. Der erstere bildet sich stets als Hauptprodukt. Der

¹⁾ A. a. O., S. 316.

²⁾ Ber. 21, 2753 (1888).

zweite wurde nur qualitativ geprüft. Er war von Orange II, Rot 1 und Violett 1 deutlich verschieden und stimmte in seinen Eigenschaften gut mit dem unten beschriebenen Carbazolazofarbstoff (XVI) überein.

Die Eigenschaften des Hauptproduktes ließen nicht ohne weiteres eine Deutung des Reaktionsverlaufes zu. Es ist in Ammoniak unlöslich, dagegen löslich in heißem verdünnten Alkali. Aus dieser Lösung fällt der Körper beim Abkühlen in schwärzlichen Krystallen aus, die sich weder in kaltem noch heißem Wasser lösen. Die alkalische Lösung färbt Fließpapier braun; durch Hydrosulfit tritt Reduktion (Verkürzung) ein, die jedoch an der Luft sofort wieder aufgehoben wird. Die reichlichen Mengen Ammoniak, die im Filtrat des Reaktionsproduktes nachzuweisen waren, legten den Gedanken an eine Carbazolbildung nahe. Einen weiteren Hinweis gab die von Lebedeff¹⁾ beobachtete Bildung von Azocarbazol bei der Säurekochung des Reaktionsgemisches von Orange I und Phenylhydrazin-Bisulfit, wofür sich folgendes Reaktionsschema aufstellen läßt:

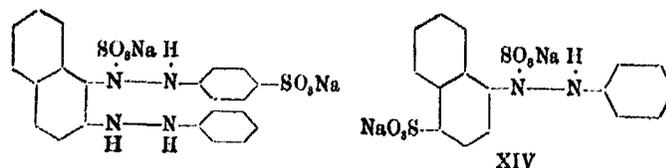


Die Löslichkeit des vorliegenden Körpers in Alkali deutete auf eine Hydroxylverbindung hin, das Verhalten gegen Hydrosulfit auf chinoide Konstitution.

Denkbar war, daß die Salzsäure das Gelb 4 an der 1-Stellung gespalten hatte. Eine derartige Säurewirkung findet ein Analogon in der von Bucherer und Sonnenburg²⁾ beobachteten Spaltung der Hydrazo-N-sulfonsäure (XIV)

¹⁾ Dissertation Dresden 1913.

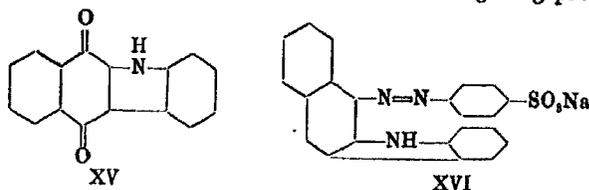
²⁾ Dies. Journ. [2] 81, 5 (1910).



durch Erhitzen mit Salzsäure in α -Naphthol und salzsaures Phenylhydrazin. Im vorliegenden Falle wäre weiter die Frage zu erörtern, ob die in 2-Stellung befindliche Hydrazogruppe vor oder nach der Abspaltung des Phenylhydrazinrestes in 1-Stellung den Carbazolringschluß vollzieht.

Allerdings wäre bei einem solchen Reaktionsverlauf auffallend, daß nicht auch Lebedeff zu derartigen Oxycarbazolen kam. Schließlich mutete die offensichtlich chinoide Konstitution des neuen Körpers befremdlich an, wenn auch bei einem Derivat eines o-Aminoazofarbstoffes eine Erklärung dafür nicht schwer fallen konnte.

Bei der Orientierung über etwaige Chinoniminderivate des Carbazols stellte sich dann heraus, daß der neue Körper nach Schmelzpunkt, Eigenschaften und Analyse identisch war mit dem von Graebe und Knecht¹⁾ durch Oxydation von Pheno-2,8-naphthocarbazol gewonnenen Naphthochinoncarbazol (XV). Das machte nun zwar erklärlich, warum Lebedeff, von Orange I ausgehend, zu anderen Ergebnissen kam; auffällig blieb aber trotzdem die Reaktion, die unmittelbar zu einem Chinonderivat das Pheno-2,8-naphthocarbazols führt. Später angestellte Versuche lassen mit ziemlicher Sicherheit schließen, daß die erste Stufe bei der Umwandlung von Gelb 4 durch Salzsäure die Carbazolbildung ist. Es wurde nämlich ein auf synthetischem Wege dargestellter Azocarbazolfarbstoff (XVI) in das entsprechende Bisulfit-Anlagerungsprodukt

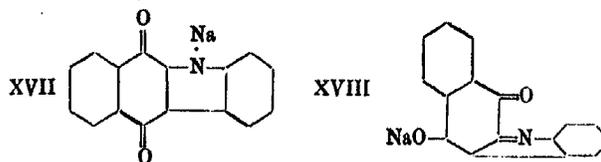


¹⁾ Ann. Chem. 202, 13 (1880); vgl. auch Kehrman, Ber. 46, 8719 (1913).

übergeführt und dieses mit konz. Salzsäure in der Hitze behandelt. Dabei wurde ein Körper gewonnen, der in seinen Eigenschaften mit dem Naphtho-chinon-carbazol übereinstimmte. Die Reaktion würde demnach in folgenden Phasen verlaufen:

Die erste Stufe von Gelb 4 zu Chinon ist die Carbazolbildung, dann tritt Abspaltung von Bisulfit ein, — bei der Reaktion entwich reichlich SO_2 —, worauf unter gleichzeitigem Bindungswechsel ein Chinoniminderivat entsteht. Die letzte Stufe bildet der Übergang vom Naphthochinonimin in das stabilere α -Naphthochinon. Nach neueren Untersuchungen von Bucherer und Hanusch wird nicht, wie ursprünglich vermutet, Phenylhydrazin-p-sulfonsäure sondern Sulfanilsäure abgespalten, so daß noch eine weitere Zwischenstufe bei der Chinonbildung angenommen werden muß.

Das Naphthochinoncarbazol ist in kaltem Alkali unlöslich, gegen heißes aber, unter Lösung, beständig. Man könnte daher mit Graebe¹⁾ annehmen, daß das Carbazolchinon durch die Beladung mit Sauerstoff stärker saure Eigenschaften hat und dadurch schon in dünnem Alkali befähigt ist, das Wasserstoffatom am Carbazolstickstoff gegen Natrium auszutauschen (XVII). Beim Verdünnen mit Wasser tritt allmählich



Hydrolyse ein und damit zunehmende Unlöslichkeit. Diese Erklärung der Alkalilöslichkeit ist vielleicht ungezwungener als die Annahme einer Umlagerung von α - in β -Naphthochinon und eines anschließenden Austausches von Natrium gegen den Wasserstoff der p-ständigen Hydroxylgruppe gemäß (XVIII).

Da Orange II ein leicht zugänglicher Farbstoff ist, zeigt obige Reaktion einen sehr bequemen Weg zur Darstellung von Naphthochinoncarbazolen, die, außer durch das von Graebe und Knecht benutzte Verfahren, auch durch Verschmelzen der allerdings nicht leicht zugänglichen Naphthocarbazolsulfonsäuren gewonnen werden.²⁾

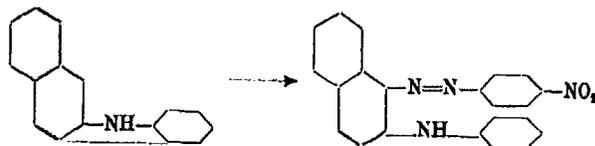
¹⁾ A. a. O., S. 31.

²⁾ D.R.P. 241997 u. 899698.

7. Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin-Bisulfit

a) Darstellung des Pheno-2,3-naphtho-carbazol-1-Azofarbstoffes

Die oben geschilderte Bildung von Carbazolderivaten aus dem Gelb 4 regte dazu an, Bildungsweise, Eigenschaften und Reaktionen von Phenonaphthocarbazolazofarbstoffen kennen zu lernen. Da bei den oben erwähnten Umsetzungen nur Derivate des Pheno-2,3-naphthocarbazols in Frage kommen konnten, so wurde zunächst die Darstellung eines Azofarbstoffes dieser Reihe ins Auge gefaßt. Das geeignete Ausgangsmaterial hierfür war die 2,1-Naphtholsulfonsäure, die, wie Bucherer und Sonnenburg¹⁾ zeigten, sich leicht mit Phenylhydrazin-Bisulfit zu 2,3-Carbazol-1-sulfonsäure kondensieren läßt. Diese letztere war unter geeigneten Bedingungen mit diazotierter Sulfanilsäure zu einem die Azogruppe in der 1-Stellung enthaltenden Farbstoff (XVI) kombinierbar. Der Eintritt der Diazokomponente in das Molekül erfolgt also unter Entfernung der Sulfogruppe. Die Annahme eines solchen Reaktionsverlaufes erscheint genügend gestützt durch den Nachweis von Schwefelsäure im Filtrat des Kupplungsgemisches und durch die Analyse des Farbstoffes, die auf einen Körper mit nur einer Sulfogruppe stimmt. Derartige Azofarbstoffe wurden schon von Kehrman²⁾ dargestellt, der aber von Pheno-2,3-naphthocarbazol selbst ausging und mit diazotiertem Paranitranilin kuppelte. Seine Annahme, daß die Kupplung in der 1-Stellung erfolgt, erhält durch obigen Reaktionsverlauf eine weitere Stütze:



Gegen Kochen mit verdünnten Säuren erwies sich der obige Sulfanilsäure-azofarbstoff, der als Zwischenstufe bei der Naphthochinoncarbazolbildung in Frage kommt (vgl. S. 241 f.),

¹⁾ A. a. O., S. 28.

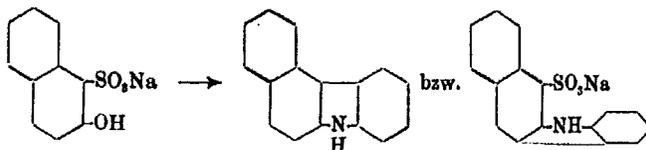
²⁾ Ber. 46, 3712 (1913).

auffallend widerstandsfähig. Vielleicht trägt seine Schwerlöslichkeit wesentlich dazu bei.

Mit Bisulfit konnte, allerdings nur unter besonderen Bedingungen, ein Anlagerungsprodukt gewonnen werden, bei dem man wohl, wie bei den anderen Azofarbstoffen, die Bildung einer N-Sulfonsäure anzunehmen hat.¹⁾ Durch Kochen mit Salzsäure bildete sich größtenteils der Ausgangsfarbstoff zurück, in geringerer Menge entstand jedoch das α -Naphthochinoncarbazol. Es wird noch eingehender Versuche bedürfen, um über den quantitativen Verlauf dieser Reaktion ein klares Bild zu gewinnen.

b) Benzolazo- β -naphthalin und dessen 1-Sulfonsäure

Bei der oben erwähnten Darstellung der 2,3-Carbazol-1-sulfonsäure zeigten sich gewisse Erscheinungen, die seinerzeit²⁾ nicht beobachtet wurden, jedoch für den Verlauf der Carbazolreaktion recht wertvolle Hinweise liefern. Die Kondensation wurde in der vorgeschriebenen Weise eingeleitet. Nach beendeter Reaktion sollte die Masse alkalisch gemacht und überschüssiges Phenylhydrazin mit Wasserdampf abgetrieben werden. Das freie Pheno-2,1-naphthocarbazol bzw. die 2,3-Carbazol-1-sulfonsäure war dann aus dem Destillationsrückstand zu isolieren. Bei der Nacharbeitung stellte sich heraus, daß bei der alkalischen Behandlung ein neuer, intensiv gelber Körper entstand, dessen Bildung seinerzeit, wahrscheinlich wegen zu geringer Alkalität, ausblieb. Nähere Prüfung zeigte, daß, soweit sich Carbazolderivate bildeten, diese sich quantitativ bereits im bisulfitischen Reaktionsgemisch abschieden, und zwar nicht als Carbazol-N-sulfonsäuren, sondern als freies Pheno-2,1-naphthocarbazol bzw. als Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure:

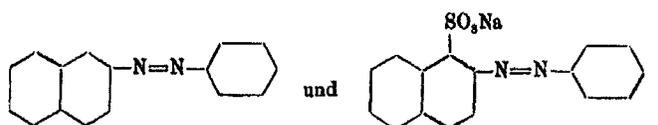


¹⁾ Mont. Scient. 1886, S. 319; Ber. 18, 1479, 3140 (1885); 32, 3191 (1899); dies. Journ. [2] 81, 32 (1910); 83, 1312 (1900).

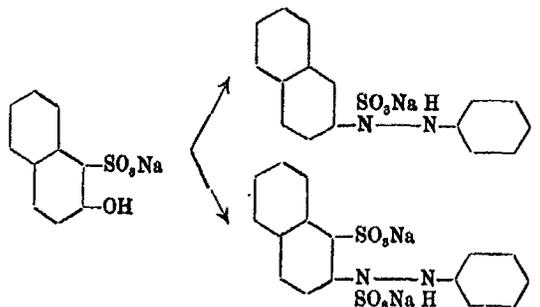
²⁾ Bucherer u. Sonnenburg, a. a. O., S. 29.

Dieser Befund steht in auffälligem Gegensatz z. B. zu dem Ergebnis bei der Kondensation von 2,3-Oxynaphthoesäure mit Phenylhydrazin, wobei die 2,1-Carbazol-N-sulfonsäure entsteht. Es liegen indessen noch zu wenig vergleichbare Ergebnisse vor, um hieraus Schlüsse auf den wahren Charakter dieser sogenannten N-Sulfonsäuren zu ziehen.

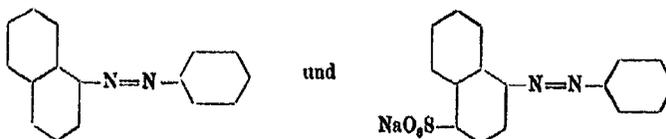
Aus dem carbazolfreien Filtrat (vgl. oben) ließen sich nun, neben Spuren von 2,1-Naphtholsulfonsäure und Phenylhydrazin-N-sulfonsäure, nach dem Übersättigen mit Alkali in mehr oder minder großer Ausbeute — indirekt proportional der Reaktionsdauer — zwei gelbrote Körper gewinnen. Zugabe von Alkali in der Kälte wirkte scheinbar nur aussalzend; erst in der Hitze färbte sich die ausgefällte, ursprünglich farblose Masse tiefgelb. Kochte man vor der alkalischen Behandlung sauer, so waren bei nachherigem Alkalischemachen diese Körper nicht mehr zu isolieren. Nach sorgfältiger Reinigung erwiesen sich die neuen Verbindungen durch Analyse und Reaktionen als ätherlösliches Benzolazo- β -naphthalin und ätherunlösliches, wasser- und alkohollösliches benzolazo- β -naphthalin-1-sulfonsaures Natrium:



Die oben erwähnte fast weiße Abscheidung darf man daher wohl als ein Gemisch der Zwischenstufen der Azokörper, nämlich der Hydrazo-N-sulfonsäuren, auffassen:

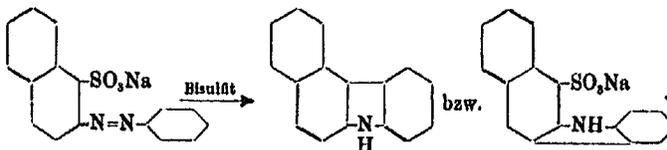


Bisher waren nur Benzolazo- α -naphthaline¹⁾ bekannt, z. B.



zum erstenmal ist hier die Isolierung der entsprechenden Verbindungen der β -Reihe gelungen. Bezüglich der Phenylhydrazin-Bisulfitkondensationen wurde bisher angenommen, daß α -Derivate des Naphthalins (abgesehen von α -Naphthol und 1,5-Naphthylaminsulfonsäure) in der Regel Hydrazo- bzw. Azoverbindungen, aber keine Carbazole liefern; während umgekehrt β -Derivate Carbazole bilden, ohne daß Hydrazo- bzw. Azokörper faßbar sind. Nunmehr wurden bei einem β -Derivat sowohl Azokörper wie Carbazole isoliert.

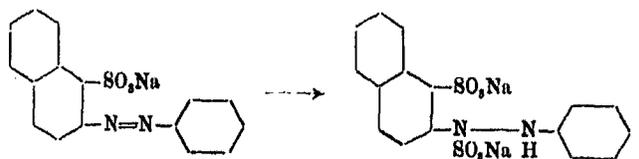
Es drängte sich die Frage auf, ob diese Azoverbindungen bzw. die entsprechenden Hydrazo-N-sulfonsäuren End- oder Zwischenprodukte sind. Das Experiment entschied für den zweiten Fall. Kocht man Benzolazo- β -naphthalin-1-sulfonsäure mit Bisulfit, so tritt quantitative Umsetzung zu Pheno-2,1-naphthocarbazol bzw. Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure ein:



Bemerkenswert ist dabei eine Zwischenstufe, die zwar nicht isoliert, aber durch Reaktionen nachgewiesen wurde. Es ist dies das Anlagerungsprodukt von Bisulfit an die Benzolazo- β -naphthalin-1-sulfonsäure. Nach dem Lösen in Bisulfit erleidet dieser Azokörper eine bedeutende Farbaufhellung. Durch Zugabe von Alkali in der Kälte scheidet sich ein schwach gelblich gefärbter Niederschlag ab, der beim Erwärmen den intensiv gelbroten Azokörper regeneriert. Die erwähnte starke Farbaufhellung in Bisulfitlösung spricht für eine Anlagerung

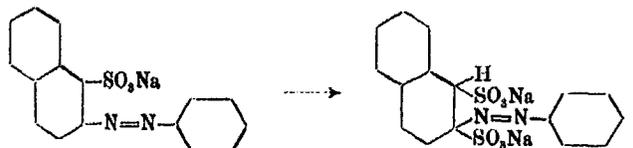
¹⁾ Ber. 23, 145 (1890); dies. Journ. [2] 81, 21 u. 27 (1910).

von Bisulfit an die Azogruppe, d. h. für die Bildung einer Hydrazo-N-sulfonsäure:

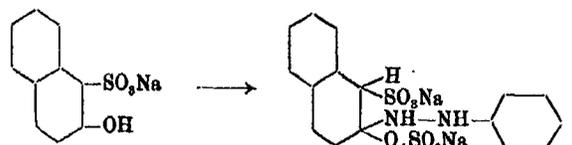


Der Körper wäre dann analog konstituiert wie die bei der Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin-Bisulfit entstehende hypothetische Hydrazo-N-sulfonsäure.

Sieht man dagegen, mit Woroshtzow¹⁾, die Einwirkung von Bisulfit auf Azoverbindungen als Anlagerung an ein ketoid konstituiertes Naphthylaminderivat an, so müßte die Azogruppe erhalten bleiben und damit wohl auch die Farbe:



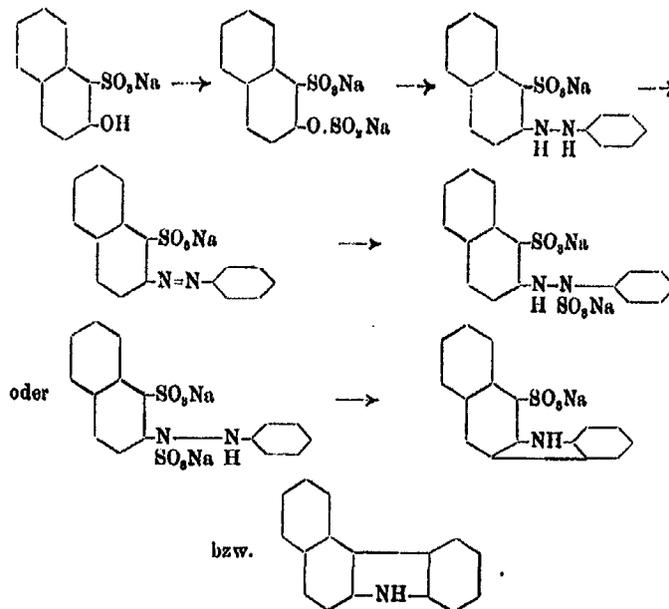
Dieser Körper müßte außerdem wesentlich verschieden sein von der durch Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin-Bisulfit erhaltenen Verbindung (Woroshtzowscher Formulierung):



Nach obigen Versuchen scheint die Auffassung, wonach eine Anlagerung an die Azogruppe stattfindet, größere Berechtigung zu haben. Allerdings ist zweifelhaft, ob eine Entscheidung in diesen Fragen auf rein chemischem Wege möglich ist. Welcher Art sie aber sein mag, sie wird gleichzeitig entscheiden über das von Bucherer und Seyde²⁾ aufgestellte Carbazol-Reaktionsschema:

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1922, III, 504.

²⁾ Dies. Journ. [2] 75, 409 ff. (1908).



Jedenfalls ist die in diesem Schema liegende Möglichkeit, von einem Azokörper zum Carbazol zu kommen, durch obigen Versuch erwiesen worden. Das berechtigt dazu, auch im bisulfidischen Naphthol-Phenylhydrazin-Reaktionsgemisch intermediär die Bildung eines Azokörpers anzunehmen und dadurch eine brauchbare Erklärung dafür zu schaffen, warum bei der Kondensation von Naphtholen mit Phenylhydrazinen sich stets Körper bilden, die als Hydrazo-N-sulfonsäuren aufgefaßt werden müssen, während bei den analogen Umsetzungen mit primären Aminen keine Zwischenprodukte mit leicht abspaltbarer Sulfogruppe faßbar sind.

Der Versuch, das Benzolazo- β -naphthalin in derselben Weise wie die 1-Sulfonsäure mit Bisulfit in Carbazol überzuführen, gelang nicht. Wahrscheinlich liegt das an der völligen Unlöslichkeit dieser Azoverbindung. Auch eine Reduktion zur Hydrazoverbindung, wie bei Azobenzol¹⁾, war nicht bemerkbar. Es wurde lediglich, durch den Nachweis von

¹⁾ Dies. Journ. [2] 81, 32 (1910).

β -Naphthylamin und Anilin, eine im geringen Maße eingetretene reduktive Spaltung des Körpers festgestellt.

Experimenteller Teil

1-Kondensation von 2,8-Naphtholsulfonsäure mit p-Phenylendiamin und Bisulfit

15,5 g 2,8-Säure (78,5 Prozent.) wurden mit 5,5 g p-Phenylendiamin ($\frac{1}{20}$ Mol.) und 105 ccm Bisulfitlösung (32 Prozent.) am Rückfluß gekocht. Es trat zunächst unter schwacher Grünfärbung Lösung ein, nach einer Stunde begann Abscheidung eines hellgrünen Niederschlages, der heftiges Stoßen verursachte. Es wurde daher nach 3 Stunden die Reaktion unterbrochen, vom Ausgeschiedenen abfiltriert (13 g) und das Filtrat weitere 2 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren der Ausscheidung (weitere 2 g) wurde das wasserunlösliche Reaktionsprodukt wiederholt mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute 15 g = 90% der Theorie. In dem Filtrat des Reaktionsgemisches war durch Sauer-alkalisch-sauer-Kochen kein Schwefligsäureester mehr nachzuweisen, p-Phenylendiamin nur in Spuren.

Die p-Amino-phenyl- β -naphthylamin-8-sulfonsäure hatte sich als freie Säure abgeschieden. Sie war in frischem Zustande graugrün und wurde an der Luft grau. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit war sie aus Wasser nicht umzukristallisieren. Durch mehrmaliges Lösen in Soda, Entfärben mit Hydrosulfit und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure wurde das Produkt analysenrein gewonnen als graues amorphes Pulver.

0,188 g Subst.: 14,7 ccm N (21,5°, 762 mm).

$C_{16}H_{14}O_6N_2S$ (Mol. 314) Ber. N 8,92 Gef. N 8,86

Bemerkenswert ist die Schwerverbrennlichkeit dieser Substanz, wie auch der analog konstituierten unten beschriebenen. Bei der Stickstoffanalyse wurde daher neben Kupferoxyd noch Bleichromat verwendet. Die Säure ist diazotierbar, aber nicht kupplungsfähig. Um die Sulfogruppe abzuspalten, wurde die Säure mit verdünnten und konz. Mineralsäuren gekocht. 75 Prozent. Schwefelsäure war bei 6 stündiger Behandlung auf dem Wasserbade ohne Einfluß, ebenso bei 2—3 stündigem Er-

hitzen auf 150°. 10 Prozent. Salzsäure führte bei 12 stündigem Erhitzen zu einem Produkt, das nur noch teilweise soda-löslich war.

2. Kondensation von 2,8-Naphtholsulfonsäure mit Acetyl-p-phenylendiamin und Bisulfit

15,5 g 2,8-naphtholsulfonsaures Natrium (73,5 Prozent.) wurden mit $\frac{1}{10}$ Mol. = 7,5 g Acetyl-p-phenylendiamin und 105 ccm Bisulfitlösung (32 Prozent.) am Rückflußkühler gekocht. Es trat, mit hellbrauner Farbe, Lösung ein, bis nach $1\frac{1}{2}$ Stunden eine hellgrüne Abscheidung begann, die immer stärkeres Stoßen verursachte. Es wurde nach 4 Stunden vom Ausgeschiedenen abgesaugt (10 g), dann nach weiteren 2 Stunden (8 g), schließlich nach 4 Stunden (2 g). Der hellgelbgrüne wasserunlösliche Niederschlag, der in Soda und Ammoniak grün löslich war, wurde durch mehrmaliges Lösen in Soda und Fällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt, nachdem er vorher mit kochendem Wasser ausgewaschen war. An der Luft wird der Niederschlag bald grau. Nach der Analyse liegt vermutlich ein Gemisch von acetylierter und nichtacetylierter p-Aminophenyl- β -naphthylamin-8-sulfonsäure vor.

0,2129 g Subst.: 15,8 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{18}H_{16}O_4N_2S$ (Mol. 356) Ber. N 7,87 Gef. N 8,42

Um zu entscheiden, ob die Abspaltung der Acetylgruppe vor oder nach der Kondensation eintritt, wurde Acet-p-phenylendiamin mit Bisulfit einige Stunden gekocht. Der Rückstand des Ätherauszuges aus der gerade neutralen Flüssigkeit erwies sich nach seinem Schmelzpunkt (Mischprobe) als reines Acetyl-p-phenylendiamin. Ferner ließ sich auch in der Mutterlauge des Reaktionsgemisches aus 2,8-Naphtholsulfonsäure und Acetphenylendiamin etwas Acet-p-phenylendiamin nachweisen (Schmelzpunkt), hingegen kein Phenylendiamin. Man muß daher annehmen, daß sich erst nach der Kondensation die Acetylgruppe teilweise abspaltet. Die in der 8-Stellung befindliche Sulfogruppe war in dem vorliegenden Gemisch der beiden Sulfonsäuren durch Erhitzen mit Säuren ebensowenig abspaltbar wie bei dem vorigen Versuch.

Die Substanz ist unter den üblichen Bedingungen nicht kupplungsfähig, wenig diazotierbar.

3. Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit p-Phenyldiamin und Bisulfit

13,5 g 2,1-naphtholsulfonsaures Natrium (90 Prozent) wurden mit 5,4 g p-Phenyldiamin ($\frac{1}{20}$ Mol.) und 100 ccm Bisulfitlösung (82 Prozent) am Rückflußkühler gekocht. Es entsteht eine dunkle, grünliche Lösung. Nach 1 Stunde begann Krystallabscheidung (grau), nach 4 Stunden wurde der Versuch wegen starken Stoßens des Reaktionsgemisches unterbrochen. Beim Abkühlen verstärkte sich die Abscheidung noch. Es wurden 8 g abgesaugt. Dann wurde noch 6 Stunden weitergekocht (6 g). Je nach dem das Reaktionsgemisch längere oder kürzere Zeit stand, war mehr oder weniger gute Krystallbildung zu beobachten. Die graugrüne p-Aminophenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure färbt sich an der Luft grau. Sie ist in Wasser sehr wenig löslich, in Soda graugrün, daraus durch Kochsalz aussalzbar. Zur Reinigung wurde gut mit Wasser ausgewaschen, dann in wenig Soda gelöst, auf ein großes Volumen (mindestens $1\frac{1}{2}$ Liter) mit Wasser verdünnt und kalt vorsichtig mit Essigsäure gefällt. Auf diese Weise ließ der Körper sich in Form farbloser feiner Krystallnadeln gewinnen:

0,1904 g Subst.: 14 ccm N (11° , 770 mm). — 0,1698 g Subst.: 0,1248 g BaSO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (Mol. 314)	Ber. N 8,92	S 10,19
	Gef. „ 8,84	„ 10,09

Ausbeute: 14 g = 83,3 % der Theorie. Danach sind nicht umgesetzt etwa 2 g 2,1-Säure = etwa 1,2 g β -Naphthol. Bei der Aufarbeitung der Mutterlauge, in der übrigens kein Schwefigsäureester mehr nachzuweisen war, wurden durch Erhitzen mit Säure 0,6 g β -Naphthol gewonnen. Wurde die p-Aminophenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure mit etwa 7 Prozent Salzsäure gekocht, so trat in wenigen Minuten Abspaltung der in 1-Stellung befindlichen Sulfogruppe ein. Die Säure kuppelt nicht mit diazotiertem p-Nitranilin. Sie ist diazotierbar, liefert aber mit R-Salz keinen reinen Farbstoff.

Einwirkung von Formaldehyd
auf die p-Amino-phenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure

Um die für die Azokupplung hinderliche freie Aminogruppe zu verschließen, wurde die wäßrige Suspension der

p-Aminophenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure in der Hitze mit Formaldehyd behandelt. Es trat sofort Reaktion ein unter Bildung eines grau violetten Niederschlages, der in Ammoniak und Alkali unlöslich, in heißer Salzsäure ebenso wie in kalter konz. Schwefelsäure gelb löslich war. Im Filtrat konnte Schwefelsäure nachgewiesen werden. Über die vermutliche Konstitution des Körpers vgl. theor. Teil.

4. Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit Acet-p-phenylendiamin und Bisulfit

13,6 g 2,1-naphtholsulfonsaures Natrium (90 Prozent) = $\frac{1}{20}$ Mol. wurden mit wenig Wasser und 100 ccm Bisulfitlösung (82 Prozent) auf dem Wasserbade bis zur völligen (rötlichen) Lösung erwärmt. Nach Zugabe von 7,5 g Acetyl-p-phenylendiamin wurde 6 Stunden am Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde zunächst klar mit brauner Farbe, bis nach Verlauf zweier Stunden sich ein Niederschlag abzuscheiden begann. Nach 6 Stunden wurde unterbrochen und erkalten gelassen. Die geringe Abscheidung hatte sich am Boden des Gefäßes als halbstarre ölige grünliche Masse zusammengeballt, von der die überstehende Flüssigkeit abgegossen werden konnte. Aus ihr wurde durch Aussalzen mit Kochsalz noch eine gewisse Menge eines Kondensationsproduktes gewonnen, das sich mit der öligen Abscheidung als identisch erwies. Das Bisulfit- und Kochsalzhaltige Filtrat wurde weitere 4 Stunden gekocht, ohne daß die Bildung neuer Mengen des Kondensationsproduktes zu beobachten war. Beim Sauer-alkalisch-sauer-Kochen einer Probe war nur ganz geringe SO_2 -Esterbildung nachzuweisen, trotzdem sich noch viel unveränderte 2,1-Naphtholsulfonsäure neben p-Aminoacetanilid feststellen ließ. Die oben erwähnte ölige Masse, die bei längerem Stehen erstarrte, wurde mit dem durch Aussalzen gewonnenen Niederschlag vereinigt und in Wasser gelöst. Durch mehrfach wiederholtes Lösen und Aussalzen wurde der Körper gereinigt, d. h. dieser Prozeß wurde so lange durchgeführt, bis keine Beimengung von 2,1-naphtholsulfonsaurem Natrium mehr nachgewiesen werden konnte.

Der Nachweis von 2,1-Säure ist sehr empfindlich, wie durch folgende Kontrolle festgestellt wurde: Es wurde 1 Teil dieser Säure mit 20 Teilen der obigen gereinigten Acetamino-

phenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure, in der also keine 2,1-Säure nachgewiesen werden konnte, in Wasser gelöst und mit Soda versetzt. Nach Zugabe von diazotiertem p-Nitranilin färbte sich die Lösung schwach gelbgrün. Betupfte man eine Aufgußprobe auf Papier mit verdünnter Salzsäure, so war zunächst intensive Pararotbildung¹⁾ zu beobachten, die allmählich jedoch einer Violettfärbung Platz machte, die vom äußeren Ring nach innen fortschritt. Bei dem parallelen Versuch ohne 2,1-Naphtholsulfonsäure war keine Pararotbildung, sondern lediglich die Violettfärbung zu beobachten. Auf eine Analyse des Körpers wurde verzichtet, da er sich in seinen Eigenschaften mit dem unten beschriebenen Produkt aus p-Aminophenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure und Essigsäureanhydrid als vollkommen identisch erwies.

5. Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit p-Aminosalicylsäure (COOH:OH:NH₂ = 1:2:5) und Bisulfit

Der Ansatz aus 13,6 g 2,1-naphtholsulfonsäurem Natrium 90 Prozent.) = $\frac{1}{30}$ Mol., 100 ccm Bisulfitlösung (32 Prozent.) und etwas Wasser wurde auf dem Wasserbad in Lösung gebracht. Nach Zugabe von 8 g p-Aminosalicylsäure wurde 10 Stunden am Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten die fast klare Lösung mit Kochsalz ausgesalzen (13 g Rohausbeute). Das Filtrat, in dem noch ziemlich viel 2,1-Naphtholsulfonsäure nachzuweisen war, wurde noch 8 Stunden gekocht, ohne daß sich eine weitere nennenswerte Bildung von Kondensationsprodukt feststellen ließ. Das obige, als Natriumsalz abgeschiedene Reaktionsprodukt war noch stark mit 2,1-Säure verunreinigt. Infolge der leichten Aussalzbarkeit des p-Aminosalicylsäurederivates war seine Reinigung nicht schwierig. Auf möglicherweise vorhandene p-Aminosalicylsäure wurde durch Diazotierung und nachherige Kupplung mit R-Salz geprüft.

Die Analyse des reinen Produktes stimmt auf das Dinatriumsalz:

0,1841 g Subst.: 5,2 ccm N (10°, 766 mm). — 0,1668 g Subst.: 0,0944 g BaSO₄.

C ₁₇ H ₁₁ O ₆ NSNa ₂	Ber. N 3,47	S 7,94
	Gef. „ 3,39	„ 7,77

¹⁾ Vgl. Bucherer u. Möhlau, dies. Journ. [2] 131, 247 ff. (1931).

Die in glänzenden farblosen Tafelchen kristallisierende Substanz kuppelt nicht mit diazotiertem p-Nitranilin.

6. Acetyl-p-aminophenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure

15 g gereinigte p-Amino-phenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure wurden in 800 ccm Wasser mit Soda gerade gelöst, dann wurde noch so viel Soda zugegeben, daß nach vorsichtiger Zugabe von etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid das Reaktionsgemisch stets alkalische Reaktion zeigte. Die Umsetzung ist bei Erwärmen auf etwa 60° innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunde beendet. Das Ende der Acetylierung wurde daran erkannt, daß eine Probe des Reaktionsgemisches sich nicht mehr diazotieren und mit R-Salz kuppeln ließ. Nach dem Erkalten, wobei sich ein grünlicher Niederschlag abzuschleiden begann, wurde vollends ausgesalzen. Das grünliche Natriumsalz der Acetyl-p-Aminophenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure ist in Wasser leicht löslich, kann aber durch fraktioniertes Aussalzen von etwa anhaftendem, noch leichter löslichem Natriumsalz des Ausgangsproduktes befreit werden. Die analysierte Substanz enthält anscheinend noch etwas Kochsalz.

0,1762 g Subst.: 10 ccm N (15°, 753 mm). — 0,1879 g Subst.: 0,1058 g BaSO₄.

C ₁₆ H ₁₆ O ₄ N ₂ SNa (Mol. 378)	Ber. N 7,41	S 8,47
	Gef. „ 6,6	„ 7,73

Jedoch stimmt das Verhältnis N:S (ber. = 2:1, gef. = 2:1,03).

Der Körper kuppelt sehr energisch mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zu einem schwer löslichen violetten Farbstoff.

Auf demselben Wege und in ebenso glatter Weise wie die Acetylierung wurde die Benzoylierung der p-Aminophenyl- β -Naphthylamin-1-sulfonsäure bewirkt. Das erhaltene Na-Salz ist etwas schwerer in Wasser löslich; mit diazot. p-Nitranilin liefert es einen im Farbton ganz ähnlichen Farbstoff. Der Versuch wurde nur qualitativ durchgeführt.

7. p-Toluolsulfonyl-p-aminophenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure

Der Verschuß der p-Aminophenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure mit p-Toluolsulfochlorid erfolgte in derselben Weise wie die Acetylierung, nur daß nach Beendigung der Reaktion

noch so lange gekocht wurde, bis das überschüssige Sulfochlorid zerstört war, was ja leicht am Geruch festzustellen ist. Nach dem Erkalten fiel das Reaktionsprodukt in bläulichen schuppenförmigen Krystallen aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zugabe von Carboraffin wurde das Na-Salz in farblosen glänzenden balkenförmigen Krystallen gewonnen.

0,1021 g Subst.: 9,8 ccm N (16°, 762 mm). — 0,1870 g Subst.: 0,1768 g BaSO₄.

C ₁₃ H ₁₀ O ₂ N ₂ S ₂ Na (Mol. 490)	Ber. N 5,72	S 13,06
	Gef. „ 5,93	„ 12,99

Durch kalte konz. Schwefelsäure wurde der Toluolsulfonylrest, im Gegensatz zu dem Verhalten der meisten anderen mit Toluolsulfochlorid verschlossenen Amine, nicht abgespalten. Wenigstens konnte dies hier, wenn überhaupt, nur in geringem Maße eingetreten sein, wie die unveränderte Kupplungsfähigkeit des Körpers nach der Schwefelsäurebehandlung zeigte.

Farbstoffe aus Acyl-p-Aminophenyl-β-naphthylamin-1-sulfonsäure und diazotierter Sulfanilsäure

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß die Kupplung in bicarbonatischer Lösung sehr langsam eintrat, beim Toluolsulfonylderivat überhaupt nicht, in acetatischem Medium etwas schneller und sehr glatt in acetatisch-essigsäurem bzw. in schwach mineralisäurem Medium für die Toluolsulfonylverbindung. Umgekehrt zeigte sich, daß bei Überschuß an Diazokomponente die Zerstörung des gebildeten Farbstoffs am leichtesten in saurer, dann in acetatischer, am spätesten in bicarbonatischer Lösung eintrat. Der Hauptwert bei der Farbstoffdarstellung ist darauf zu legen, daß die angewandten Acylaminophenyl-β-naphthylaminsulfonsäuren in reiner Form vorliegen, und nicht etwa vermischt mit den entsprechenden nicht acylierten Verbindungen. Da die letzteren nicht normal kuppeln, so führt dies bei Zugabe von diazotierter Sulfanilsäure zu Nebenreaktionen, die eine spätere Reinigung des Hauptproduktes fast unmöglich machen. Die Farbstoffkupplung verläuft unter geeigneten Bedingungen in allen Fällen quantitativ. Der Farbstoff aus Benzoyl-p-Aminophenyl-β-Naphthylamin-1-sulfon-

säure wurde nicht in reiner Form dargestellt. Doch zeigte sich in vergleichenden Versuchen, daß er hinsichtlich der Bildungsweise und seiner Hauptmerkmale mit dem Acetyl- und Toluolsulfonylfarbstoff übereinstimmte.

8. Sulfanilsäure-diazo-acetyl-p-aminophenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure

Das Natriumsalz der Acetyl-p-aminophenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure wurde in Wasser unter Zugabe von etwas Acetat klar gelöst und mit Essigsäure bis zur lackmussauren Reaktion versetzt. Darauf wurde unter beständigem Rühren der Hauptteil der berechneten Menge getrockneter Diazo-sulfanilsäure zugegeben. Es trat sofort unter intensiver Rotfärbung Farbstoffbildung ein. Der Farbstoff blieb dabei größtenteils gelöst. In kleinen Anteilen wurden schließlich die noch erforderlichen Mengen diazotierter Sulfanilsäure zugegeben. Beim Aussalzen fiel der Farbstoff als dunkelroter amorpher, etwas klebriger Niederschlag aus. Im Filtrat konnten reichliche Mengen Schwefelsäure nachgewiesen werden. Nach zweimaligem Lösen in dünner Soda und Fällen mit gesättigter Kochsalzlösung in der Kälte war der Körper analysenrein.

0,1318 g Subst.: 12,5 ccm N (12°, 759 mm). — 0,1673 g Subst.: 0,0780 g BaSO₄.

C ₂₁ H ₂₀ O ₄ N ₂ SNa (Mol. 482)	Ber. N 11,62	S 6,64
	Gef. „ 11,23	„ 6,4

N : S ber. = 4 : 1, gef. = 4,01 : 1 (vgl. die Analyse auf S. 254)

Das Na-Salz liegt nach dem Trocknen als fast schwarze glänzende Masse mit muschligem Bruch vor, die sich im Mörser pulvern läßt. Es ist wie die freie Farbstoffsäure leicht wasserlöslich, mit klarer blautichig roter Farbe. Der Aufguß auf Papier zeigt mit starken Mineralsäuren geringen Farbumschlag nach blauviolett, mit Alkali keine Veränderung. Konzentrierte Schwefelsäure löst rotviolett. Hydrosulfit in schwach alkalischer Lösung wirkte in der Kälte nicht ein, beim Kochen wurde der Körper zerstört unter Bildung eines unlöslichen gelblichen Reduktionsproduktes. Beim Erwärmen mit Bisulfit trat unter Braungelbfärbung allmählich Lösung ein. Durch Zugabe von Alkali oder kurzes Kochen mit verdünnten Säuren war der

Farbstoff regenerierbar; bei längerer Einwirkung von Bisulfit in der Hitze wurde er dagegen tiefergreifend verändert. Es fiel dann beim Ansäuern des Reaktionsgemisches ein in Ammoniak rostbraun löslicher Körper aus, der mit Hydrosulfit verküpfbar war. Im Filtrat war Sulfanilsäure nachzuweisen, aber kein Ammoniak. Der ausgeschiedene Körper hatte Ähnlichkeit mit dem unten beschriebenen Kondensationsprodukt aus Orange II und Acet-p-phenylendiamin. (Über das Verhalten des Farbstoffs gegen Säuren und Alkalien vgl. unten.)

9. Sulfanilsäure-diazo-toluolsulfonyl-p-aminophenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure

Die Kupplung der Toluolsulfonyl-p-aminophenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure mit diazotierter Sulfanilsäure vollzog sich in ähnlicher Weise wie bei dem entsprechenden Acetylderivat (vgl. oben); nur wurde, statt Essigsäure, bis zur ausgesprochen kongosauren Reaktion Salzsäure zugegeben. Ferner erwies es sich bei der geringen Löslichkeit der Azokomponente als zweckmäßig, die Temperatur des Reaktionsgemisches auf ungefähr 40° zu halten und entsprechende Anteile der Azo- und Diazokomponente nacheinander einzutragen. Große Sorgfalt ist zum Schluß wieder auf die Vermeidung eines Überschusses an diazotierter Sulfanilsäure zu verwenden. Bei Anwendung von 20 g obiger Sulfonsäure war die Kupplung in 1½ Stunden beendet. Beim Erkalten schied sich der Farbstoff vollkommen aus. Er wurde noch zweimal aus dünner Sodalösung bei 40° mit Kochsalzlösung gefällt und lag dann analysenrein als lebhaft blautichig rotes Pulver vor.

0,1981 g Subst.: 15 ccm N (12°, 770 mm). — 0,1784 g Subst.: 0,1784 g BaSO₄.

C ₂₀ H ₂₂ O ₆ N ₄ Na (Mol. 594)	Ber. N 9,48	S 10,77
	Gef. „ 9,3	„ 10,6

Na-Salz und freie Farbstoffsäure lösen sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, scheiden sich aber beim Abkühlen nicht von selbst aus. Die Lösungsfarbe (auch in konz. Schwefelsäure) und der Säureumschlag sind vollkommen die gleichen wie bei dem Acetylfarbstoff. Bei der Behandlung mit Hydrosulfit zeigte sich insofern ein Unterschied, als in der Hitze zwar auch ein gelbes Reduktionsprodukt entstand, das

aber löslich war und sich beim Stehen an der Luft wieder braunviolett färbte. Gegenüber Bisulfit verhielt sich der Farbstoff wie das Acetylderivat; nur daß das in der Hitze gewonnene Reaktionsprodukt sich in Ammoniak braunviolett löste. (Über die Einwirkung von Säuren und Alkalien vgl. unten.)

10. Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit

Diese Kondensation ist bereits von Bucherer und Sonnenburg (s. o.) untersucht worden und führte zur Bildung von Pheno-2,1-Naphthocarbazol neben Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure.

Es wurden nach der Vorschrift von Bucherer und Sonnenburg 28 g 2,1-naphtholsulfonsaures Natrium (90 proz.) = $\frac{1}{10}$ Mol. mit 11 g Phenylhydrazin und 200 g Bisulfitlösung (32 prozent.) am Rückflußkühler 7 Stunden gekocht. Beim Erkalten schied sich ein größtenteils kristallinischer Niederschlag ab, von dem abfiltriert wurde. In dem Filtrat war 2,1-Naphtholsulfonsäure und Phenylhydrazin-N-sulfonsäure nachzuweisen. Der Niederschlag wurde, nach dem Auswaschen mit Kochsalzlösung, mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein dunkel gefärbter Rückstand, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol einen farblosen Körper vom Schmp. 134° lieferte. Es lag also Pheno-2,1-naphthocarbazol vor; Ausbeute 3 g.

Der in Äther unlösliche Teil, der, in Wasser gelöst, eine intensive veilchenblaue Fluorescenz aufwies, wurde dreimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die glänzend schimmernden Krystallblättchen sind frei von Phenylhydrazin-N-sulfonsäure und werden selbst aus sehr verdünnter Lösung durch wenig Natronlauge ausgefällt. Die Analyse stimmte auf die Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure:

0,1097 g Subst.: 4,2 ccm N (19°, 752 mm). — 0,1608 g Subst.: 0,12 g BaSO₄.

C ₁₀ H ₁₀ O ₃ NSNa (Mol. 319)	Ber. N 4,89	S 10,03
	Gef. „ 4,33	„ 10,28
N : S ber. = 1 : 1	gef. = 0,96 : 1	

Ausbeute 8 g = etwa 33% der Theorie.

Bucherer und Sonnenburg¹⁾ isolierten die beiden Carbazole erst nach der alkalischen Behandlung und nahmen, entsprechend ihren bisherigen Erfahrungen, auch im vorliegenden Falle als primäre Kondensationsprodukte Carbazol-N-sulfonsäuren an. Diese Annahme wird jedoch durch die hier beschriebene Abscheidung in der ursprünglichen Form und ihre Reindarstellung hinfällig.

Bei der alkalischen Aufarbeitung des Filtrats vom Hauptprodukt erwies sich die Konzentration des angewandten Alkalis als wesentlich. Macht man das Filtrat gerade alkalisch, so fällt ein geringer weißer Niederschlag aus, der sich auch in der Kochhitze nicht verändert und bei weiterer Zugabe von Alkali wieder verschwindet. Es wurde in ihm neben der 2,1-Naphthol-sulfonsäure die bekannte Phenylhydrazin-N-sulfonsäure festgestellt. Ein ganz anderes Verhalten zeigt der Niederschlag, den man erhält, wenn man mit der Zugabe von starkem Alkali fortfährt, bis die Lösung etwa 10 prozentig an Natronlauge ist. Dann fällt in der Kälte ein dichter weißer Niederschlag, der sich beim Erwärmen auf ungefähr 80° intensiv goldgelb färbt. Gleichzeitig bildet sich in geringen Mengen ein rötliches Öl, das beim Erkalten fest wird. Die Ausscheidung wurde abfiltriert und bis zur neutralen Reaktion mit Kochsalzlösung gewaschen. Aus dem Filtrat war durch weitere Zugabe von Natronlauge nichts mehr zu fällen. Das gelbe, etwas zähe Produkt wurde getrocknet und mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein rötliches Öl, das an der Luft in groben, roten, etwas klebrigen Krystallnadeln erstarrte. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus 70 prozent. Alkohol zeigte der in lebhaft rötlichgelben Nadelchen krystallisierende Körper den konstanten Schmp. 84°. Die Analyse läßt auf Benzolazo- β -naphthalin schließen:

0,1141 g Subst.: 11,6 ccm N (12°, 760 mm).

$C_{16}H_{13}N_2$ (Mol. 232) Ber. N 12,07 Gef. N 12,01

Konz. Schwefelsäure löst mit rotgelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Hellgelb übergeht. Beim Kochen mit etwa 15 prozent. Bisulfidlösung wurde der ungelöste Körper

¹⁾ A. a. O.

kaum angegriffen. Es wurde im Reaktionsprodukt neben Spuren von Anilin eine geringe Menge β -Naphthylamin festgestellt, kenntlich an seinem R-Salzfarbstoff. Dieser Befund spricht dafür, daß Benzolazo- β -naphthalin vorliegt.

Der in Äther unlösliche Rückstand (vgl. o.) wurde nach dem Lösen in Wasser und Ausfällen mit Kochsalz mehrere Male aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei jedesmal mit Äther nachgewaschen wurde. Der schon in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche gelbrote Körper wurde dabei in glänzenden stäbchenförmigen Krystallen erhalten und als das Na-Salz der Benzolazo- β -naphthalin-1-sulfonsäure erkannt.

0,1496 g Subst.: 10,7 ccm N (14°, 760 mm). — 0,1867 g Subst.: 0,1286 g BaSO₄.

C ₁₀ H ₇ O ₃ N ₃ Na (Mol. 384)	Ber. N 8,80	S 9,58
	Gef. „ 8,87	„ 9,46

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 6 g = etwa 17% der Theorie. Konz. Schwefelsäure löst mit rotgelber Farbe, die bei Verdünnung mit Wasser in Gelb übergeht. Auf Papier gegossen zeigt die wäßrige Lösung eine grünlichgelbe Farbe, die mit Salzsäure nach Rötlichbraun umschlägt. Bei der Reduktion mit Hydrosulfit in alkalischer Lösung trat sofort Entfärbung ein. Als Reduktionsprodukte wurden Anilin und β -Naphthylamin-1-sulfonsäure durch ihre R-Salzfarbstoffe nachgewiesen.

Zusammenfassend ist über die Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin in Bisulfitlösung zu sagen, daß kürzere Reaktionsdauer die Ausbeute an Azo-produkten, längere die an Carbazolen steigert. Doch wächst letztere nicht in dem Maße, daß nicht auch nach 25 stündiger Reaktionsdauer noch Azokörper nachzuweisen wären. Andererseits erhöht die Unterbrechung der Reaktion schon nach 4 Stunden die Ausbeute an Benzolazonaphthalinen nicht über 30%. Soweit Carbazole gebildet wurden, schieden sie sich so gut wie quantitativ aus der Reaktionslösung aus.

11. Einwirkung von Bisulfit auf benzolazo- β -naphthalin-1-sulfonsaures Natrium

4 g benzolazo- β -naphthalin-1-sulfonsaures Natrium wurden in 25 ccm Wasser gelöst und mit 25 ccm Bisulfitlösung

(82 Prozent.) versetzt. Es trat, zumal in der Hitze, Hellerfärbung zu einem fahlen Gelb ein. Doch konnte, selbst nach mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler, durch Zugabe von Alkali immer noch unveränderte Benzolazo- β -naphthalin-1-sulfonsäure festgestellt werden. Nach 10 stündigem Kochen wurde erkalten gelassen, wobei die Krystallabscheidung sich verstärkte. Es wurde abfiltriert und der graugrüne Rückstand mit Kochsalzlösung gewaschen. Seine weitere Reinigung geschah in derselben Weise wie bei dem obigen Kondensationsprodukt aus 2,1-Naphtholsulfonsäure und Phenylhydrazin und führte zu demselben Ergebnis. Es konnte das Pheno-2,1-naphthocarbazol durch den Schmelzpunkt und die Liebermannsche Carbazolreaktion, die Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure durch ihre Eigenschaften und die S-Analyse einwandfrei identifiziert werden. In dem Filtrat vom Reaktionsprodukt wurde mit Alkali reichliche Ammoniakentwicklung festgestellt. Benzolazonaphthalinsulfonsäure war nicht mehr nachzuweisen.

12. Darstellung des Farbstoffes aus Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure und diazotierter Sulfanilsäure

Die Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure besitzt ein ziemlich geringes Kupplungsvermögen. Mit diazotiertem p-Nitranilin setzt sie sich leichter um als mit diazotierter Sulfanilsäure. Ihre geringe Löslichkeit in kaltem Wasser verlangsamt die Reaktion bedeutend. Auf Grund von Vorversuchen wurde gefunden, daß in bicarbonatischem oder acetatischem Medium (bei Anwendung trockner, d. h. säurefreier Diazosulfanilsäure) keine normale Kupplung eintritt, wohl aber bei acetatich-essigsaurer oder noch besser bei mineralaurer Reaktion. Schließlich wurde wie folgt verfahren:

5 g pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsaures Natrium wurden mit etwas Natriumacetat in Wasser heiß gelöst und nach dem Abkühlen bis zu ausgesprochen kongosaurer Reaktion mit Salzsäure versetzt. Natürlich trat dabei wieder eine teilweise Ausfällung ein. Darauf wurde die berechnete Menge vorsichtig getrocknete Diazosulfanilsäure zugegeben und unter ständigem Rühren (Rührwerk) bis 60° erwärmt. Nach einer halben Stunde war die Kupplung so gut wie quantitativ er-

folgt. Beim Erkalten schied sich der gebildete Farbstoff, der schon in der Wärme teilweise ausfiel, vollkommen ab. Er wurde abfiltriert; in dem Filtrat konnten reichliche Mengen Schwefelsäure nachgewiesen werden. Die freie Farbstoffsäure, die in braunroten Krystallen mit starkem Oberflächenglanz erhalten wurde, ist in Wasser sehr schwer und selbst in Soda nicht leicht löslich. Ihr ziegelrotes Natriumsalz wurde mehrmals aus Wasser unter Zusatz von etwas Kochsalz umkrystallisiert und analysiert:

0,1981 g Subst.: 15 ccm N (12°, 765 mm). — 0,1588 g Subst.:
0,0815 g BaSO₄.

C ₁₁ H ₁₄ O ₂ N ₂ SNa (Mol. 423)	Ber. N	9,98	S	7,57
	Gef. „	9,24	„	7,05
N : S ber. = 3 : 1		gef. = 3 : 1		

Der Farbstoff gibt eine orangerote ammoniakalische Lösung und einen fast rein blauen Umschlag mit Mineralsäure. In konz. Schwefelsäure ist er blaviolett löslich. Er nimmt beim Kochen mit verdünnten Säuren (über Braunrot) fast dieselbe Farbe an, indes ohne nennenswert in Lösung zu gehen. Kochen mit Alkali, selbst Soda, verändert den Körper offenbar hinsichtlich Farbumschlag und Löslichkeit; doch sind eingehendere Versuche darüber noch nicht angestellt worden. Durch Reduktion mit Hydrosulfit in alkalischer Lösung wurde ein unlöslicher gelber Körper erhalten, der, abgesaugt, beim Trocknen an der Luft zum Verharzen neigte. Der Farbstoff war mit Bisulfit allein, selbst bei langem Kochen, nicht in Lösung zu bringen. Erst nach geringem Zusatz von Pyridin wurde das erreicht und darauf längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung blieb gelbrot gefärbt, der Aufguß auf Papier war gelb und wurde durch Natronlauge nach Orangerot verändert, durch Säure nach Grauschwarz. Gab man zu der bisulfitischen Lösung schnell einen großen Überschuß an Säure unter gleichzeitigem Kochen, so fiel ein brauner Niederschlag, der zum großen Teil unverändertes Ausgangsmaterial darstellte, zum kleineren aber einen ammoniakunlöslichen Körper. Dieser war in verdünntem Ätzalkali braun löslich, gab mit Salzsäure einen gelben Farbumschlag und zeigte alle Eigenschaften des Naphthochinoncarbazols (vgl. Gelb 4 und Salzsäure).

13. Kondensation von Orange II mit p-Phenylendiamin und Bisulfit

35 g Orange II wurden mit 250 ccm 33prozent. Bisulfitlösung auf dem Dampfbad bis zur Lösung erwärmt. Nach Zugabe von 11 g p-Phenylendiamin wurde 4 Stunden am Rückflußkühler oder ungefähr 10 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. In beiden Fällen war nach den angegebenen Zeiten das Reaktionsgemisch von gleicher Art, nämlich eine fast klare graugrüne Lösung. Es wurde darauf kalt mit Alkali übersättigt, wobei tiefbraune Färbung eintrat. Nach 12stündigem Stehen wurde angesäuert, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Im Filtrat wurden Ammoniak und Sulfanilsäure nachgewiesen. Der Niederschlag bildet ein in Wasser unlösliches blaues Pulver, das in Ammoniak mit blauvioletter Farbe löslich ist und geringen Säureumschlag nach Blau zeigt. Die Lösungsfarbe in Ätzalkali ist je nach der Konzentration des Alkalis blauviolett bis schmutzig braunviolett. Beim Kochen entweicht Ammoniak. In alkalischer Hydrosulfitlösung wird der Körper augenblicklich reduziert, an der Luft kehrt seine Farbe ebenso schnell zurück. In konz. Schwefelsäure löst er sich grün, auf Zusatz von Wasser tritt Violettfärbung ein.

Durch Kochen mit Salzsäure oder Bisulfit wurde keine Veränderung hervorgerufen; der Körper wurde mehrmals aus dünner Sodalösung ausgesalzen und dann der Analyse unterworfen:

0,1970 g Subst.: 10,8 ccm N (21°, 759 mm). — 0,1992 g Subst.: 0,1616 BaSO₄.

Gef. N 6,2 S 11,14

N : S ≈ 1,27 : 1 bzw. = 5,08 : 4

Bei der Kondensation von Orange II mit Acet-p-phenylendiamin wurde ein ganz analoger Körper erhalten. Er unterschied sich von dem obigen lediglich durch seine braune Lösungsfarbe in Soda, die mit Salzsäure etwas nach Rot umschlug.

14. Versuche zur Verseifung der Acyl-p-aminophenyl-β-naphthylamin-1-azofarbstoffe

Um die weiter oben beschriebenen acylierten Azofarbstoffe (Formeln vgl. S. 256 u. 257) zu entacylieren, wurden Ver-

seifungsversuche mit Alkali und Säure gemacht. Wegen der leichten Aussalbarkeit der Farbstoffe wurde 3—4 Prozent. Natronlauge verwendet, in der sie gerade löslich waren. Bei längerem Stehen in der Kälte oder Erwärmen bis 40° trat keine sichtbare Veränderung ein. Bei Siedetemperatur verwandelte sich der eine Teil des Acetylfarbstoffes in ein Azin, das sich mit dem unten beschriebenen, durch Säurewirkung entstandenen identisch erwies, der andere Teil zeigte noch alle Eigenschaften des Ausgangskörpers. Bei längerem alkalischen Kochen des Toluolsulfonylfarbstoffes war im Reaktionsgemisch etwas Sulfanilsäure nachzuweisen, die auf eine teilweise Zerstörung des Farbstoffes hinwies. Azinbildung wurde nicht beobachtet.

Bei der Einwirkung von Säuren verschiedener Konzentration und bei Temperaturen von 50—100° wurde, abgesehen von der oben erwähnten teilweisen Azinbildung, eine Veränderung des Farbtones nicht bemerkt. Da sich, wie unten gezeigt wird, herausstellte, daß sich Azin auch bildete — oder meist sogar leichter bildete —, solange der Acylrest noch im Molekül ist, haben wir von der Gewinnung der p-Amino- β -naphthylaminazofarbstoffe auf diesem Wege Abstand genommen.

15. Gewinnung von 2-Aminopheno- α,β -Naphthazin aus dem Acetyl- und dem p-Toluolsulfonyl-p-Aminophenyl- β -Naphthylaminazofarbstoff

Die beiden Acylfarbstoffe zeigten gegenüber Säuren insofern verschiedenes Verhalten, als der Acetylfarbstoff viel energischer zur Azinbildung neigte, als das Toluolsulfonylderivat. Durch kalte konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure wurde der Acetylfarbstoff innerhalb eines Tages vollkommen in Azin verwandelt, der p-Toluolsulfonylfarbstoff nur zu einem ganz kleinen Betrage. 80 Prozent. Schwefelsäure wirkte in beiden Fällen stärker: Bei dem Acetylprodukt war binnen 4 Stunden quantitative Umsetzung zu Azin zu beobachten, bei dem anderen erst nach einem Tage. Somit empfahl sich die 80 Prozent. Schwefelsäure von selbst zur Azindarstellung, zumal sich die Farbstoffe in ihr glatt lösten, ohne daß eine Sulfonierung zu befürchten war, wie sie beim Arbeiten mit konz. Schwefel-

säure teilweise eintritt. Die Farbstoffe führten zu demselben Azin, wovon wir uns neben den allgemeinen Eigenschaften durch Schmelzpunktsbestimmung überzeugen konnten (eine Mischprobe gab keine Depression).

Zu den weiteren Versuchen wurde der Acetylfarbstoff benutzt. Erfolgte die Azinbildung in der Kälte, so entstand ein Mischprodukt aus acetyliertem und freiem Aminoazin. Für diese Annahme sprachen der bei der Analyse erhaltene Stickstoffwert und der Umstand, daß der Körper durch Kochen mit verdünnten Säuren in ein Azin überzuführen war, das mit dem unten erhaltenen den gleichen Schmp. 302° zeigte.

Zur Darstellung des Aminoazins verfährt man daher so, daß man den trocknen Acetylfarbstoff in etwa der 30fachen Menge 80prozent. Schwefelsäure warm löst und die Temperatur 2—3 Stunden auf 70° hält. Die Reaktion zeigt sich bald durch den Farbumschlag der erst rotvioletten Lösung nach Gelbgrün an. Nach 3 Stunden läßt man erkalten und gießt das Umlagerungsprodukt in das 3—4fache Volumen Wasser. Dabei tritt eine intensive rotviolette Färbung auf unter gleichzeitiger geringer Abscheidung eines ebenso gefärbten Niederschlages. Wird nun mit Ammoniak übersättigt, so fällt das Aminoazin aus der schwach hellgelben Lösung in bräunlichen Flocken aus. Nach kurzem Aufkochen wird heiß filtriert und der Rückstand getrocknet. Im Filtrat läßt sich Sulfanilsäure nachweisen. Das Azin ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, außer Pyridin und Aceton, sehr schwer löslich. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol erhält man es in regelmäßigen, rechteckigen, mattgoldenen glänzenden Krystallen vom Schmp. 302°. Die Analyse stimmte auf ein Aminophenonaphthazin. (Über die Stellung der Aminogruppe siehe theoretischen Teil.)

0,1922 g Subst.: 18,9 ccm N (11,5°, 766 mm).

$C_{16}H_{11}N_3$ (Mol. 245) Ber. N 17,14 Gef. N 17,08

In seinen Eigenschaften ist der Körper dem 3-Aminopheno- α,β -Naphthazin von Witt¹⁾ sehr ähnlich. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit trüb-braun-violetter Farbe, Wasserzusatz führt über Grün, Grüngelb, Rotgelb zu Rot-

¹⁾ Ber. 88, 1812 (1905).

violett. Konzentrierte Salzsäure löst gelb, beim Verdünnen tritt Umschlag nach Rotviolett ein. In Benzol, Äther und Alkohol löst sich das Azin schwer mit gelber Farbe und schwachgelber Fluoreszenz, in Aceton gelbbraun, in Eisessig rotviolett. In Essigsäureanhydrid löst sich das Azin beim Erwärmen mit rötlichgelber Farbe. Beim Erkalten scheidet sich in hellgelben feinen Krystallnadeln ein Körper ab, der nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Äther und zweistündigem Trocknen bei 110° den Schmp. 292° aufweist.

0,101 g Subst.: 12,4 ccm N (14° , 768 mm).

$C_{11}H_{11}ON_3$ (Mol. 237) Ber. N 14,63 Gef. N 14,58

Das Acetylderivat ist dem isomeren 3-Acetamino-phenonaphthazin¹⁾ ähnlich und in konz. Schwefelsäure, wie das Aminoazin selbst, mit braunvioletter Farbe löslich; bei Zugabe von Wasser verändert sich die Farbe aber über Grün-gelb nach Gelb. Eisessig löst mit gelber Farbe. Die gelbe Lösung in konz. Salzsäure verändert sich beim Verdünnen nicht, schlägt aber nach Rotviolett um, wenn man einige Zeit erhitzt, wohl ein Zeichen für die Abspaltung des Acetylrestes.

16. Einwirkung von konz. Salzsäure auf den Hydrazinoazofarbstoff (Rot 1)

Bei der Wiederaufnahme der Versuche von Bucherer und Stickel (vgl. theor. Teil) zeigte sich, daß das Violett 1 ein Gemisch aus mindestens einer gefärbten und einer farblosen Substanz ist. Ließ man, wie Bucherer und Stickel, Rot 1 zunächst 2 Tage mit konz. Salzsäure stehen und filtrierte dann, ohne mit Wasser zu verdünnen, ab, so erreichte man damit, daß das gebildete Azin fast restlos in Lösung blieb, also in das Filtrat ging. Aus diesem wurde durch Soda das Azin gefällt und dann abgesaugt. Im Filtrat wurde Sulfanilsäure und Anilin festgestellt, hingegen kein Ammoniak. Das Azin zeigte die von Bucherer und Stickel beschriebenen Eigenschaften; nachzutragen ist der Schmp. 156° . Über die mutmaßliche Stellung der Aminogruppe vgl. theor. Teil, S. 235.

0,1536 g Subst.: 21,7 ccm N (9° , 770 mm).

$C_{16}H_{11}N_3$ (Mol. 245) Ber. 17,14° Gef. 17,14°

¹⁾ Ber. 38, 1814 (1905).

Um das entsprechende Acetylprodukt zu gewinnen, wurde das Amino-azin unter Erwärmen in Essigsäureanhydrid gelöst. Beim Abkühlen schied sich dann ein braungelber Kristallbrei ab, der mit Äther nachgewaschen wurde. Die Analyse ergab, daß nicht das Acetamino-phenonaphthazin selbst gebildet wurde, sondern dessen essigsäures Salz.

0,1340 g Subst.: 0,3401 g CO₂, 0,0598 g H₂O. — 0,1034 g Subst.: 10,5 ccm N (11°, 768 mm).

C ₂₀ H ₁₇ O ₃ N ₃ (Mol. 347)	Ber. C 69,16	H 4,9	N 12,11
	Gef. „ 69,24	„ 4,99	„ 12,18

Die Substanz schmilzt unscharf bei 224°. Sie ist in konz. Schwefelsäure braunrot löslich, beim Verdünnen geht die Farbe über Rotgelb in Gelb über. Die gelbe Lösung in konz. Salzsäure verändert sich beim Verdünnen nicht.

Der bei der Filtration der Salzsäurelösung des Amino-azins verbliebene Rückstand (vgl. oben) wurde in Soda gelöst und mit Kochsalz vollkommen ausgesalzen. Der Niederschlag wurde nach dem Absaugen und Trocknen solange mit Benzol ausgezogen, bis dieses fast farblos blieb, während die ersten Auszüge durch benzollösliches Azin intensiv gefärbt waren. Das in Benzol Unlösliche wurde nunmehr in Wasser gelöst, zur Abtrennung etwaiger Verunreinigungen filtriert und durch Kochsalzlösung bei etwa 40° vorsichtig gefällt. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Vorganges wurde die Trennung in eine leicht aussalzbare farblose und eine schwer aussalzbare farbige Substanz erreicht. Die erstere konnte, nach Entfärbung mit Carboraffin, durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Kochsalz in reiner Form gewonnen werden. Der für Stickstoff gefundene Wert stimmt für das Na-Salz der Phenylpseudazimid-sulfonsäure.

0,1819 g Subst.: 18,8 ccm N (22,5°, 776 mm).

C ₁₀ H ₁₀ O ₃ N ₂ SNa (Mol. 347)	Ber. N 12,11	Gef. N 11,88
--	--------------	--------------

Auch in ihren Eigenschaften stimmt die Säure mit der von Bucherer und Stickef auf anderem Wege¹⁾ erhaltenen Phenylpseudazimid-sulfonsäure überein.

Der andere oben erhaltene, stark gefärbte Körper wurde

¹⁾ A. a. O.

noch zweimal durch Aussalzen gereinigt und dann als freie Farbstoffsäure¹⁾ analysiert (über Konst. vgl. S. 236).

0,1439 g Subst.: 18 ccm N (20°, 760 mm). — 0,1843 g, 0,0906 g.

$C_{14}H_{11}O_6N_2S_2$ (Mol. 317) „Violett 1“

Ber. N 11,99	Gef. 10,37
S 7,83	6,75

N : S ber. = 7 : 2 gef. = 7,02 : 2

Die freie Säure bildet, getrocknet, eine glänzende, schwarzviolette Masse mit muschligem Bruch, die sich leicht pulverisieren läßt. Sie löst sich orangefarben in Wasser, mit Soda etwas leuchtender, und zeigt mit Salzsäure einen starken blauvioletten Umschlag. Hydrosulfit und Bisulfit führten in gleicher Weise zu einem heller gefärbten, im zweiten Fall löslichen Reduktionsprodukt, das an der Luft schnell braun wurde, ohne daß sich der Ausgangskörper regenerierte. Versuche, den Farbstoff zu acetylieren, zu benzoylieren oder mit p-Toluolsulfochlorid zu verschließen, führten nicht zum Ziel. Er ist in konz. Schwefelsäure mit braunvioletter Farbe löslich, bei längerem Stehen entsteht dabei ein (in Soda) blautichig-roter und ein braungelber löslicher Farbstoff. Der Säureumschlag des ersten ist blauviolett, der des zweiten rotviolett. Beide werden durch Hydrosulfit schon bei leichtem Erwärmen zerstört. Wurde statt der konzentrierten nur 80 Prozent Schwefelsäure genommen, so war in der Kälte keine Veränderung bemerkbar, dagegen beim Erwärmen auf etwa 70°, und zwar unter Zerstörung des Farbstoffes; Azinbildung war nicht zu beobachten.

Abschließend ist über die Einwirkung von konz. Salzsäure auf Rot 1 zu sagen, daß die Azinbildung etwa 20% des Ausgangsproduktes beansprucht; aus dem Rest entstehen ziemlich zu gleichen Teilen Phenyl- ψ -azimidsulfonsäure und Violett 1.

17. Rot 1 und verdünnte Salzsäure

Ganz anders verlief die Reaktion, als Rot 1 mit 3 Prozent Salzsäure am Rückflußkühler gekocht wurde. Ohne daß je völlige Lösung eintrat, veränderte sich in wenigen Stunden die Lösungsfarbe von anfänglich braun über violett nach

¹⁾ Offenbar noch etwas NaCl-haltig.

farblos. Nach zweistündigem Kochen wurde durch Probenahme die Entstehung eines Körpers festgestellt, der in seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Violett 1 übereinstimmte. Gleichzeitig war nebenbei eine Abscheidung farbloser Krystalle bemerkbar. Nach 20 Stunden, als kein Violett 1 mehr nachweisbar war, wurde bei Zimmertemperatur von dem stark verunreinigten farblosen Krystallbrei abfiltriert und im Filtrat reichlich Anilin und Ammoniak nachgewiesen.

Der Filtrerrückstand betrug, getrocknet, 5 g bei Anwendung von 12 g Rot 1. Er erwies sich als fast völlig in heißem Wasser löslich; durch Benzol ließ sich nichts ausziehen. Durch die Verunreinigungen war die Reindarstellung des Reaktionsproduktes sehr erschwert, gelang aber über das p-Toluidinsalz. Nach Wiederholung dieser Methode wurde der Körper schließlich noch aus dünner Sodalösung unter Zusatz von etwas Kochsalz umkristallisiert. Er erwies sich nach der Analyse wie nach seinen Eigenschaften als Phenylpseudazimid-sulfonsäure.

0,1878 g Subst.: 0,1235 g BaSO₄.

C₁₀H₁₀O₃N₃SNa (Mol. 347) Ber. S 9,22 Gef. S. 9,06

Weitere Reaktionsprodukte, die die Ammoniakabspaltung erklärlich machen könnten, ließen sich nicht isolieren.

18. Gelb 4 und Mineralsäuren

Je nachdem, ob stärkere oder schwächere Säure auf Gelb 4 einwirkte, waren zwei oder nur ein Reaktionsprodukt zu isolieren. Es wurde im ersten Falle etwa 50prozent. Schwefelsäure, im zweiten Salzsäure vom spez. Gew. 1,124 angewendet. Die Versuche führten zu demselben Ergebnis, gleichgültig, ob Gelb 4 durch Kondensation von Orange II mit Phenylhydrazin-Bisulfit gewonnen wurde oder durch Anlagerung von Bisulfit an Rot 1.¹⁾

1. 10 g Gelb 4 wurden mit 100 ccm 50prozent. Schwefelsäure 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, bis keine Veränderung des Reaktionsgemisches mehr zu erkennen war. Kurz nach der Zugabe der Schwefelsäure färbte sich das Gemisch braunrot, bis plötzlich nach 1 1/4 Stunden die Farbe nach violett

¹⁾ Vgl. Bucherer u. Stichel, a. a. O. S. 89.

umschlug. Eine Lösung des Reaktionsproduktes trat nicht ein. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, der Rückstand war in Wasser praktisch unlöslich. Durch Behandeln mit Ammoniak konnte ein rotbrauner Farbstoff ausgezogen werden, während die Hauptmasse ungelöst blieb. Diese letztere war mit dem aus Gelb 4 und Salzsäure erhaltenen Produkt identisch und wird unten noch näher beschrieben.

Der ammoniaklösliche Körper wurde durch mehrmaliges Aussalzen gereinigt, war dann in Ammoniak heiß orangefarben löslich, zeigte blauen Säureumschlag und wurde durch Hydro-sulfit zu einem gelben unlöslichen Produkt reduziert. Seine Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blauviolett. Er ist keinesfalls identisch mit Rot 1 oder dessen Salzsäureumlagerungsprodukt, vielmehr ist er in allen seinen Eigenschaften dem Farbstoff aus Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure und diazotierter Sulfanilsäure (vgl. oben) gleich. Eine Analyse konnte mangels ausreichender Substanz nicht ausgeführt werden.

2. 10 g Gelb 4 wurden mit 150 ccm etwa 25 procent. Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Es trat keine Lösung ein, sondern nur Braunfärbung des Reaktionsgemisches. Nach 8 Stunden wurde abgekühlt und filtriert. Im Filtrat wurde Ammoniak nachgewiesen und, durch Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz, Sulfanilsäure (vgl. theor. Teil).

Der Rückstand — 4,5 g — wurde mit Ammoniak aufgekocht; es gingen aber nur Spuren einer gefärbten Verbindung in Lösung. Das Ungelöste wurde in dünnem Alkali in der Hitze gelöst und filtriert. Beim Abkühlen schieden sich aus der braunroten Lösung schwarze, regelmäßig rechteckige Krystalle ab, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser beim Trocknen an der Luft braun wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol wurde die Substanz in Form intensiv orangefarbener, langgestreckt rechteckiger Krystalle gewonnen. Zu denselben Krystallen gelangte man auch ohne Zwischenschaltung der Natronlauge-reinigung.

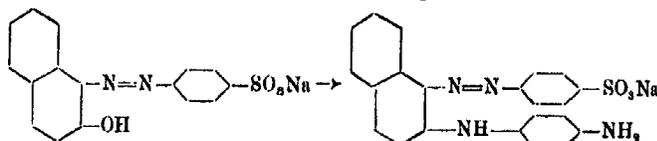
0,1546 g Subst.: 0,4401 g CO₂, 0,06 g H₂O. — 0,1624 g Subst.: 7,8 ccm N (11°, 769 mm).

C ₁₆ H ₉ O ₂ N (Mol. 247)	Ber. C 77,78	H 3,64	N 5,67
	Gef. „ 77,64	„ 3,62	„ 5,62

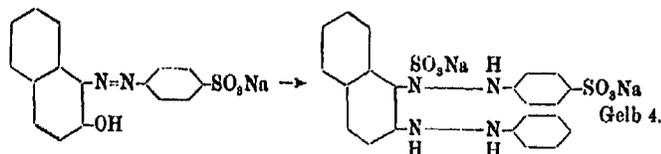
Die Eigenschaften der Substanz decken sich mit denen des von Graebe und Knecht dargestellten Pheno-2,3-naphthochinoncarbazols. Der Schmelzpunkt wurde zu 308° gefunden (Graebe 307°). Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist violett, beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe schwachgelb unter gleichzeitiger Abscheidung eines ebenso gefärbten Niederschlages. Hydrosulfit reduziert die alkalische Lösung der Substanz zu Gelb, doch kehrt die ursprüngliche braune Lösungsfarbe an der Luft sofort zurück. Salzsäure gibt einen Farbumschlag nach einem grünlichen Gelb und fällt die Substanz aus alkalischer Lösung unverändert gelb aus. Benzol und Äther lösen ziemlich schwer mit grünlich-gelber Farbe, ebenso Aceton und Alkohol mit rotgelber und Eisessig mit gelber Farbe.

Zusammenfassung

1. Die Versuche, durch Kondensation von Orange II mit p-Phenylendiamin einen „Semidin“-artigen Azofarbstoff:



zu erhalten, führten nicht zum Ziel. Vielmehr zeigte sich, daß die Kondensation, im Gegensatz zu der analogen mit Phenylhydrazin:

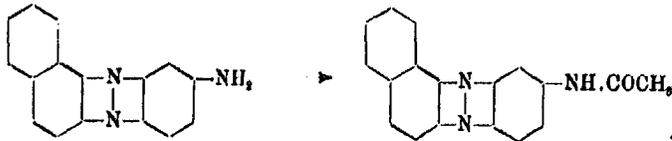


unter gleichzeitiger weitgehender Veränderung des Azofarbstoffes erfolgt. Die dabei erhaltene farbige Verbindung, deren Konstitution nicht aufgeklärt wurde, zeigt den Charakter eines verküpbaren Farbstoffs.

2a. Durch Kondensation von 2,1- und 2,8-Naphtholsulfonsäure mit p-Phenylendiamin bzw. Acet-p-phenylendiamin und Bisulfit wurden p-Amino-β-naphthylamin-1- bzw. -8-sulfonsäure und deren Acetylderivate dargestellt.

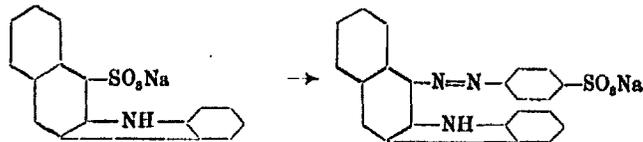
2b. Die freie Aminogruppe der p-Aminophenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure ließ sich in Sodablösung nicht nur durch die Acetylgruppe, sondern ebenso leicht durch die Toluolsulfonylgruppe verschließen. Aus den so gewonnenen Acylderivaten wurden mit Diazo-sulfanilsäure die entsprechenden Azofarbstoffe (acylierte „Semidinkörper“) dargestellt. Die Kupplung erfolgte in der Weise, daß die Diazokomponente unter Abspaltung der 1-Sulfogruppe in den Naphthalinkern eintrat.

3. Die unter 2b erhaltenen Farbstoffe zeigten gegenüber Säuren gewisse Unterschiede. Der Acetylfarbstoff war sehr leicht in Azin überführbar, während bei dem Toluolsulfonylfarbstoff diese Umwandlung nur sehr träge verlief. In beiden Fällen wurde aber bei erhöhter Temperatur dasselbe 2-Aminopheno- α,β -naphthazin erhalten, aus dem sich durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid das Acetylamino-phenonaphthazin gewinnen ließ:



4a. Es wurde gezeigt, daß die Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin-Bisulfit nicht, wie Bucherer und Sonnenburg annehmen, über die Carbazol-N-sulfonsäuren, sondern unmittelbar zum Pheno-2,1-naphthocarbazol und zur Pheno-2,3-naphthocarbazol-1 sulfonsäure führt.

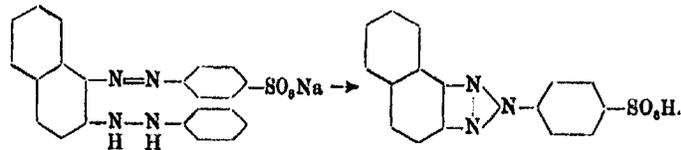
Aus der 1-Sulfonsäure wurde durch Kuppeln mit Diazo-sulfanilsäure ein Azofarbstoff gewonnen, der die Azogruppe in der 1-Stellung enthält:



Dieser Farbstoff kann, wenn auch mit mäßiger Ausbeute, durch Anlagerung von Bisulfit und nachherige Säurekochen in eine Verbindung übergeführt werden, die die gleichen Eigenschaften aufweist, wie das Pheno-2,3-naphthochinon-carbazol.

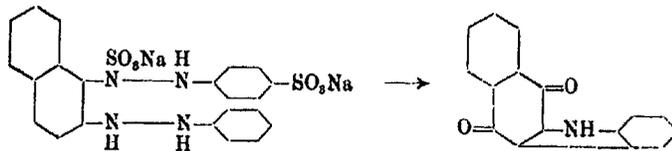
4b. Neben den gemäß 4a erhaltenen Carbazolen ließ sich bei der alkalischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches Benzolazo- β -naphthalin und die entsprechende 1-Sulfonsäure isolieren. Die letztere wurde, durch Kochen mit Bisulfit, teils in Pheno-2,1-naphthocarbazol und teils in Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure übergeführt. Benzolazo- β -naphthalin auf dieselbe Weise in Carbazol überzuführen, gelang nicht; vielmehr war eine reduktive Spaltung in β -Naphthylamin und Anilin zu beobachten.

5. Bei der Einwirkung von kalter oder heißer konz. Salzsäure auf den Hydrazino-azofarbstoff (Rot 1) bildet sich neben früher schon beschriebenen Farbstoffen — einem Aminopheno- α, β -Naphthazin und einem Farbstoff noch nicht sicher ermittelter Konstitution — die Phenylpseudazimidsulfonsäure:

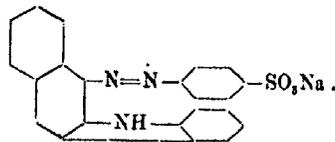


Nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure war im Reaktionsgemisch nur die Phenylpseudazimidsulfonsäure färbbar.

6. Gelb 4, das sich mit Alkali in Rot 1 verwandelt, wurde durch Erhitzen mit konz. Säuren in Pheno-2,3-naphthochinoncarbazol übergeführt:



Daneben entstand in geringer Menge ein sodalösliches Produkt, das als Carbazolazofarbstoff anzusprechen ist:



Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

**Über die Einwirkung
schwefligsaurer Salze auf aromatische
Amino- und Hydroxylverbindungen**

(15. Mitteilung)

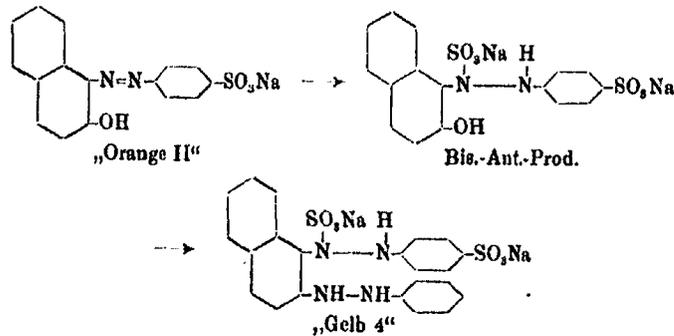
Über den Mechanismus bei der Umlagerung von Azofarbstoffen in Küpfenfarbstoffe (Naphthocarbazolchinone)

von **Hans Th. Bucherer** und **Fritz Hanusch**

(Eingegangen am 2. November 1931)

A. Theoretischer Teil

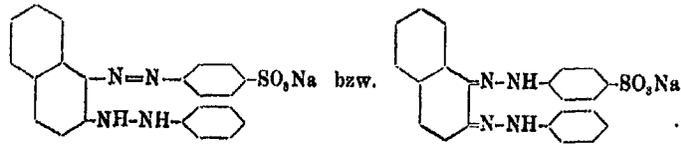
Orange II liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Bisulfit¹⁾ auf dem Wasserbad einen gelben Farbstoff, das sogenannte „Gelb 4“:



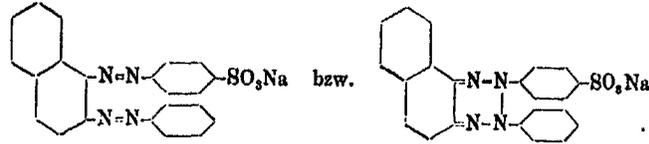
Während das Produkt der Anlagerung von Bisulfit allein an Orange II mit Alkali schon in der Kälte in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt wird, ist Gelb 4 bei gewöhnlicher

¹⁾ Bucherer u. Stöckel, dies. Journ. [2] 110, 887 (1925).

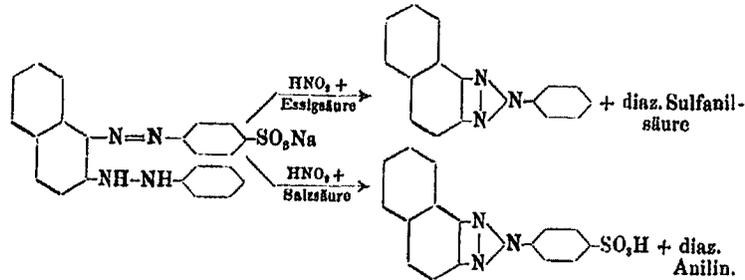
Temperatur gegen Alkali beständig und gibt erst beim Kochen mit etwa 10 Prozent. Natronlauge einen tiefroten Hydrazinoazofarbstoff, der von Bucherer und Stichel¹⁾ als „Rot 1“ bezeichnet und folgendermaßen formuliert wurde:



In alkalischer Lösung oxydiert er sich zum entsprechenden Disazofarbstoff:



Aus dem Hydrazinoazo- und aus dem Disazofarbstoff konnten Bucherer und Stichel¹⁾ durch Einwirkung von Salzsäure allein bzw. von Nitrit und Salzsäure oder Nitrit und Essigsäure das Phenylpseudazimid bzw. die Phenylpseudazimid-sulfonsäure darstellen, wobei der Verlauf der Reaktion sich in eigenartiger Weise als vom Reaktionsmedium abhängig erwies:

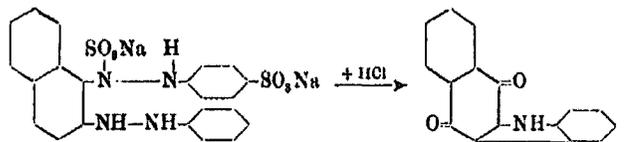


Noch überraschender war der Befund von Bucherer und Rauch²⁾, die aus Gelb 4 durch Kochen mit 20 Prozent. Salzsäure das bereits von Graebe durch Oxydation des Pheno-

¹⁾ A. a. O., S. 320.

²⁾ Bucherer u. Rauch, dies. Journ. [2] 132, 227 (1931); F. Graebe u. Knecht, Ann. Chem. 202, 13 (1880); vgl. auch Kehrman, Ber. 46, 8719 (1913).

naphthocarbazols dargestellte Phenonaphthocarbazolchinon erhielten:



Die Carbazolchinone haben sich als Küpenfarbstoffe erwiesen, die Wolle in schönen, bemerkenswert echten Tönen anfärben. Den eigenartigen Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären und die Grenzen ihrer Durchführbarkeit festzustellen, war das nächste Ziel der vorliegenden Arbeit; gleichzeitig konnte man hoffen, die Ausbeute an Carbazolchinonen, die teilweise zu wünschen übrig ließ, zu verbessern, um eine technische Verwertung der neuen Küpenfarbstoffe zu ermöglichen.

Gelb 4 und Salzsäure

Bucherer und Rauch¹⁾ legten der Bildung des Phenonaphthocarbazolchinons aus Gelb 4 ein vorläufiges Reaktionsschema zugrunde, wonach aus Gelb 4 unter dem Einfluß von Salzsäure zunächst, unter Ammoniakabspaltung, die Carbazolbildung bewerkstelligt wird. Dann entsteht durch Abspaltung von Bisulfit (es entweicht SO_2) und unter gleichzeitigem Bindungswechsel ein o-Chinoniminderivat usw. Schließlich findet ein Austausch des Phenylhydrazin-p-sulfonsäurerestes in 1 gegen Sauerstoff statt.

Im Gegensatz zu dieser älteren Hypothese erscheint nun die fragliche Reaktion in einem anderen Licht, wenn man der Tatsache Rechnung trägt, daß nicht Phenylhydrazin-p-sulfonsäure, sondern Ammoniak und Sulfanilsäure gebildet werden.

Tatsächlich nämlich konnten die beim Einengen der Mutterlaugen ausfallenden weißen Krystalle als Sulfanilsäure identifiziert werden, während Bucherer und Rauch aus gewissen Gründen die Gegenwart von Phenylhydrazin-p-sulfonsäure vorausgesetzt hatten. Eine dritte Erklärungsmöglichkeit für den Reaktionsvorgang wird bei der Besprechung der Einwirkung von Salzsäure auf Azofarbstoffe näher erörtert werden.

¹⁾ A. a. O., S. 240ff.

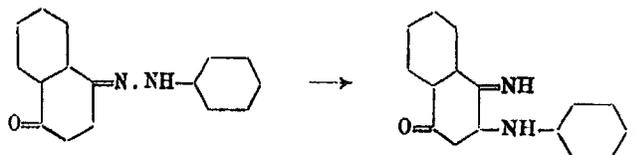
Daß die Carbazolbildung (vgl. oben) im Reaktionsverlauf zeitlich an erster Stelle steht, konnten Bucherer und Rauch¹⁾ auch noch dadurch wahrscheinlich machen, daß sie Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure mit diazotierter Sulfanilsäure kuppelten und an den so erhaltenen Azofarbstoff Bisulfit anlagerten. Durch Kochen mit Salzsäure erhielten sie daraus, wenn auch nur zu einem geringen Teil, Phenonaphthocarbazolchinon.

Orange II und Salzsäure

Theoretische Erwägungen über den Reaktionsverlauf bei der Entstehung des Carbazolchinons aus Gelb IV und den oben erwähnten Carbazol-azofarbstoff ließen es möglich erscheinen, vom einfachen Azofarbstoff Orange II aus gleichfalls zu einem Derivat des α -Naphthochinons zu gelangen. Längeres Kochen mit 20 Prozent. Salzsäure bewirkte auch tatsächlich eine Spaltung in Ammoniak, Sulfanilsäure und Oxynaphthochinon. Als Zwischenstufen sind hier wohl Oxynaphthochinonimine anzunehmen, obwohl sie nicht isoliert werden konnten.

Orange I und Salzsäure + Anilin

O. Fischer und Hepp²⁾ haben aus Benzoldiazo- α -naphthol beim 10 stündigen Erhitzen mit Eisessig neben anderen Produkten Anilino- α -naphthochinon erhalten. Als hypothetisches Zwischenprodukt nehmen sie Anilinonaphthochinonimin an, also eine unmittelbare Wanderung des Anilinorestes vom Stickstoff in der 1-Stellung in die 2-Stellung:



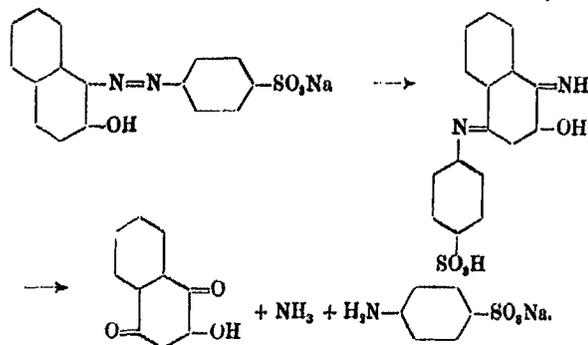
Beim Kochen von Orange I (Sulfanilsäure-diazo- β -naphthol) mit Salzsäure allein, konnte die entsprechende Sulfonsäure nicht erhalten werden; dagegen schied sich auf Zugabe von

¹⁾ A. a. O., S. 251 ff.

²⁾ Ber. 25, 2732 (1892).

Anilin zum Reaktionsgemisch nach längerem Erhitzen das erwartete Anilinonaphthochinon ab. Über analoge Versuche mit Phenylhydrazin und Phenylhydrazin-p-sulfonsäure vgl. Näheres im experimentellen Teil.

Man kann der Bildung von Chinonen aus Azofarbstoffen auch noch eine andere Reaktionsweise zugrunde legen, wenn man nämlich eine Wanderung des Sulfanilsäurerestes vom Stickstoff in die p-Stellung annimmt, so daß zunächst ein substituiertes Chinondiimin entsteht, das dann weiter durch Hydrolyse in Oxychinon, Ammoniak und Sulfanilsäure zerlegt wird:



Gelb 4 und Salpetersäure

Die frühere Erklärung des Reaktionsvorganges sieht, wie schon erwähnt, neben hydrolytischer Spaltung noch eine Oxydation in der 4-Stellung vor. Eine Säure mit hydrolysierenden und gleichzeitig oxydierenden Eigenschaften wie die Salpetersäure erschien, von diesem Standpunkt aus betrachtet, als die geeignetste, um eine Ausbeuteverbesserung zu erzielen. Die Reaktion nimmt aber einen ganz anderen Verlauf. Neben viel harzigen Schmierem entstand nämlich ein leuchtend rot bis gelb gefärbter Bodenkörper, der in keiner Weise in seinen Eigenschaften dem erwarteten Phenonaphthocarbazolchinon glich. Nach einer etwas umständlichen Reinigung aus Pyridin und Eisessig erhielten wir hellgelbe Krystalle, die den scharfen Schmp. 233° haben. Die geringen Ausbeuten reichten zu eingehenderen Untersuchungen nicht aus, die aber in Aussicht genommen sind.

Gelb 4 und Oxalsäure usw.

Nachdem uns auf Grund der früheren Versuche wahrscheinlich geworden war, daß die Bildung des Phenonaphtho-carbazolchinons aus Gelb 4 — nach erfolgter Umlagerung — einer Hydrolyse zu verdanken ist, wurde versucht, durch Verwendung anderer Säuren bessere Ausbeuten zu erlangen.

50 Prozent. Schwefelsäure wurde schon von Bucherer und Rauch verwendet, liefert aber keine besseren Ausbeuten. Organische Säuren verhalten sich Gelb 4 gegenüber recht verschieden. Während z. B. verdünnte Essigsäure keine Veränderungen bewirkt, wurden mit 10 Prozent. Oxalsäurelösung gute Erfolge erzielt. Wenn schon es nicht gelang, die Ausbeute bis jetzt wesentlich zu steigern, ist doch das Rohprodukt bedeutend reiner und weniger mit unerwünschten Nebenprodukten behaftet, die die Reinigung oft sehr stark erschweren. Zahlreiche Versuche wurden mit 10-, 15- und 20 Prozent. Oxalsäurelösung ausgeführt. Nach etwa 40 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde ein schwarzbraun gefärbtes Rohprodukt erhalten, das in seiner Menge zwischen 88 und 79 % der Theorie schwankte, aber immer noch beträchtliche Mengen von Verunreinigungen enthielt. In der Mutterlange war noch ein anderer Küpenfarbstoff enthalten, der sich in Alkali mit rotvioletter Farbe löst und mit Hydrosulfit eine hellgelbe Küpe ergibt.

Daß auch mittels Eisessig das Gelb 4 in Phenonaphtho-carbazolchinon übergeführt wird, wurde zuerst an einem Versuch im Bombenrohr bei 110—120° beobachtet. Aber auch am Rückfluß vollzieht sich dieselbe Reaktion. Ein Zusatz von Oxalsäure hat sich in diesem Falle als reaktionsbeschleunigend erwiesen. Die Ausbeuten sind ungefähr 90 % der Theorie an Rohprodukt, das sich durch ziemliche Reinheit auszeichnet.

Es wurde vermutet, daß die Unlöslichkeit des Gelb 4 in wäßriger Salzsäure bzw. Oxalsäurelösung mit Schuld habe an dem offensichtlich nicht einheitlichen Verlauf der Carbazolchinonreaktion. Die Beobachtung, daß zwar das Gelb 4 in Alkohol unlöslich ist, nicht aber seine freie Farbstoffsäure, die beim Ansäuern einer solchen Lösung entsteht, hat zu einer Reihe von Versuchen geführt, in denen Gelb 4 mit

Alkohol und Salzsäure am Rückflußkühler gekocht wurde. Sie ergaben ganz interessante Resultate. Nach 4- bis 5 stündigem Kochen einer Lösung von 10 g Gelb mit 10 ccm konz. Salzsäure und 250 ccm Alkohol war im Reaktionsgemisch kein Gelb 4 mehr nachzuweisen. Auf Zusatz von Alkali entstand vielmehr eine dunkelbraune Lösung, die sich mit Hydrosulfit zu einer intensiv hellgelb gefärbten Küpe reduzieren ließ. Der Aufguß auf Filtrierpapier bewies jedoch, daß nicht nur Phenonaphthocarbazolchinon entstanden war, sondern auch andere Farbstoffe, besonders wurde immer wieder die Bildung eines gelben Farbstoffes beobachtet, der eine Zwischenstufe zur Carbazolchinonbildung sein dürfte, wofür auch der Umstand spricht, daß er bei einem vorzeitig abgebrochenen Versuch (mit 10 g Gelb 4 und 20 ccm HCl in alkoholischer Lösung) in besonders großer Menge beobachtet wurde.

Ein ähnlicher Farbstoff entsteht bei der Kondensation von Oxynaphthochinon mit Phenylhydrazin in Bisulfitlösung, die durchgeführt wurde, um zu versuchen, ob vielleicht auf diesem Wege eine einfachere Darstellungsweise des Phenonaphthocarbazolchinons sich ergeben würde. Doch scheint hier nicht Carbazol-, sondern Azofarbstoffbildung eingetreten zu sein, indem nicht die Hydroxyl-, sondern die Ketogruppe des Oxynaphthochinons mit dem Phenylhydrazin reagiert.

Desgleichen lieferte ein Versuch, mit Zinkchlorid allein in alkoholischem Medium das Gelb 4 in das Carbazolchinon überzuführen, kein brauchbares Ergebnis.

Kondensation von Anilindiazo-2,8-naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit

Bucherer und Zimmermann¹⁾ haben aus der 2,8-Naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit eine Carbazoldisulfonsäure erhalten, aus der beim Kochen mit Salzsäure nicht die erwartete β -Naphthophenocarbazol-8-sulfonsäure entstand, sondern Phenonaphthocarbazol selbst. Beim Kochen mit Mineralsäure hatte sich also neben der N-Sulfogruppe auch die Kernsulfogruppe abgespalten.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 103, 279 (1922); a. a. O. S. 286.

Es schien daher nicht ausgeschlossen, daß auch die periständige Sulfogruppe des aus Anilindiazo-2,8-naphtholsulfonsäure und Phenylhydrazin-Bisulfit dargestellten Gelb beim Kochen mit Salzsäure abgespalten und die Reaktion der Carbazolbildung noch einheitlicher verlaufen würde.

Das in 8-Stellung sulfonierte Isomere des Gelb 4 zeigt zwar im allgemeinen gegenüber dem gewöhnlichen Gelb 4 keine großen Unterschiede, verhält sich auch gegen Alkali durchaus analog; und doch gelang es auffälligerweise selbst durch mehrtägiges Kochen mit konz. Salzsäure nicht, daraus Bisulfit abzuspalten und die Carbazolbildung zu erzwingen. Es wurde stets das unveränderte Gelb zurückerhalten. Ebenso verhielt sich auch das mit p-Chlorphenylhydrazin dargestellte Gelb aus dem 2,8-Naphtholsulfonsäure-azofarbstoff. Eine Erklärung für die auffällige Tatsache, daß durch die zur Azogruppe periständige Sulfogruppe die Carbazolreaktion „sterisch“ verhindert wird, läßt sich vorläufig nicht geben.

Einwirkung von Salzsäure auf das Gelb aus Croceinorange B und Phenylhydrazin-Bisulfit

Außer dem in 8-Stellung sulfonierten Isomeren des Gelb 4 wurde auch noch das bereits von Bucherer und Zimmermann aus Croceinorange B (Anilindiazo-2,8-naphtholsulfonsäure) und Phenylhydrazin-Bisulfit dargestellte isomere Gelb der Einwirkung der Salzsäure unterworfen. Die Reaktion verlief sehr glatt, doch wurde, wie zu erwarten, die Sulfogruppe nicht abgespalten, so daß ein im Naphthalinkern sulfoniertes Phenonaphthocarbazolchinon erhalten wurde. Über dessen färberisches Verhalten vgl. Näheres S. 282.

Kondensation des Orange II mit Derivaten des Phenylhydrazins Anthrachinonylhydrazins, Naphthylhydrazins und mit Dihydrazinodiphenyl

Die Fortsetzung unserer Untersuchungen mit den oben genannten Arylhydrazinen ergab, daß die halogenierten sowie methoxylierten Phenylhydrazine sich ähnlich verhalten; beim p-Methoxyphenylhydrazin konnten jedoch die Ausbeuten nicht befriedigen. Die Erwartung, bei Verwendung von Dihydrazinodiphenyl dadurch, daß beide Hydrazinogruppen mit je einem

Orange II-Molekül reagieren, zu einem Farbstoff mit vielleicht substantiven Farbeigenschaften zu gelangen, hat sich nicht bestätigt. In sehr schlechter Ausboute wurde zwar ein Gelb erhalten, das mit Salzsäure ein verküpfbares Produkt lieferte; doch wurden die Versuche aufgegeben wegen der geringen Beständigkeit des Dihydrazinodiphenyle in Bisulfitlösung.

Als Vertreter der Naphthalinreihe gelangte das Hydrazin der Badischen Säure (2-Naphtylamin-8-sulfonsäure) zur Anwendung. Aus dem daraus hergestellten Gelb wurde durch Kochen mit Salzsäure ein entsulfoniertes Dinaphthocarbazolchinon erhalten.

Anthrachinonylhydrazine konnten wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser und Bisulfitlösung keine Verwendung finden. Aus 2,3-Aminoanthrachinonsulfonsäure wurde deshalb das entsprechende Hydrazin hergestellt, das sich in Wasser als leidlich löslich erwies, während seine Löslichkeit durch Bisulfit herabgesetzt wird, so daß die Versuche, es mit Orange II zu kondensieren, bislang ohne Ergebnis blieben.

Das färberische Verhalten des Phenonaphthocarbazolchinons und seiner Derivate

Wie bereits eingangs erwähnt wurde, hat die Herstellung des Phenonaphthocarbazolchinons aus Gelb 4 neben ihrem wissenschaftlichen auch noch technisches Interesse insofern, als sich der genannte Körper als leicht zugänglicher Wollküpenfarbstoff von bemerkenswerten Echtheitseigenschaften erwies. Phenonaphthocarbazolchinon und die meisten seiner Derivate werden in schwach alkalischer Lösung mit Hydro-sulfit verküpf, bei 40—60° auf Wolle gefärbt und schließlich kochend gesäuert.

Der Einfluß der verschiedenen Halogene bzw. Alkylgruppen auf den Farbton der Ausfärbungen geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

	Phenonaphthocarbazolchinon	orange-gelb
p-Cl-	"	gelb
p-Br-	"	orange-gelb
p-Tolyl-	"	gelborange
o-Tolyl-	"	gelborange
p-Methoxy-	"	orangerot
o-Methoxy-	"	orangerot

B. Experimenteller Teil

Phenonaphthocarbazolchinon aus Gelb 4 und Salzsäure

Nach den Angaben von Bucherer und Rauch¹⁾ wurden je 10 g Gelb 4 mit Salzsäure verschiedener Stärke am Rückflußkühler gekocht und nach 8—10 stündigem Erhitzen abfiltriert. In der Mutterlauge wurden Ammoniak und Sulfanilsäure nachgewiesen. Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs (vgl. S. 276) wurde weiterhin die Mutterlauge noch auf die Anwesenheit von Phenylhydrazin-p-sulfonsäure geprüft. Zu diesem Zwecke wurde eine Probe mit wenig Isatin-Bisulfitlösung gekocht. Ein Vergleich des Aufgusses der Lösung auf Papier ließ nur eine sehr schwache Zunahme des gelben Farbtons erkennen, während eine geringe Menge zugegebener Phenylhydrazin-p-sulfonsäure sofort schon eine kräftige Vertiefung des Farbtons zur Folge hatte. Sulfanilsäure reagiert unter den gleichen Bedingungen mit Isatin-Bisulfit nicht.²⁾

Die Bestimmung der Rohausbeute an Carbazolchinon ergab höchstens 4,5 g bei 25 Prozent Salzsäure. Geringere oder höhere Konzentration der wäßrigen Salzsäure wirkten ungünstig. Namentlich bei geringerer Salzsäurekonzentration wird die Reaktionsdauer wesentlich verlängert. Dabei steigt auch noch der ammoniaklösliche Anteil des Reaktionsproduktes. Zur Reinigung wird nämlich das braunschwarze Reaktionsprodukt zunächst mit Ammoniak ausgekocht und nach dem Erkalten vom Ungelösten abfiltriert. Zur weiteren Reinigung und Trennung von Beimengungen wird der unlösliche Rückstand in 10 Prozent Natronlauge gelöst, filtriert und aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern das Carbazolchinon gefällt.

Größere Mengen des Phenonaphthocarbazolchinons werden aber zweckmäßig mit Natronlauge und Hydrosulfit verköpft und in der Lenkoform filtriert. Um an Hydrosulfit zu sparen, wurde diese Operation im Stickstoffstrom vorgenommen. Durchleiten von Luft durch die Küpe und Ansäuern bewirkten die Ausscheidung des meist hellbraun gefärbten Farbstoffes, der

¹⁾ A. a. O. S. 269 ff.

²⁾ Über die Empfindlichkeit des Nachweises von Phenylhydrazin und seinen Derivaten mit Isatin, vgl. Schultz u. Bruno Uebler, Diss. Technische Hochschule München 1925, S. 14.

durch Umkrystallisieren aus Pyridin das reine Phenonaphtho-carbazolchinon in schönen orangefarbenen Rechtecken und Krystallnadeln lieferte. Der Schmelzpunkt des so gereinigten Produktes liegt bei 308°.

Gelb 4 und Salpetersäure

Je 10 g Gelb 4 wurden eingetragen in jeweils 45 ccm Salpetersäure mit 10, 30, 40, 50% HNO_3 -Gehalt und nach Ablauf der zum Teil stürmisch verlaufenden Abspaltung von schwefliger Säure im Wasserbad 2—3 Tage auf 25° erwärmt. Das Reaktionsgemisch hatte dunkelrote Farbe angenommen. Aus ihm schieden sich nach einiger Zeit, hauptsächlich bei den höheren Konzentrationen der Salpetersäure, harzige Schmierer aus. Daneben bestand aber noch ein hellgelb bis leuchtend zinnoberrot gefärbter Bodensatz, der in Wasser unlöslich ist, ebenso in verdünnten Säuren. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe und fällt auf Zugabe von Wasser unverändert wieder aus. In heißer 10 prozent. Natronlauge ist er etwas löslich. Der braunrote Ton der alkalischen Lösung schlägt bei Zugabe von wenig Hydrosulfit in ein tiefes Dunkelgrün um (Chinhydrinbildung?). In Alkohol, Eisessig, Pyridin usw. ist das Rohprodukt leicht löslich.

Zu seiner Reinigung wurde das rote Pulver zunächst in Alkohol gelöst; dann wurde vom Ungelösten abfiltriert, der Alkohol weggedampft, der rote Rückstand aus wenig Pyridin umkrystallisiert und durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Das so erhaltene reine Produkt besteht aus feinen, hellgelb gefärbten Nadeln und schmilzt bei 233°. Aus der Analyse berechnet sich für die neue Substanz eine Zusammensetzung etwa gemäß der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$, also mit sehr hohem N-Gehalt, während dem Carbazolchinon die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{NO}_2$ entspricht.

2,959 mg Subst.: 6,570 mg CO_2 , 0,871 mg H_2O . — 3,600 mg Subst.: 0,6296 ccm N (24°, 726 mm).

C 60,56 H 3,29 N 19,2

Behufs Aufklärung der Konstitution soll die Untersuchung fortgesetzt werden.

Phenonaphthocarbazolchinon aus Gelb 4 mittels Oxalsäure

50 g Gelb 4 wurden mit etwa 500 ccm 10prozent. Oxalsäurelösung 2—3 Tage auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei entwickeln sich reichliche Mengen schweflige Säure, und es treten zudem ähnliche Farbumschläge auf wie bei der Darstellung des Phenonaphthocarbazolchinons aus Gelb 4 durch Erhitzen mit Salzsäure. Nach Beendigung der Reaktion wurde von einer schwach rot gefärbten Lösung ein hellbrauner bis olivfarbener Bodensatz abfiltriert und nach dem Auskochen mit Ammoniak durch Verküpen gereinigt, wobei wieder im Stickstoffstrom gearbeitet wurde. Dann wurde der Farbstoff in Alkohol unter Zusatz von etwas Pyridin oder Chinolin gelöst und daraus in schönen orangefarbenen Krystallen erhalten, die hinsichtlich ihres Schmelzpunktes, ihrer Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure und ihrer sonstigen Eigenschaften mit dem Phenonaphthocarbazolchinon übereinstimmten.

Eine Herabsetzung der Konzentration der Oxalsäurelösung von 10 auf 5% bewirkte eine starke Verlangsamung der Reaktion, derart, daß selbst nach 3—4 tägigem Kochen noch unverändertes Gelb 4 sich vorfindet, das sich durch die Bildung des roten Hydrazinoazofarbstoffes beim Lösen in heißem Alkali zu erkennen gibt.¹⁾ Desgleichen bewirkt eine zu hohe Temperatur anscheinend einen etwas anderen Reaktionsverlauf, denn es findet sich im Bodensatz neben dem Phenonaphthocarbazolchinon noch ein anderer alkalilöslicher Körper vor.

Kondensation von Orange II mit p-Chlorphenylhydrazin bei Gegenwart von Bisulfit

100 g Orange II wurden mit 750 ccm Bisulfitlösung (36prozent.) auf dem Wasserbad erwärmt, bis Lösung eintritt; dann wurde eine Lösung von 40 g p-Chlorphenylhydrazin (als Chlorhydrat) zugegeben und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach einer Stunde traten kleine gelbe Krystallnadelchen auf, deren Zahl ständig zunahm, so daß gegen Ende der Reaktion der ganze Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei erstarrte. Wenn die Kondensation vollständig ist,

¹⁾ Vgl. Bucherer u. Stichel, a. a. O. S. 338.

d. h. wenn eine Probe des Kolbeninhalts, auf Filtrierpapier gegossen und mit Natronlauge betupft, keinen Farbumschlag mehr ergibt, wird die Reaktion unterbrochen und der Krystallbrei abgenutscht. Der entstandene Farbstoff ist in Wasser fast gar nicht, in Alkohol, Benzol und den übrigen gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, kann jedenfalls nur sehr schwer aus ihnen umkrystallisiert werden. Dagegen zeigt er eigentümlicherweise eine ziemlich große Löslichkeit in Phenol und wurde daraus auch umkrystallisiert. Zu diesem Zwecke wurden die getrockneten Krystalle in der entsprechenden Menge „Phenolum liquefactum“ (d. i. mit wenig Wasser eben flüssig gemachtes Phenol) heiß gelöst. Wird dann langsam gekühlt, so scheidet sich das „p-Chlorgelb 4“ aus der Lösung in schönen, langen Krystallnadeln von kanariengelber Farbe aus. Waschen mit Alkohol und Äther macht die Krystalle frei von anhaftendem Phenol.

p-Chlorrot aus p-Chlorgelb 4

Analog dem Versuch von Bucherer und Stickel¹⁾ wurde durch Einleiten von Wasserdampf in die alkalische Lösung von p-Chlorgelb 4 der entsprechende Hydrazinoazofarbstoff dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

0,1445 g Subst.: 0,0787 g BaSO₄. — 0,1498 g Subst.: 15,4 ccm N (19°, 721 mm).

C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O ₃ SClNa (Mol.-Gew. 474)	Ber. S 7,8	N 11,4
	Gef. „ 7,48	„ 11,3

Verhältnis S: N	Ber. 1: 1,8	Gef. 1: 1,51
-----------------	-------------	--------------

In gleicher Weise wie das sogenannte Rot 1 zeigt auch dieser Farbstoff die Neigung, sich zum Disazofarbstoff zu oxydieren, doch geht bei dem p-Chlorderivat dieser Prozeß weniger rasch vor sich.

p-Chlorrot + Natriumnitrit und Essigsäure

Ein Teil des frisch dargestellten p-Chlorrots wurde in Eisessig suspendiert und unter Kühlung in langsamem Tempo mit einem Überschuß von Natriumnitrit tropfenweise versetzt. Es schieden sich weiße Flocken ab, deren nähere Untersuchung

¹⁾ A. a. O., S. 338.

ergab, daß sie nicht einheitlich sind, sondern sich in einen wasserlöslichen, größeren Anteil und in einen wasserunlöslichen, kleineren Anteil trennen lassen. Jener scheidet sich beim Abkühlen der heißen Lösung zunächst als ein Öl ab, das auf Zugabe von Natronlauge in schöne farblose Krystallblättchen übergeht. Auch sonst entspricht die Substanz in ihrem Verhalten der bereits von Bucherer und Stickel beschriebenen Phenyl-pseudazimid-sulfonsäure.¹⁾

Der wasserunlösliche Anteil ist chlorhaltig und daher wohl als p-Chlorphenylpseudazimid anzusprechen. Doch ergab auch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Pyridin noch kein analysenreines Produkt.

p-Chlorphenonaphthocarbazolchinon aus Gelb 4 und Salzsäure

Kocht man p-Chlorgelb 4 mit 20prozent. Salzsäure am Rückflußkühler, so verläuft die Reaktion durchaus ähnlich der bereits geschilderten Darstellung des Phenonaphthocarbazolchinons aus Gelb 4. Der entstandene Bodensatz wurde von der Mutterlauge, die Ammoniak und Sulfanilsäure enthielt, abfiltriert, mit Ammoniak ausgekocht und der hellbraune Rückstand aus Alkohol-Chinolin umkrystallisiert. Das p-Chlorphenonaphthocarbazolchinon erhält man auf diese Weise in schönen lanzettförmigen Nadelchen, die sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe lösen. Ein noch reineres Produkt gewinnt man durch reduzierende Acetylierung (nach Liebermann) mit Essigsäureanhydrid, Eisessig, Zinkstaub und Natriumacetat.

Das Acetat des p-Chlor-phenonaphthocarbazolchinons krystallisiert in weißen Nadeln vom Schmp. 250° und läßt sich in alkoholischer Lösung leicht verseifen, wobei dann das zurückgebildete Chinon aus dem Alkohol in goldgelben Nadeln krystallisiert.

2,754 mg Subst.: 0,159 ccm N (18°, 721 mm). — 0,0704 g Subst.: 0,0865 g AgCl.

$C_{15}H_9O_2ClN$ (Mol.-Gew. 281)	Ber. N 4,9	Cl 12,4
	Gef. „ 5,0	„ 12,8
Verhältnis N:Cl Ber. 1:2,43	Gef. 1:2,5	

¹⁾ A. a. O., S. 340.

Kondensation von Orange II mit p-Bromphenylhydrazin und Bisulfit

7 g p-Bromphenylhydrazin wurden mit 27 g Orange II und 60 ccm Bisulfitlösung (36 Prozent.) nach der bereits beschriebenen Methode kondensiert. Es wird dabei zweckmäßig auf dem Babetrichter erwärmt (unter Rückflußkühlung), wobei außerdem noch zu beachten ist, daß die Konzentration des Bisulfits nicht zu groß ist, da sonst leicht eine Zersetzung des p-Bromphenylhydrazins eintreten kann. Nach ungefähr 8- bis 10stündigem Kochen war die Reaktion vollendet, und der Farbstoff konnte aus der Lösung ausgesalzen werden. Durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Aussalzen gewinnt man ihn schließlich in Form von hellgelben Nadeln, die aber immer noch etwas Kochsalz enthalten.

0,2226 g Subst.: 0,1555 g BaSO₄. — 0,1375 g Subst.: 0,0471 g AgBr. (1)

C ₂₁ H ₁₁ O ₄ N ₄ S ₂ BrNa ₂ (Mol.-Gew. 623)	Ber. S 10,2	Br 12,8
	Gef. „ 9,98	„ 14,5 (1)

S : Br = 1 : 1,3 1 : 1,4

Mit Alkali gekocht, ergibt das p-Bromgelb den entsprechenden bromierten Hydrazinofarbstoff.

p-Bromphenonaphthocarbazolchinon aus p-Bromgelb 4 mittels Salzsäure

p-Bromgelb 4 liefert beim Erhitzen mit 20prozent. Salzsäure einen braunschwarzen Bodensatz. In der Mutterlauge sind, wie bis jetzt in jedem Fall, Sulfanilsäure und Ammoniak nachzuweisen. Das Rohprodukt wurde mit Ammoniak ausgekocht, filtriert und der Rückstand sodann in Alkohol gelöst. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt der Farbstoff als hellbraungefärbtes Pulver. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettblauem Ton. Durch Sublimation im Vakuum läßt sich eine noch weitergehende Reinigung des Rohproduktes ermöglichen, und man erhält auf diesem Wege das Bromphenonaphthocarbazolchinon in Form schöner, hellgelb bis hellbraun gefärbter Blättchen.

0,1710 g Subst.: 0,0041 g AgBr. .

C ₁₆ H ₈ O ₂ NBr (Mol.-Gew. 326)	Ber. Br 24,6	Gef. Br 23,4
---	--------------	--------------

Kondensation von o-Methoxyphenylhydrazin mit Orange II und Bisulfit

50 g Orange II wurden mit etwa 300 ccm Bisulfitlauge auf dem Wasserbade bis zur Bildung der gelben Bisulfitverbindung erhitzt und dann 25 g o-Methoxyphenylhydrazin (in Form des Chlorhydrates) zugegeben. Nach 10—12 stündigem Erwärmen hatte sich das gewünschte Kondensationsprodukt gebildet, das ausgesalzen und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Man erhält es so in gelben Nadeln, die in Wasser etwas weniger leicht löslich sind als das gewöhnliche Gelb 4.

o-Methoxy-Rot aus Methoxy-Gelb 4

Durch Einleiten von Wasserdampf in eine Lösung des o-Methoxy-Gelb in 10prozent. Natronlauge wurde zunächst der Farbton der Lösung tiefdunkelrot; beim Erkalten schied sich dann der Hydrazinoazofarbstoff in schillernden roten Blättchen aus. Zur Bestimmung des Methoxylgehalts wurde nicht die Zeiselsche Methode, sondern die abgeänderte Methode von Kirpal-Bühn¹⁾ verwendet. Sie unterscheidet sich von der Zeiselschen dadurch, daß zum Abfangen der Jodmethylämpfe nicht alkoholische Silbernitrat verwendet wird; sondern das Jodmethylat vereinigt sich mit dem vorgelegten Pyridin zu einer Additionsverbindung. Diese Pyridinlösung wird dann auf dem Wasserbad eingedampft und der Jodgehalt des mit Wasser aufgenommenen Rückstandes durch Titration mittels n/10-Silbernitratlösung bestimmt.

0,063 g Substanz verbrauchten 1,2 ccm n/10-AgNO₃.

C₂₁H₂₁N₃O₄SNa (Mol.-Gew. 460) Ber. OCH, 8,7 Gef. OCH, 5,9

o-Methoxy-phenonaphthocarbazolchinon aus o-Methoxy-Gelb 4 mittels 20prozent. Salzsäure

Durch 6—8stündiges Kochen mit 20prozent. Salzsäure wurde ein braungefärbtes Rohprodukt gewonnen, das in Alkali

¹⁾ Herr Dr. Lieser hat durch kleine Veränderungen in den Abmessungen der Apparatur der Kirpal-Bühnschen Methode ein Verfahren ausgearbeitet, das gestattet, mit einer Einwaage von nur 0,05 bis 0,03 g und einem Verbrauch an Jodwasserstoffsäure von 2—2,5 ccm auszukommen.

leicht löslich ist und sich in dieser Lösung mit Hydrosulfit zu einer hellgelben Küpe reduzieren läßt. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit tiefblauer Farbe. Weiterhin löst es sich leicht in Benzol und Alkohol. Daraus erhält man das reine o-Methoxy-phenonaphthocarbazolchinon beim Umkrystallisieren in Form hellbrauner Krystalle.

0,1482 g Subst.: 6,8 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{17}H_{11}O_3N$ (Mol.-Gew. 265) Ber. N 5,5 Gef. N 5,1

Darstellung des p-Methoxy-phenylhydrazins

In Anlehnung an die Vorschriften Altschuls¹⁾ zur Darstellung des p-Methoxy-phenylhydrazins wurden 22 g p-Anisidin in 180 g Wasser und 50 ccm Salzsäure gelöst und dann unter Eiskühlung mit einer Lösung von 13 g $NaNO_2$ diazotiert. Nach beendeter Diazotierung wurde das Diazosulfonat durch Eingießen in eine gekühlte Lösung von 100 g Natriumsulfit hergestellt. Dieses scheidet sich auf Zugabe von Kochsalz in Form eines feinen schwefelgelben Krystallniederschlages aus; dieser wird sofort abgesaugt und in 150—200 ccm Wasser gelöst. 20 g Zinkstaub und 20 ccm Eisessig bewirken Entfärbung, indem das diazosulfonsaure zum hydrazinosulfonsauren Salz reduziert wird. Dieses wird mit Kochsalz ausgesalzen und in alkoholischer Lösung mit konz. Salzsäure zersetzt. Das so erhaltene Chlorhydrat bildet einen weißen Krystallbrei, der dann mit Orange II-Bisulfit kondensiert wurde.

Kondensation von p-Methoxy-phenylhydrazin mit Orange II und Bisulfit

Dem o-Methoxy-Gelb 4 analog wurde das p-Methoxyderivat dargestellt. Doch verlief hier eigenartigerweise die Reaktion weniger glatt, und auch die Ausbeuten blieben hinter dem mit dem o-Methoxyphenylhydrazin erzielten Ergebnis weit zurück. In seinen Eigenschaften hat das p-Methoxy-Gelb 4 mit dem o-Derivat große Ähnlichkeit.

¹⁾ Ber. 25, 1842 (1892).

p-Methoxy-phenonaphtocarbazolchinon

aus p-Methoxygelb 4 mittels 20 Prozent. Salzsäure

20-prozent. Salzsäure ergab beim Kochen mit p-Methoxygelb 4 einen graubraunen Bodensatz, der abfiltriert wurde. Er löste sich zum größten Teil in heißem Alkohol und wurde daraus umkrystallisiert. Die so gewonnenen kleinen braunen Krystalle zeigen in konz. Schwefelsäure eine weinrote Lösungsfarbe.

2,97 mg Subst.: 0,124 ccm N (18°, 781 mm).

C₁₇H₁₁NO₃ (Mol.-Gew. 277) Ber. N 5,1 Gef. N 5,9**Kondensation von Orange II**

mit p-Dihydrizinodiphenyl und Bisulfit

p-Dihydrizinodiphenyl wurde nach den Angaben von Arheidt¹⁾ aus tetrazotiertem Benzidin durch Reduktion mit Zinnchlorür-Salzsäure nach Meyer-Lecco dargestellt.

50 g Orange II wurden in 400 ccm Bisulfitlauge auf dem Wasserbade gelöst und mit einer Mischung aus 25 g salzsaurem Dihydrizinodiphenyl und 10 ccm einer 10 Prozent. Natronlauge versetzt. Nach 8 stündigem Kochen ging die bekannte Reaktion mit Alkali (Tüpfelprobe) allmählich zurück; auch fiel die Prüfung auf etwa noch vorhandenes Dihydrizinodiphenyl mittels Isatin negativ aus. Es gelang allerdings nicht, die Reaktion vollständig zu Ende zu bringen; es waren vielmehr noch am Schluß große Mengen der nicht kondensierten Orange II-Bisulfitverbindung vorhanden. Ein beträchtlicher Anteil des Dihydrizinodiphenyls wird nämlich durch das überschüssige Bisulfit in die N-Sulfonsäure übergeführt, wie aus dem positiven Ergebnis der Isatinprobe nach dem Sauerkochen des Filtrates hervorgeht. Deshalb zeigte sich das gewonnene Endprodukt auch nur zu einem Teil gegen kaltes Alkali beständig. Beim Erhitzen entstand ein blauroter Farbstoff, der wohl als der Hydrazinoazofarbstoff angesehen werden kann.

Einwirkung von Salzsäure auf das Kondensationsprodukt aus Orange II + p-Dihydrizinodiphenyl und Bisulfit

5 g des erhaltenen gelben Farbstoffes (der aber noch Orange II-Bisulfitverbindung enthielt) wurden mit 20 Prozent.

¹⁾ Ann. Chem. 239, 208 (1887).

Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt. Die gelbe Farbe verwandelte sich bald in Rot, während gleichzeitig schweflige Säure abgespalten wurde. Schließlich wurde der entstandene braune Niederschlag abfiltriert. Er ist unlöslich in Ammoniak, geht aber in heißer Natronlauge zum größten Teil in Lösung. Die rotbraune alkalische Lösung läßt sich mit Hydrosulfit verküpen; auf Papier gegossen, oxydiert sie sich rasch zurück.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Rohprodukt mit intensiv blauer Farbe. Außerdem löst es sich noch in Alkohol und kann daraus in feinen Kryställchen erhalten werden. Zu einer Analyse reichte die erhaltene Menge jedoch nicht aus.

Kondensation von 2-Naphtylhydrazin-8-sulfonsäure mit Orange II und Bisulfit

Das Hydrazin aus 2-Naphthylamin-8-sulfonsäure wurde in üblicher Weise durch Reduktion mittels Zinnchlorür + Salzsäure gewonnen.

Zur Herstellung des Kondensationsproduktes wurden 10 g Orange II in 75 ccm Wasser gelöst und mit 60 ccm Bisulfitlösung auf dem Wasserbad in das Bisulfitanlagerungsprodukt übergeführt. Dann wurde die 2-Naphtylhydrazin-8-sulfonsäure (6 g), in heißem Wasser gelöst, hinzugefügt und das Ganze am Rückflußkühler gekocht; nach etwa 8—10 Stunden war die Kondensation beendet. Das entstandene „Gelb“ ist in Alkohol nur wenig und auch in Wasser nicht sehr leicht löslich. Aus Wasser umkrystallisiert stellt es ein gelbes bis goldgelbes Pulver dar, das anscheinend (vgl. Analyse) wasserhaltig¹⁾ ist.

0,2082 g Subst.: 0,1904 g BaSO₄. — 3,975 mg Subst.: 0,2578 ccm N (21°, 722 mm).

C₂₃H₁₀O₃N₄S₃Na₂ (Mol.-Gew. 696) Ber. S 13,8 N 8,0
Gef. „ 12,5 „ 7,2

Verhältnis N : S Ber. 1 : 1,71 Gef. 1 : 1,76

Einwirkung von 20 Prozent. Salzsäure auf den Farbstoff aus Orange II und 2-Hydrazinonaphthalin-8-sulfonsäure

Der gelbe Farbstoff aus Orange II und 2-Hydrazinonaphthalin-8-sulfonsäure wurde mit 20 Prozent. Salzsäure am

¹⁾ Für das Tri-Na-Salz mit 4 H₂O berechnet sich S 12,5 und N 7,3.

Rückflußkühler gekocht. Schon nach kurzem Erwärmen ist das gesamte Bisulfit als schweflige Säure abgespalten, und nach 3—4 stündigem Kochen scheidet sich ein weinrot gefärbter Bodensatz ab. Dieser löst sich in konz. Schwefelsäure mit reiner, intensiv blauer, in Alkali mit rotbrauner Farbe und bildet auf Zugabe von Hydrosulfit eine gelbe Küpe. In Alkohol ist er schwer löslich, dagegen leicht in Pyridin. Daraus umkrystallisiert, bildet das reine Dinaphthocarbazonchinon honiggelbe bis rot gefärbte wetzsteinförmige Krystallnadeln, die im Vakuum z. T. in hellgelben Blättchen sublimieren.

Darstellung der 1-Hydrazino-anthrachinon-2-sulfonsäure

Hydrazino-anthrachinonsulfonsäuren wurden anscheinend bis jetzt noch nicht dargestellt. Möhlau¹⁾ hat Hydrazine aus den nicht sulfonierten Aminoanthrachinonen hergestellt. Seine Beobachtung, daß bei der Reduktion der Diazoverbindungen aus den Aminoanthrachinonen die Meyer-Leccosche Methode vollkommen versagt, hat auch hier im Falle der 1,2- und der 2,3-Aminoanthrachinonsulfonsäure ihre Bestätigung gefunden. Es wurden deshalb, in Anlehnung an das von Möhlau angegebene Verfahren, 30 g 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure in 120 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und dann unter kräftigem Rühren in 150—180 ccm Wasser eingegossen. In den entstandenen Brei ließen wir unter guter Kühlung eine Lösung von 8 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser zufließen (Mündung des Tropftrichters in der Flüssigkeit). Die Diazotierung ist beendet, wenn mit Jodkaliumstärkepapier überschüssiges Nitrit angezeigt wird und eine Probe des Reaktionsgemisches, in Wasser gegossen, nicht rotgelb, sondern grau ausflockt. Das Diazoniumsulfat wurde abgesaugt, in Wasser gelöst, mit konz. Pottaschelösung neutralisiert und in eine Lösung von 22 g Kaliumsulfid langsam eingetrührt. Das entstandene Diazosulfonat wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und bei 70—80° zum anthrachinonylhydrazin-N, 2-disulfonsauren Salz, durch Zugabe einer Lösung von 30 g Zinnchlorür in 80 ccm konz. Salzsäure, reduziert. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von intensiv

¹⁾ Möhlau, Ber. 45, 2288 (1912); vgl. D.R.P. 231786; Frdl. X, 750 (Chem. Zentralbl. 1912, I, 179).

Rot nach Gelb. Durch Einengen und Aussalzen wurde das disulfonsaure Salz erhalten und dieses durch schwaches Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure in die 1-Hydrazino-2-monosulfonsäure übergeführt, die, aus Wasser umkristallisiert, ein gelbes Pulver bildet.

3,955 mg Subst.: 0,296 ccm N (23°, 721 mm).

$C_{11}H_{10}O_6N_2S$ (Mol.-Gew. 318) Ber. N 8,7 Gef. N 8,2

Phenonaphthocarbazolchinon-6-sulfonsäure
aus „Croceinorange-Phenylhydrazin-Gelb“ und Salzsäure

Der von Bucherer und Sonnenburg¹⁾ dargestellte gelbe Farbstoff aus Croceinorange und Phenylhydrazin-Bisulfit wurde mit 20 Prozent Salzsäure auf dem Wasserbad ungefähr 10 bis 15 Stunden erhitzt. Es entwickelten sich Schwefligsäuredämpfe. Nach Beendigung der Reaktion wurde in einer Porzellanschale bis auf ein Drittel des Volumens eingedampft. Neben reichlichen Mengen von Kochsalz und Ammonchlorid schied sich ein gelb bis hellbraun gefärbtes Pulver ab. Dieses ist in Ammoniak und Natronlauge löslich und läßt sich in dieser Lösung mit Hydrosulfit verküpen. Die Reinigung dieses so erhaltenen Küpenfarbstoffes bereitete wegen seiner großen Löslichkeit und seiner geringen Neigung zu krystallisieren einige Schwierigkeiten. Durch öfteres Lösen in Alkohol, dem etwas Pyridin zugesetzt war, erhielten wir ihn schließlich in Form hellorange gefärbter Krystalle.

3,912 mg Subst.: 0,150 ccm N (21°, 719 mm). — 9,1942 g Subst.:
0,1588 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_9O_6NS$ (Mol.-Gew. 329) Ber. N 4,25 S 9,74 N:S 1:2,3
Gef. „ 4,21 „ 10,8 „ 1:2,5

Kondensation von Anilin-diazo- β -Oxynaphthoesäure
mit Phenylhydrazin und Bisulfit

2,3-Oxynaphthoesäure ist beim Kochen mit Bisulfit nicht beständig, da sofort die Carboxylgruppe abgespalten wird, eine Tatsache, die schon Bucherer und Seide²⁾ bei der Kondensation von β -Oxynaphthoesäure mit Phenylhydrazin festgestellt haben.

¹⁾ A. a. O., S. 42.

²⁾ Bucherer u. Seide, dies. Journ. [2] 77, 408 (1908).

Versucht man nun, den Azofarbstoff aus der β -Oxynaphthoesäure und diazotiertem Anilin nach den Bedingungen, die von Bucherer und Stickel¹⁾ für das Gelb 4 angegeben wurden, zu kondensieren, so zeigte sich, daß man über das Anlagerungsprodukt von Bisulfit an Anilin-diazo- β -naphthol nicht hinauskommt, indem nämlich durch Kohlensäureabspaltung der unlösliche Anilin-diazo- β -naphtholfarbstoff entsteht, der in dieser Form nur mit Bisulfit, nicht aber mit Phenylhydrazin weiter reagiert. Wir gingen deshalb so vor, daß wir zunächst den roten β -Oxynaphthoesäure-azofarbstoff mit Wasser anteigten und die Suspension zum Kochen erhitzen. Dazu ließen wir eine ebenfalls bis zum Kochen erhitzte Lösung der entsprechenden Menge Phenylhydrazin-Bisulfit zufließen. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad schieden sich gelbe Krystalle in großer Menge ab, die abfiltriert wurden. Das Rohprodukt wurde getrocknet, zur Entfernung des in geringer Menge vorhandenen Anilin-diazo- β -naphtholfarbstoffs 2—3 mal mit Benzol ausgekocht und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der reine Farbstoff bildet kanariengelbe Nadeln (Gelb 5).

0,1052 g Subst.: 0,0596 g BaSO₄.

C₂₂H₁₉N₄O₆SNa (Mol.-Gew. 441) Ber. S 7,3 Gef. S 7,7

Beim Kochen mit Alkali entsteht der entsprechende Hydrazinoazofarbstoff, der gleichfalls aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde.

1,341 mg Subst.: 0,643 ccm N (22°, 723 mm).

C₂₁H₁₈N₄ (Mol.-Gew. 339) Ber. N 16,7 Gef. 16,3

Phenonaphthocarbazolchinon aus Gelb 5 mit 20prozent. Salzsäure

Kocht man das oben beschriebene Gelb 5 mit 20prozent. Salzsäure, so treten die gleichen Änderungen des Farbtons der Reaktionslösung ein, wie sie bereits beim Gelb 4 beschrieben worden sind. Zum Schluß erhielten wir das bekannte Phenonaphthocarbazolchinon neben Anilin und Ammonchlorid.

Kondensation des Anilin-diazo- β -Oxynaphthoesäurefarbstoffs mit p-Chlorphenylhydrazin

Unter Anwendung der bereits besprochenen Vorsichtsmaßregeln gelang auch die Kondensation des Azofarbstoffes mit

¹⁾ Bucherer u. Stickel, a. a. O., S. 337.

dem p-Chlorderivat des Phenylhydrazins. Das p-Chlorgelb 5, das nur eine Sulfogruppe in seinem Molekül enthält, krystallisiert in blaßgelben Nadeln, die auffälligerweise in Wasser viel leichter löslich sind als das p-Chlorgelb 4 mit seinen zwei Sulfogruppen. Auch sublimieren die Krystalle des p-Chlorgelb 5 im Vakuum schon bei etwa 200°.

0,1920 g Subst.: 0,1706 g BaSO₄.
 C₁₇H₁₃N₃O₂SClNa (Mol.-Gew. 521) Ber. S 11,5 Gef. S 12,2

In bekannter Weise ließen sich der Hydrazinoazofarbstoff durch Kochen mit Alkali und das p-Chlorphenonaphthocarbazolchinon durch Erhitzen mit Salzsäure erhalten.

**Kondensation von Anilin-diazo-2,8-naphtholsulfonsäure
mit Phenylhydrazin und Bisulfit**

100 g Anilin-diazo-2,8-naphtholsulfonsäurefarbstoff wurden in Wasser gelöst und zur kochenden Lösung 30 g Phenylhydrazin und 600 ccm Bisulfitlauge gegeben. Nach 10—12 stündigem Erhitzen war die Reaktion beendet. Der entstandene Farbstoff wurde ausgesalzen und aus Wasser umkrystallisiert; er bildet lange gelbe Nadeln.

0,1152 g Subst.: 0,084 g BaSO₄.
 C₂₇H₁₈N₄S₂Na₂ (Mol.-Gew. 544) Ber. S 11,7 Gef. S 10,1

**Gelb aus Anilin-diazo-2,8-Naphtholsulfonsäure
+ 20 Prozent. Salzsäure**

Das oben beschriebene „Gelb“ wurde am Rückflußkühler mit 20 Prozent. und später auch mit konz. Salzsäure gekocht. Es trat aber keine Veränderung ein. Die gelbe Lösungsfarbe wurde zwar nach mehrtägigem Kochen etwas dunkler, der abfiltrierte Rückstand zeigte jedoch nicht die Eigenschaften des erwarteten Phenonaphthocarbazolchinons. Er ergab vielmehr beim Kochen mit Natronlauge den bekannten roten Hydrazinoazofarbstoff, erwies sich also als unverändertes Ausgangsmaterial. 50 Prozent. Schwefelsäure bewirkt zwar schon in der Kälte Abspaltung von schwefliger Säure, führt aber ebenfalls nicht zum Phenonaphthocarbazolchinon. Das aus Anilin-diazo-2,8-naphtholsulfonsäure und p-Chlorphenylhydrazin-Bisulfit dargestellte „Gelb“ erwies sich gegen Kochen mit Salzsäure gleichfalls als beständig.

I. Einwirkung von 20 Prozent. Salzsäure auf das Bisulfitanlagerungsprodukt aus Orange II

20 Prozent. Salzsäure, zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Anlagerungsproduktes von Bisulfit an Orange II gegeben, bewirkt schon in der Kälte eine kräftige Entwicklung von Schwefeldioxyd. Bei 10—16 stündigem Kochen am Rückfluß verschwindet allmählich der Farbstoff aus der Lösung, und schließlich hinterbleibt ein grauer Bodensatz und eine farblose Lösung. Im Röhrchen trocken erhitzt, liefert diese graue Substanz ein gelbes Sublimationsprodukt. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man lanzettförmige, gelbe Nadelchen, die bei etwa 180° schmelzen. Auch in seinen sonstigen Eigenschaften stimmt das erhaltene Produkt mit dem Oxynaphthochinon überein; so zeigt z. B. das Anilid denselben Schmelzpunkt wie das nach Liebermann¹⁾ aus Oxynaphthochinon dargestellte Produkt, nämlich 179—180°.

II. 2-Oxy- α -naphthochinon aus Orange II

100 g Orange II wurden mit etwa 500 ccm 20 Prozent. Salzsäure am Rückflußkühler erhitzt. Nach kurzer Zeit krystallisierte die freie Farbstoffsäure in roten, metallisch glänzenden Nadelchen aus. Nach 12—16 stündigem Kochen zeigte der Kolbeninhalt nicht mehr das intensive Gelbroth des Orange II, sondern nur mehr einen schwach weinroten Ton. Beim Kochen einer Probe mit Alkali und Hydrosulfit entstand eine gelb gefärbte Küpe eines anderen Farbstoffes, die beim Aufgießen auf Papier rasch den tiefdunkelbraunen Ton der alkalischen Lösung zurückgewann. Aus der weinroten Lösung schieden sich beim Erkalten reichliche Mengen feiner braunschwarzer Krystallnadelchen ab, die abfiltriert wurden. Die Gesamtausbeute betrug ungefähr 40 g Rohprodukt (enthält Sulfanilsäure).

Die Löslichkeit der so gewonnenen Kryställchen in Wasser ist sehr gering; in konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit karminroter Farbe. Mit Erdalkalien liefert die Substanz wasserlösliche Salze, mit deren Hilfe dann auch die Reinigung

¹⁾ Liebermann, Ann. 211, 82 (1882); vgl. ferner O. Fischer, Ber. 25, 2732 (1892).

sich durchführen ließ. Zu diesem Zwecke wurde der Krystallniederschlag längere Zeit mit einer Aufschlammung von Bariumcarbonat gekocht und schließlich vom Ungelösten abfiltriert. Beim langsamen Einengen auf dem Wasserbad schied sich das Bariumsalz des Oxynaphthochinons in schönen glänzenden sienabraunen Nadeln aus. Durch Zersetzen mit Säuren ließ sich daraus ein sehr reines Produkt gewinnen, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder besser durch Sublimieren im Vakuum (13—15 mm) bei ungefähr 112° weiterhin gereinigt wurde. Während das sehr unreine Rohprodukt unscharf zwischen 160 und 170° schmolz, zeigten die gereinigten bernsteingelben Krystallnadeln den scharfen Schmp. 179°, der auch in der Literatur für das Oxynaphthochinon angegeben ist.¹⁾

Im Reagenzglas zusammen mit Zinkstaub erhitzt, liefert die Substanz ein weißes Sublimationsprodukt, das sich als Naphthalin erwies. In dem salzsauren Filtrat des Reaktionsgemisches war neben Ammoniak noch Sulfanilsäure vorhanden. Phenylhydrazin-p-sulfonsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Orange I und 20 Prozent. Salzsäure

Versuche, analog wie beim Orange II, den Sulfanilsäurediazo- α -naphtholfarbstoff durch Kochen mit Salzsäure in 2-Oxy- α -naphthochinon überzuführen, führten nicht zu dem gewünschten Erfolg. Es trat zwar nach längerem Erhitzen sichtlich eine Veränderung des Farbtönen der Lösung von Violettblau nach Siena- bis Olivbraun ein; auch konnte ein schwarzer Bodensatz abfiltriert werden, der aber bisher allen Versuchen, ihn zu reinigen, trotzte. Im Filtrat konnte auch diesmal neben Ammoniak noch Sulfanilsäure nachgewiesen werden.

β -Anilino- α -naphthochinon aus Orange II durch Erhitzen mit Anilin und Salzsäure

50 g Orange I wurden mit 400 ccm 10 Prozent. Salzsäure und 100 g Anilin 10—16 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Vorübergehend ausgeschiedene Krystallnadeln der freien Farb-

¹⁾ Martius u. Griess, Ann. 134, 877 (1835); Graebe, Ann. 154, 821 (1871); Diehl u. Merz, Ber. 11, 1815 (1878).

stoffsäure gingen nach längerem Kochen in Lösung. Schließlich erhielten wir neben der schwach oliv gefärbten Lösung einen schwarzbraunen Bodensatz, von dem abfiltriert wurde. In der Mutterlauge konnten wieder Ammoniak und Sulfanilsäure nachgewiesen werden, hingegen keine Phenylhydrazin-p-sulfonsäure. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 20—25 g.

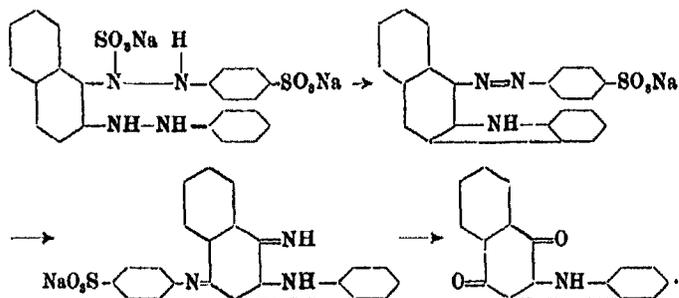
Der schwarzbraune Rückstand ist in Alkohol löslich und kristallisiert daraus in schönen rubinroten, zu Drusen vereinigten Nadeln. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit weinroter Farbe. Aus dem rohen Farbstoffgemisch wurde u. a. eine in verdünnter Salzsäure unlösliche Verbindung erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 187—189°. Ein Vergleich mit dem aus Oxynaphthochinon und Anilin in Eisessig dargestellten Anilinnaphthochinon ergab keinen Unterschied. Auch ließ sich das oben beschriebene Produkt durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure in Oxynaphthochinon überführen. Versuche, an Stelle des Anilins Phenylhydrazin oder Phenylhydrazin-p-sulfonsäure zu verwenden, führten nicht zu den erhofften Produkten.

Zusammenfassung der Ergebnisse

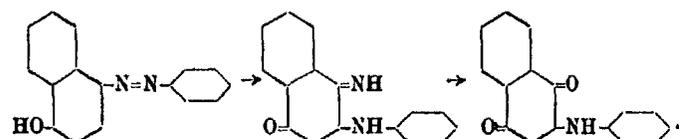
Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurde die Aufklärung des eigenartigen Reaktionsverlaufs bei der Bildung von Phenonaphthocarbazolchinon aus dem sogenannten „Gelb 4“ durch Kochen mit Salzsäure von verschiedenen Seiten her in Angriff genommen.

Die von Bucherer und Rauch geäußerte Vermutung, daß bei der Reaktion Phenylhydrazin-p-sulfonsäure entsteht, konnte nicht bestätigt werden. Es wurde vielmehr festgestellt, daß Sulfanilsäure und Ammoniak entstehen. Sulfanilsäure konnte in reichlichen Mengen isoliert werden, während die Abwesenheit von Phenylhydrazin-p-sulfonsäure durch den negativen Ausfall der Probe mit Isatin sichergestellt wurde. Die bisherige Auffassung des Reaktionsmechanismus erhält dadurch eine grundsätzliche Abänderung insofern, als die Entstehung eines Chinons aus einem Azofarbstoff durch intramolekulare Wanderung oder Umlagerung erklärt werden kann, und zwar erscheint nach unseren Untersuchungen die Annahme einer

Wanderung vom Stickstoff in den Kern und einer anschließenden Hydrolyse als die geeignetste:



Dazu steht in enger Beziehung die alte Beobachtung von O. Fischer und Hepp, die aus Anilin-diazo- α -naphthol durch Erhitzen mit Eisessig neben anderen Produkten Anilinnaphthochinon erhielten:



Eine weitere Stütze der oben ausgesprochenen Annahme einer Wanderung und Hydrolyse bilden die Ergebnisse der Versuche beim Kochen von Orange I und Orange II mit Salzsäure, wobei Orange I, bei Gegenwart von Anilin, Anilinnaphthochinon und Orange II, mit Salzsäure allein, Oxynaphthochinon lieferten.

Weiterhin wurden Derivate des Gelb 4 hergestellt, und zwar unter Verwendung der folgenden Hydrazine: p-Chlorphenylhydrazin, p-Bromphenylhydrazin, o- und p-Methoxyphenylhydrazin, 2,8-Naphthylhydrazinsulfonsäure und 2-Hydrazino-anthrachinon-3-sulfonsäure.

Von sonstigen Azofarbstoffen wurden die folgenden mit Phenylhydrazin und Bisulfit kondensiert: Anilin-diazo-oxy-naphthoesäure, Anilin-diazo-2,6-naphtholsulfonsäure und Anilin-diazo-2,8-naphtholsulfonsäure.

Während p-Chlorphenylhydrazin, p-Bromphenylhydrazin und 2,8-Naphthylhydrazinsulfonsäure sich mit den betreffenden

Azofarbstoffen mit guten Ausbeuten kondensieren ließen, waren die Ausbeuten bei o- und besonders bei p-Methoxyphenylhydrazin weniger befriedigend. Die Kondensationsversuche mit den Anthrachinonylhydrazinen schlugen vorläufig fehl; doch ist zu hoffen, daß bei Verwendung von Anthrachinonylhydrazindisulfonsäuren die Löslichkeit in Bisulfit genügend groß ist, um eine Kondensation mit Orange II zu ermöglichen. Der Anilin-diazo- β -oxynaphthoesäurefarbstoff ist gegen Kochen mit Bisulfit recht empfindlich; doch konnte auch bei diesem die Kondensation mit Phenylhydrazin durchgeführt werden, noch ehe sich unter Abspaltung von CO_2 der unlösliche Anilindiazo- β -naphtholfarbstoff bilden konnte, der die zu dem entsprechenden „Gelb“ führenden Reaktionen nicht eingeht.

Beim Kochen mit Salzsäure lieferten alle bisher dargestellten Derivate des „Gelb 4“ die entsprechenden Phenonaphthocarbazolchinone, mit Ausnahme des in der 8-Stellung sulfonierten Gelbs aus dem Azofarbstoff der 2,8-Naphtholsulfonsäure, das sich als überaus widerstandsfähig erwies und selbst beim anhaltenden Kochen mit konz. Säure kein Carbazolchinon ergab.

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen
Hochschule München

43-111
**Über die Einwirkung
schwefligsaurer Salze auf aromatische
Amino- und Hydroxylverbindungen**

(16. Mitteilung)

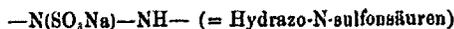
**Über Carbazole und Carbazolchinone
(Küpenfarbstoffe der α -Naphthochinonreihe)**

Von **Hans Th. Bucherer** und **Mosuke Hayashi**

(Eingegangen am 2. November 1931)

A. Theoretischer Teil

Aus den Versuchen von Bucherer und Rauch¹⁾ geht hervor, daß bei der Kondensation von Phenylhydrazin mit der 2,1-Naphtholsulfonsäure als Nebenprodukte (neben dem Pheno-2,1-naphthocarbazol und der Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure) die Bisulfitverbindungen des Benzol-azo- β -naphthalins bzw. der Benzol-azo- β -naphthalin-1-sulfonsäure entstehen. Diese Bisulfitverbindungen gehen einerseits unter der Einwirkung von Alkali in Benzol-azo- β -naphthalin bzw. Benzol-azo- β -naphthalin-1-sulfonsäure über, während andererseits die Bisulfitverbindung der Benzol-azo- β -naphthalin-1-sulfonsäure sich durch weiteres Erhitzen mit Bisulfit in die Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure umwandeln läßt, so daß man jene Bisulfitanlagerungsprodukte der Azoverbindungen:



als Zwischenprodukte auf dem Wege zu den Carbazolderivaten ansehen kann. Bekanntlich aber lassen sich derartige Azoverbindungen der Naphthalinreihe auch nach einem älteren

¹⁾ Dies. Journ. [2] 132, 227 ff. (1931).

Verfahren¹⁾ verhältnismäßig leicht aus den entsprechenden Aminen über die Diazverbindungen erhalten, so daß insbesondere für die Dinaphthocarbazole die Möglichkeit besteht, sie auf dem eben angedeuteten Wege (aus den Aminen über die Diazverbindungen und die Bisulfitanlagerungsprodukte der Azokörper) darzustellen.

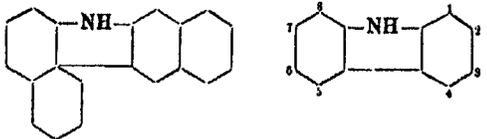
Zu diesem Zwecke versuchten wir zunächst, aus der 2,1-Naphthylaminsulfonsäure zu der entsprechenden Azoverbindung, der 2,2'-Azo-naphthalin-1,1'-disulfonsäure, zu gelangen, stießen allerdings hierbei auf unerwartete Schwierigkeiten, wenngleich es uns schließlich glückte, aus der Azodisulfonsäure eine Dinaphthocarbazol-1-sulfonsäure und schließlich das unsymmetrisch gebaute Dinaphthocarbazol selbst zu gewinnen. Wir versuchten im Hinblick auf diese wenig befriedigenden Ergebnisse nunmehr, auf anderem Wege zu den eben erwähnten Dinaphthocarbazolen zu gelangen, indem wir die 2,1-Naphtholsulfonsäure mit der 2,1-Naphthylhydrazinsulfonsäure mit Hilfe von Bisulfit kondensierten. Diese Synthese vollzog sich wesentlich glatter, so daß sowohl die Dinaphthocarbazol-1-sulfonsäure, als auch das Dinaphthocarbazol selbst in befriedigenden Ausbeuten gewonnen werden konnten.

Bei dieser Synthese hätte man erwarten können, daß aus dem symmetrisch gebauten primären Kondensationsprodukt (aus 2,1-Naphtholsulfonsäure und 2,1-Naphthylhydrazinsulfonsäure) schließlich ein symmetrisches 2,3-Dinaphthocarbazol entstehen würde. Es macht sich aber bei dieser Carbazolsynthese eine ähnliche Erscheinung bemerkbar, wie sie bereits Bucherer und Sonnenburg²⁾ bei der Kondensation von Phenylhydrazin mit der 2,1-Naphtholsulfonsäure feststellen konnten, indem nämlich bei der Carbazolbildung oder, wie das Auftreten der Bisulfitverbindung des Benzolazo- β -naphthalins beweist, schon bei der Entstehung der entsprechenden Hydrazo-N-sulfonsäure eine Abspaltung der Sulfogruppe in 1-Stellung eintritt, die bei der Kondensation der 2,1-Naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin allerdings nur teilweise sich vollzieht, so daß immerhin die reichliche Entstehung der Pheno-2,3-

¹⁾ D.R.P. 78225 (M. Lange); Frdl. 4, 1016.

²⁾ Dies. Journ. [2] 81, 28 ff. (1910).

naphthocarbazol-1-sulfonsäure möglich ist, während im vorliegenden Falle, bei der Kondensation der 2,1-Naphthol-sulfonsäure mit der 2,1-Naphthylhydrazinsulfonsäure, die eine der beiden Sulfogruppen (und zwar, wie wohl mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen ist, auch hier wohl wieder die Sulfogruppe der 2,1-Naphtholsulfonsäure) vollkommen abgespalten wird, eine Voraussetzung für die Entstehung des unsymmetrischen Dinaphthocarbazols, das nach neuerer Bezeichnung als 2,3,5,6-Dibenzocarbazol anzusprechen ist, gemäß der untenstehenden Bezifferung für das einfachste Carbazol:



Für diese Annahme spricht auch der Umstand, daß bei der Kondensation von Orange II mit der 2,1-Naphthylhydrazinsulfonsäure und Bisulfit (vgl. unten) in dem entstehenden Gelb XI die Sulfogruppe der 2,1-Naphthylhydrazinsulfonsäure erhalten bleibt, da dieses Gelb gemäß unserer Analyse drei Sulfogruppen enthält, die allerdings bei der Überführung in das Carbazolchinon (durch Erhitzen mit 25 Prozent. Salzsäure) sämtlich durch Hydrolyse abgespalten werden, so daß unmittelbar der entsulfonierte Chinonfarbstoff entsteht.

Wie ferner nämlich aus der Veröffentlichung von Bucherer und Rauch¹⁾ hervorgeht, lassen sich aus β -Naphthol-azofarbstoffen durch Kondensation mit Arylhydrazinen in Gegenwart von Bisulfit gelbe Zwischenprodukte erzeugen, die durch Erhitzen mit Mineralsäuren in Carbazolchinone übergeführt werden können, ein Vorgang, der, wie aus einer weiteren Veröffentlichung von Bucherer und Hanusch²⁾ hervorgeht, auf einer Umlagerung (d. h. Wanderung bestimmter Gruppen vom Stickstoff in den Kern) mit nachfolgender Hydrolyse beruht. Die Reaktion ist, wie gleichfalls inzwischen festgestellt wurde, einer allgemeineren Anwendung fähig, so daß mit der oben angedeuteten Synthese ein verhältnismäßig einfacher Weg zur

¹⁾ A. a. O., S. 239.

²⁾ Dies. Journ. [2] 132, 278 (1931).

Herstellung von Küpenfarbstoffen für Wolle gegeben ist, die durch gute Echtheitseigenschaften ausgezeichnet sind. Dabei hängt der Farbenton, wie zu erwarten, in weitgehendem Maße von der Natur des aromatischen Hydrazins ab, indem schon die Einführung von Methylgruppen genügt, um eine starke Verschiebung des Farbentons von dem Gelb des einfachsten Naphthocarbazolchinons (aus Orange II und Phenylhydrazin) nach Rot herbeizuführen.

Eine Schwierigkeit bei diesen Carbazolchinonsynthesen ergibt sich nun insofern, als einerseits gewisse Arylhydrazine in dem bisulfitischen Reaktionsgemisch schwer löslich sind und infolgedessen träger reagieren, während andere Arylhydrazine, wie Bucherer und Schmidt¹⁾ zeigten, durch Bisulfit, analog den entsprechenden primären Aminen, unter Abspaltung von Hydrazin in die bekannten Schweflig-Säure-Ester übergeführt werden, wobei dann noch weitere sekundäre Reaktionen zu erwarten sind, die unter anderem zur Bildung von Diarylhydrazinen (Hydrazoverbindungen) usw. führen.

Diese Schwierigkeiten lassen sich nun vermeiden, wenn man statt der schwer löslichen Arylhydrazinbasen die entsprechenden Sulfonsäuren (eventuell auch Carbonsäuren) verwendet und dabei, gemäß den durch die früheren Untersuchungen gewonnenen Erfahrungen, derartige Sulfonsäuren auswählt, in denen, durch die Stellung ihrer Sulfogruppe zur Hydrazinogruppe, diese letztere vor der Abspaltung durch Sulfit (unter Schweflig-Säure-Esterbildung) geschützt ist. Dies gilt bekanntlich für α -substituierte Amine und Hydrazine, die in 2- oder 3-Stellung sulfoniert sind, und für die β -substituierten Amine und Hydrazine, die eine Sulfogruppe in der 4-Stellung enthalten.

Unter Berücksichtigung der vorstehend verzeichneten Tatsachen bietet es keine Schwierigkeiten, die im bisulfitischen Reaktionsmedium löslichen Arylhydrazinsulfonsäuren mit Orange II und Bisulfit zu den gelben Zwischenprodukten zu kondensieren, ohne daß eine Abspaltung der Hydrazinogruppe stattfindet. Man erhält auf diese Weise und durch weitere Einwirkung von Mineralsäuren auf ihre gelben Zwischen-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 79, 369 ff. (1909).

produkte zunächst Carbazolchinonsulfonsäuren, die als solche natürlich infolge ihrer Löslichkeit nicht die Echtheitseigenschaften aufweisen, wie sie von Küpenfarbstoffen gefordert werden müssen. Es bedarf daher als Abschluß der Farbstoffsynthese noch einer Abspaltung der Sulfogruppen, die entweder durch einfache Hydrolyse beim Erhitzen auf höhere Temperatur herbeigeführt werden kann (vgl. oben), oder in Fällen, in denen diese Operation nicht glatt verläuft, wie insbesondere bei vielen β -Sulfonsäuren, mit Hilfe von Natriumamalgam.

Bei der Kondensation der 2-Naphthylhydrazin-4,8-disulfonsäure mit Orange II und Bisulfit verläuft die Synthese in normaler Weise. Bei der Überführung des dabei erhaltenen „Gelb XIII“ in das entsprechende Carbazolchinon bleibt nur die eine der beiden Sulfogruppen der genannten Disulfonsäure am Naphthalinkern haften, während die andere abgespalten wird (und zwar ist dies vermutlich die Sulfogruppe in 8-Stellung, die auch nach den Erfahrungen von Bucherer und Hanusch¹⁾ bei der Carbazolchinonbildung mittels der 2-Naphthylhydrazin-8-mono-sulfonsäure der Hydrolyse unterliegt). Da die Sulfogruppe in 4-Stellung sich unter den gleichen Bedingungen als vollkommen beständig erweist, so bedienen wir uns zu ihrer Entfernung des Natriumamalgams.

Weitere Synthesen von Küpenfarbstoffen bezogen sich auf die Carbazolchinone aus Azofarbstoffen des 2,7-Dioxynaphthalins und seines Monomethyläthers.

B. Experimenteller Teil

I. 2,2'-Azonaphthalin-1,1'-disulfonsäure

1. Darstellung der 2,2'-Azonaphthalin-1,1'-disulfonsäure (vgl. D.R.P. 78225)

88 g 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure (97,1 Prozent.) wurden in 15 ccm einer 2 Prozent. Sodalösung gelöst, und mit 140 ccm einer 20 Prozent. Natriumnitritlösung versetzt. Dieses Gemisch ließen wir unter gutem Umrühren in 250 ccm einer durch Eis gekühlten etwa 25 Prozent. Salzsäure in dünnem Strahle einlaufen, worauf sich nach kurzer Zeit die Diazo-

¹⁾ A. a. O., S. 282.

verbindung als schwach gelbfarbige Krystallmasse abschied. Nach einigen Stunden neutralisierten wir das Reaktionsgemisch durch Zusatz von Soda und ließen alsdann eine Lösung von 100 g neutralem Natriumsulfit in 300 ccm Wasser einlaufen. Nach dem Stehen über Nacht erwärmten wir bis ungefähr 60° C, und versetzten mit Kochsalz. Beim Abkühlen schied sich eine braungelbe Krystallmasse ab, die abgesaugt und mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen wurde. Wir erhielten 75 g = 80,5% der Theorie an rohem Natriumsalz der 2,2'-Azonaphthalin-1,1'-disulfonsäure. Das Salz wurde in heißem Wasser gelöst, heiß ein schwer löslicher, fast farbloser Körper abfiltriert und dann durch Zusatz von Kochsalz das Na-Salz wieder ausgefällt. Auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol konnte es nicht vollkommen rein erhalten werden, es bildete gelbe, glänzende Krystallnadelbüschel.

3,898 mg, 0,0926 g, 0,0979 g, 0,0946 g, 0,1081 g Subst.: 0,238, 6,870, 7,164, 6,772, 7,704 ccm (20,5, 21, 25, 26, 28°, 756, 718, 710, 710, 709 mm). — 21,700 mg Subst.: 25,160 mg BaSO₄.

C ₁₂ H ₁₀ O ₆ N ₂ S ₂ Na ₂	Ber. N 5,76	S 13,19
Gef. „	7,06, 8,14, 7,83, 7,64, 7,59	„ 15,89

Der Stickstoff- und Schwefelgehalt weichen somit nicht unerheblich von den theoretisch berechneten Werten ab.

Der Körper ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich; in konz. Schwefelsäure löst er sich mit roter Farbe; läßt man einige Stunden stehen, so ändert die Lösung ihren Farbton und wird dunkler.

2. Einwirkung von Salzsäure auf 2,2'-Azonaphthalin-1,1'-disulfonsäure (unrein)

15 g Na-Salz der 2,2'-Azonaphthalin-1,1'-disulfonsäure wurden in 115 ccm heißem Wasser gelöst, mit 35 ccm konz. Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler unter stetem Umrühren 1 Stunde erhitzt. Darauf wurde heiß von einem klebrigen dunkelroten Körper (4,2 g) dekantiert, der nur teilweise in Alkali, dagegen in Wasser und salzsäurehaltigem Wasser fast nicht löslich ist. Offenbar handelt es sich um ein Gemisch, das noch der näheren Untersuchung harzt. Aus der dekantierten Lösung schied sich beim Abkühlen ein fast farbloser Körper ab, der, abgesaugt (1 g) und

aus Wasser umkrystallisiert, bei 122° schmolz und auch durch den Mischschmelzpunkt als β -Naphthol erkannt wurde.

3. Einwirkung von Hydrosulfit in Eisessiglösung¹⁾ auf 2,2'-Azonaphthalin-1,1'-disulfonsäure (unreines Na-Salz)

5 g Natriumsalz wurden mit 50 ccm Eisessig am Rückflußkühler erwärmt, bis Lösung eintrat, mit 5 g Hydrosulfit versetzt und gekocht. Da die rotgelbe Farbe der Lösung auch nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen nicht verschwand, wurden noch 3 g Natriumhydrosulfit zugesetzt. Nach weiterem halbstündigem Kochen wurde das Reaktionsgemisch mit 50 ccm Wasser versetzt, ohne daß ein Niederschlag ausfiel, auch nicht als mit Sodalösung fast neutralisiert wurde. Als nunmehr mit 50 ccm konz. Salzsäure 5 Minuten gekocht wurde, konnte Naphthalin am Geruch erkannt werden. Ein braungelber Niederschlag wurde abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen (1,2 g). Nach dem Lösen in Alkohol und Abtrennen des Schwefels wurde in geringer Menge eine Substanz vom Schmelzpunkt 280—290° gewonnen.

Durch Neutralisieren von Filtrat und Waschwasser (vgl. oben) mit Ammoniak erhielten wir einen Körper vom Schmelzpunkt etwa 120° (1 g), der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser farblose feine, glänzende Kryställchen bildete, bei 124° schmolz und sich durch den Mischschmelzpunkt als reines β -Naphthylhydrazin erwies. Das Acetylderivat, das durch Acetylieren mit Eisessiganhydrid gewonnen wurde, schmolz bei 168° und das Benzylidenderivat bei 194°. Auch dieses Verhalten deckt sich mit dem des β -Naphthylhydrazins.²⁾

4. Einwirkung von Bisulfit auf 2,2'-Azonaphthalin-1,1'-disulfonsäure (unrein)

10 g Na-Salz wurden mit 50 ccm Bisulfitlösung von 38° B \acute{e} am Rückflußkühler gekocht. Die Disulfonsäure ging mit schwach gelber Farbe in Lösung; änderte aber allmählich ihren Ton, indem sie nach ungefähr 25 Stunden dunkelgrün fluoreszierte.

¹⁾ Vgl. Bucherer u. A. Heller, Diss. Techn. Hochsch. München 1926.

²⁾ Beilstein, 8. Aufl. IV, S. 928; Chem. Zentralbl. II 1903, S. 427.

Nach 33stündigem Erhitzen schied sich in der Kälte kein Niederschlag ab. Das Reaktionsgemisch wurde bis zur sauren Reaktion auf Kongopapier mit Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der schwefligen Säure erhitzt, wobei der Geruch des Naphthalins deutlich erkennbar war. Nach dem Erkalten und Abnutschen des entstandenen Niederschlags erhitzen wir die Mutterlauge auf dem Wasserbade, bis beim Abkühlen kein Niederschlag mehr zu gewinnen war. Durch Behandeln des Gesamtniederschlags mit Sodalösung wurde zunächst ein schwerer löslicher Anteil isoliert, der aus Wasser in schwach graugelben Nadelchen krystallisiert: Ausbeute 0,35—0,7 g.

3,670 mg Subst.: 0,1225 ccm N (23°, 708 mm). — 0,1122 g Subst.: 0,0206 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{SNa}$	Ber. N 3,80	Na 6,23
	Gef. „ 3,59	„ 5,95

Das Na-Salz der 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1-sulfonsäure löst sich ziemlich schwer in Wasser mit schwach veilchenblauer Fluorescenz und sehr schwer in Alkohol. Es läßt sich selbst aus sehr verdünnter Lösung durch wenig Alkali- oder Sodalösung ausfällen und löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt ein schwach grüner Niederschlag aus. Das Carbazol besitzt ein sehr geringes Kupplungsvermögen. Es wurde mit etwas Natriumacetat in Wasser heiß gelöst, mit Salzsäure bis zur ausgesprochen kongosauren Reaktion, darauf mit Diazosulfanilsäure versetzt und unter ständigem Rühren auf dem Wasserbade erwärmt. Allmählich färbt sich die Lösung rot, obwohl fast keine Schwefelsäure in ihr nachgewiesen werden kann.

Es gelang bisher nicht, aus den Mutterlaugen einheitliche Produkte zu gewinnen. Auch Abänderung der Reaktionsbedingungen bei der Einwirkung des Sulfits führte nicht zu besseren Ausbeuten an der Carbazolmonosulfonsäure.

5. Darstellung des 2,3,5,6-Dibenzocarbazols

0,7 g Natriumsalz der 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1-sulfonsäure wurden in 300 ccm Wasser suspendiert, mit 100 ccm 98 prozent. Alkohol versetzt und unter Erhitzen auf dem Wasserbade mit 50 g 4 prozent. Natriumamalgam in kleinen Mengen versetzt.

Nach 5 stündigem Erhitzen wurde der Niederschlag (0,5 g) heiß abgesaugt; er schmolz roh bei 288—292°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol wurde das Carbazol in analysenreinem Zustande in fast farblosen langen Nadelchen gewonnen.

0,1174 g Subst.: 5,644 ccm N (20°, 713 mm).

$C_{10}H_{11}N$ Ber. N 5,24 Gef. N 5,26

Es schmilzt bei 295—296° und löst sich leicht in Aceton, wenig in Benzol, schwer in Alkohol, mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure.

II. Kondensation von 2-Oxynaphthalin-1-sulfonsäure mit 2-Hydrazinonaphthalin-1-sulfonsäure

1. Darstellung

der 2-Hydrazinonaphthalin-1-sulfonsäure

99 g 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure (97,1 Prozent) wurden in 1000 ccm Wasser suspendiert und durch Zusatz von Soda in Lösung gebracht. Nach dem Filtrieren wurden 35 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, zugegeben. In 300 ccm einer eiskalten konz. Salzsäure ließen wir die gelöste 2,1-Säure unter kräftigem Rühren in dünnem Strahle einfließen. Hierauf wurde so lange gerührt, bis keine 2,1-Säure mehr nachweisbar war. Nach 3 Stunden wurde der Diazonaphthalinsulfonsäure, die sich zu einem großen Teil ausgeschieden hatte, eine kalte Lösung von 200 g Zinnchlorür in 200 ccm konz. Salzsäure in dünnem Strahle hinzugesetzt. Nach dem Stehen über Nacht wurde der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und dann mit kaltem Wasser ausgewaschen; die Ausbeute betrug 96 g (93,5% der Theorie). Beim Kochen mit 20 Prozent. Salzsäure entstand β -Naphthylhydrazin vom Schmelzpunkt 124°.

2. Darstellung

der 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1-sulfonsäure

23 g 2-Hydrazinonaphthalin-1-sulfonsäure wurden in 125 ccm Wasser suspendiert, mit Soda neutralisiert, mit 25 g Natriumsalz der technischen 2-Oxynaphthalin-1-sulfonsäure (etwa 86 Prozent) und 125 ccm Bisulfidlösung von 38° B \acute{e} versetzt und 16 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten schied sich kein Niederschlag ab. Das Reaktionsgemisch wurde bis

zur sauren Reaktion auf Kongopapier mit Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich keine schweflige Säure mehr nachweisen ließ. Der entstandene Niederschlag wurde abgenutscht, aus heißem Wasser und sehr wenig Alkali umkrystallisiert und dadurch in glänzenden Krystallnadelchen (6,5 g) gewonnen.

0,0957 g Subst.: 3,450 ccm N (22°, 712 mm). — 0,1895 g Subst.: 0,0365 g Na₂SO₄.

C₁₇H₁₁O₂NSNa Ber. N 8,80 Na 6,28 Gef. N 8,91 Na 6,07

Das Natriumsalz der 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1-sulfonsäure wurde, wie schon auf Seite 309 ff. beschrieben, mit Natriumamalgam behandelt. Die erhaltene Ausscheidung (95% der Theorie) schmolz bei 294—296° und nach dem Umkrystallisieren bei 295—296°. Eine Mischprobe mit dem aus der 2,2'-Azonaphthalin-1,1'-disulfonsäure erhaltenen 2,3,5,6-Dibenzocarbazol ergab keine Schmelzpunkterniedrigung.

III. Kondensation von Orange II mit 2-Hydrazinonaphthalin-4,8-disulfonsäure und Bisulfit

1. Darstellung

der 2-Hydrazinonaphthalin-4,8-disulfonsäure

212 g eines 65,7prozent. Mononatriumsalzes der 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure wurden in 500 ccm Wasser suspendiert, durch etwa 70 ccm 30prozent. Natronlauge in Lösung gebracht, die Lösung durch ein Faltenfilter filtriert und in Eiswasser gekühlt. Nach Zugabe von 40 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser ließen wir die Lösung in dünnem Strahle unter ständigem Umrühren in 200 ccm eisgekühlte konzentrierte Salzsäure langsam einlaufen. Nach einigen Stunden versetzten wir die durch Eis kalt gehaltene Diazolösung unter Umrühren mit einer gleichfalls durch Eis abgekühlten Lösung von 240 g Zinnchlorür in 200 ccm konz. Salzsäure. Nach 12 stündigem Stehen wurde die reichlich abgeschiedene 2-Hydrazinonaphthalin-4,8-disulfonsäure abgesaugt, mit Kochsalzlösung ausgewaschen, wieder in heißem Wasser gelöst und aus dieser Lösung mit konz. Salzsäure gefällt; Rohausbeute 127 g (93% der Theorie). Durch Umkrystallisieren aus reinem oder alkoholhaltigem Wasser erhält man die Säure in farblosen kleinen

Krystallen, die leicht löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol sind.

2. Darstellung des gelben Kondensationsproduktes (Gelb X)

10 g Orange II wurden mit 50 ccm Bisulfitlösung (38° B_é) und 10 g 2-Hydrazinonaphthalin-4,8-disulfonsäure unter Zusatz von 40 ccm Wasser und etwas Soda, bis zur Beendigung der Kondensation im Wasserbade erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde durch Entnahme von kleinen Proben, deren Aufgüsse miteinander verglichen wurden, verfolgt. Im Gegensatz zu den Synthesen mittels Phenylhydrazins¹⁾ war es im vorliegenden Falle nicht möglich, mit Hilfe von Natronlauge festzustellen, ob die Reaktion beendet war oder nicht, weil das gelbe Kondensationsprodukt mit Alkali gleichfalls nach hellrot umschlägt. Wir prüften daher auf Anwesenheit von 2-Hydrazinonaphthalin-4,8-disulfonsäure, indem wir eine Probe der Reaktionslösung mit Phenanthrachinon und Eisessig erhitzen. War noch 2-Hydrazinonaphthalin-4,8-disulfonsäure anwesend, so ließ ein Vergleich mit einem daneben angestellten blinden Versuch eine deutliche Vertiefung des Farbtons erkennen. Gegen das Ende der Reaktion erstarrte das Ganze, namentlich beim Erkalten, zu einem gelben Krystallkuchen. Nach 20—25 stündigem Erhitzen war die Reaktion beendet. Der Niederschlag wurde auf der Nutsche abgesaugt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen; Ausbeute 18 g (79% der Theorie). Aus der Mutterlauge konnte durch Aussalzen weiteres Gelb X erhalten werden; Gesamtausbeute 22 g (96,5% der Theorie). Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem Wasser wurde der Körper analysenrein erhalten.

0,1004 g Subst.: 9,282 ccm N (20°, 718 mm). — 0,2244 g Subst.:
0,0775 g Na₂SO₄.

$C_{22}H_{11}O_{11}N_4S_4Na_4$	Ber. N 7,02	Na 11,52
	Gef. „ 6,89	„ 11,18

Der gelbe Körper krystallisiert in gelben Nadelchen, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Gegen Hydro-sulfit ist das Gelb X ziemlich beständig; in verdünntem

¹⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 103, 337 (1925).

Ammoniak gelöst und mit Hydrosulfit erhitzt, bleibt es, im Gegensatz zu Orange II, unverändert.

3. Darstellung des roten Hydrazinofarbstoffes (Rot X) aus dem gelben Kondensationsprodukt (Gelb X) mittels Alkali

15 g Gelb X wurden heiß in 40 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm 30 prozent. Natronlauge $\frac{1}{2}$ Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt. Zuerst färbte sich die Flüssigkeit dunkelrot, nach kurzer Zeit änderte sich der Farbton nach dunkelgrün, dunkelblau und dunkelrotbraun, um dann wieder dunkelrot zu werden. Nach Zusatz von Kochsalz wurde das Reaktionsgemisch gekühlt, das ausgefallene Rot X abgesaugt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen. Aus alkoholhaltigem Wasser wurde der Körper nach mehrmaligem Umkrystallisieren in feinen, analysenreinen, dunkelrot glänzenden Nadelchen gewonnen.

0,1205 g Subst.: 8,925 ccm N (24°, 710 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N_4S_2Na_2$ Ber. N 8,07 Gef. N 7,95

4. Überführung des Hydrazinoazofarbstoffes (Rot X) in den Disazofarbstoff in alkalischer Lösung mittels Luftsauerstoffes

10 g des roten Hydrazinoazofarbstoffes wurden in einer Porzellanschale mit 200 ccm $\frac{1}{2}$ prozent. Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt. Durch mehrmalige Zugabe von Wasser wurde die Lösung auf ungefähr gleicher Konzentration gehalten. Nach 10—15 Stunden war kein Rot X mehr feststellbar. Durch Aussalzen konnte das Oxydationsprodukt abgeschieden werden. Zur Reinigung wurde es in heißem Wasser gelöst, filtriert und nach Zugabe von Alkohol beim Abkühlen in feinen, glänzenden, dunkelbraunen Nadelchen erhalten.

0,0915 g Subst.: 6,800 ccm N (24°, 710 mm). — 0,1537 g Subst.: 0,0465 g Na_2SO_4 .

$C_{20}H_{15}O_2N_4S_2Na_2$ Ber. N 8,09 Na 9,97
Gef. „ 7,98 „ 9,80

Der Disazofarbstoff löst sich leicht in Wasser und ist fast unlöslich in stärkerem Alkali. Gibt man zu seiner schwach alkalischen Lösung Hydrosulfit, so erfolgt in der Kälte schon die Reduktion zum roten Hydrazinoazofarbstoff.

5. Einwirkung von Salzsäure auf Gelb X

10 g Gelb X wurden mit 100 ccm konz. Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade 1 Stunde erhitzt. Zuerst färbte sich das Gemisch rot, aber schon nach kurzer Zeit lieferte es einen rotbraunen krystallinischen Niederschlag, der nach dem Abkühlen abgesaugt wurde (4,4 g). Er krystallisierte aus der NatronlaugeLösung in dunkelroten, langen Nadeln aus. Das analysenreine Natriumsalz wurde durch Krystallisation aus Wasser in Form von gelben, kleinen Nadelchen gewonnen.

0,0948 g Subst.: 2,842 ccm N (23°, 709 mm). — 20,865 mg Subst.:
12,456 mg BaSO₄. — 0,1863 g Subst.: 0,0335 g Na₂SO₄.

C ₁₀ H ₁₀ O ₂ NSNa	Ber. N 3,51	S 8,03	Na 5,76
	Gef. „ 3,23	„ 8,20	„ 5,82

Das Natriumsalz der 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinonmonosulfonsäure löst sich in Wasser ziemlich schwer mit gelbroter Farbe, in Soda ist es sehr schwer, in schwach alkalischem Alkohol leicht mit tief dunkelroter, in Ammoniak mit roter Farbe löslich. Versetzt man die alkalische oder ammoniakalische Lösung mit Hydrosulfit, so schlägt die Farbe von rot nach hellgelb um; durch Oxydation erhält man die rote Lösung zurück. In konz. Schwefelsäure löst sich das Chinon mit violetter Farbe.

6. Darstellung des 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinons

2 g Na-Salz der 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinonmonosulfonsäure wurden in 100 ccm $\frac{1}{2}$ prozent. Natronlauge und 100 ccm Alkohol gelöst und unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure in der Kälte allmählich mit 80 g 4 prozent. Natriumamalgam versetzt. Nach vollendeter Einwirkung wurde das Reaktionsgemisch vom Quecksilber getrennt und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Alkohols eingedampft. Der Rückstand wurde abgesaugt und mit Natronlauge und Wasser ausgewaschen. Aus der Mutterlauge konnte mittels Na-Amalgam noch weiteres 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinon erhalten werden; Gesamtausbeute 1,2 g (= 80,5 % d. Th.). 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinon wurde in Alkohol unter Zusatz von wenig Natronlauge gelöst und dann auf dem Wasserbade eingedampft. Das Chinon krystallisiert in langen, violett-orange farbigen Nadeln. Es wurde abgesaugt, mit Wasser

ausgewaschen und dadurch als rotes krystallinisches Pulver gewonnen. Aus Pyridin konnte 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinon in kleinen, glänzenden, säulenförmigen, roten Nadelchen erhalten werden.

0,1205 g Subst.: 5,520 ccm N (23°, 709 mm).

$C_{20}H_{11}O_2N$ Ber. N 4,72 Gef. N 4,98

Das Chinon schmilzt bei 377—378° und ist in fast allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, außer in alkalihaltigem Alkohol¹⁾; in konz. Schwefelsäure löst es sich mit tief blauer Farbe. Ein Präparat, das wir der I. G. Farbenindustrie verdanken, und das unmittelbar aus Orange II und β -Naphthylhydrazin erhalten worden war, schmolz (einmal aus Pyridin umkrystallisiert) bei 377—378° und konnte durch den Mischschmelzpunkt als identisch mit unserer Verbindung erwiesen werden.

IV. Kondensation von Orange II mit 2-Hydrazinonaphthalin-1-sulfonsäure und Bisulfit

1. Darstellung des gelben Kondensationsproduktes (Gelb XI)

8 g 2-Hydrazinonaphthalin-1-sulfonsäure wurden in 50 ccm Wasser suspendiert, bis zur Lösung mit Soda versetzt und mit 10 g Orange II und 50 ccm Bisulfit auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktion ließ sich durch Proben genau verfolgen. Der Prozeß ist erst dann beendet, wenn eine Probe des Reaktionsgemisches, auf Filtrierpapier gebracht und mit konz. Natronlauge betupft, die gelbe Farbe kaum merklich verändert. Nach dem Erkalten wurde der ausgefallene gelbbraune Niederschlag abgenutscht, mit Kochsalzlösung ausgewaschen, zur Reinigung in heißem Wasser gelöst, heiß filtriert (unlöslicher Rückstand etwa 1,0 g), durch Aussalzen wieder ausgefällt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen; Ausbeute 10 g. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem Wasser wurde der Farbstoff analysenrein als ein gelbes krystallinisches, in Wasser sehr leicht, in Alkohol dagegen schwer lösliches Pulver erhalten.

¹⁾ Vgl. Chem. Zentralbl. 1927, II, 337; E.P. 264530).

0,1037 g Subst.: 7,458 ccm N (20°, 718 mm). — 0,1740 g Subst.:
0,0545 g Na₂SO₄.

C ₁₆ H ₁₀ O ₆ N ₄ S ₂ Na ₂	Ber. N 8,05	Na 9,91
	Gef. „ 7,92	„ 10,14

2. Rot XI aus Gelb XI

Gelb XI wurde heiß in Wasser gelöst und mit Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt, bis Tüpfelproben die Anwesenheit von Gelb XI nicht mehr anzeigten. Das abgeschiedene Rot XI war in Wasser schwerer löslich als der entsprechende Hydrazinofarbstoff der 2-Hydrazinonaphthalin-4,8-disulfonsäure.

3. Darstellung des Disazofarbstoffes aus Rot XI

Rot XI wurde in einer Porzellanschale in heißem Wasser und wenig Natronlauge gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt, bis alle Hydrazinoazoverbindung verschwunden war. Durch Aussalzen wurde der dunkelbraune Disazokörper abgeschieden.

4. Einwirkung von Salzsäure auf Gelb XI

10 g Gelb XI wurden mit 25 Prozent Salzsäure am Rückflußkühler ungefähr 5 Stunden gekocht. Die gelbe Farbe schlug bald nach Rot um, während gleichzeitig schweflige Säure abgespalten wurde. Schließlich wurde der entstandene bräunliche Niederschlag (8,5 g) abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Nach der Behandlung mit heißem Alkohol wurde der Rückstand aus Pyridin umkrystallisiert. Wir erhielten eine ziemlich geringe Menge kleiner roter Nadelchen vom Schmp. 377—378°, die sich durch ihren Mischschmelzpunkt als reines 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinon erwiesen.

V. Kondensation des Monoazofarbstoffs aus Sulfanilsäure (diazot.) + 2,7-Dioxynaphthalin mit Phenylhydrazin und Bisulfit

1. Darstellung des Azofarbstoffs¹⁾

38,1 g eines 91 Prozent 2,7-Dioxynaphthalins wurden in 16 g NaOH und 200 ccm Wasser gelöst und darauf 50 g sulfanilsaures Natron in üblicher Weise diazotiert. Nach Ablauf von 2 Stunden ließen wir die Diazosulfanilsäure unter Umrühren in die mit Eis abgekühlte Naphthollösung einlaufen.

¹⁾ Vgl. Dinglers Polytechn. Journ. 264, 238 (1887).

Die Reaktion soll bis zum Schluß alkalisch sein. Nach ungefähr 2 Stunden war eine vollkommene Abscheidung des Farbstoffs eingetreten. Die aus dunkelrotfarbigen Nadeln bestehende Krystallmasse wurde abgenutscht und mit Kochsalzlösung gut ausgewaschen; Ausbeute 75 g. Wir reinigten den Farbstoff durch Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem Wasser und erhielten ihn dadurch in Form dunkelroter Nadelchen.

0,0972 g Subst.: 6,587 ccm N (20°, 717 mm). — 0,2814 g Subst.: 0,0540 g Na₂SO₄.

C ₁₀ H ₁₁ O ₆ N ₂ SNa	Ber. N 7,05	Na 6,28
	Gef. „ 7,39	„ 6,21

Der Farbstoff löst sich sehr leicht in Wasser, dagegen schwer in Alkohol.

2. Darstellung des gelben Kondensationsproduktes (Gelb XII)

13 g Phenylhydrazin wurden mit 20 g Na-Salz des Farbstoffs aus Sulfanilsäure und 2,7-Dioxynaphthalin, 100 ccm Wasser und 200 ccm Bisulfitlösung in üblicher Weise kondensiert. Nach ungefähr 5 stündigem Erhitzen war die Reaktion vollständig; Ausbeute 30 g. Um festzustellen, ob noch unverändertes Ausgangsmaterial in dem abgeschiedenen Reaktionsprodukt enthalten war, wurden 3 g desselben mit 1,2 g Phenylhydrazin, 70 ccm Bisulfit und 30 ccm Wasser nochmals 10 Stunden gekocht, aber ohne daß eine Änderung dieses Körpers zu bemerken war. Durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Aussalzen erhielten wir den Farbstoff in Form eines hellgrünen Pulvers, das nach nochmaligen Umkrystallisieren aus Alkoholhaltigem Wasser und Trocknen bei 120° analysiert wurde.

0,0820 g Subst.: 7,250 ccm N (21°, 710 mm). — 0,1560 g Subst.: 0,0375 g Na₂SO₄.

C ₂₂ H ₁₆ O ₇ N ₄ S ₂ Na ₂	Ber. N 10,00	Na 8,21
	Gef. „ 9,59	„ 7,80

Das Gelb XII krystallisiert aus Alkohol-Wasser in hellgelben Büscheln feiner Nadeln und löst sich sehr leicht in Wasser, dagegen schwer in Alkohol. Er ist ziemlich empfindlich gegen Sonnenschein und etwas hygroskopisch.

Das Gelb XII wurde mit 10 Teilen 10 prozent. Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt. Schließlich färbte sich die Lösung tief dunkelrot. Beim Erkalten blieb der Hydra-

zinoazofarbstoff in Lösung. Durch Zusatz von Natriumbicarbonat stumpften wir das Ätznatron ab und erhielten den Farbstoff in Form einer klebrigen Masse. Wir lösten diese in wenig Natronlauge-haltigem Wasser und oxydierten in bekannter Weise an der Luft. Durch Aussalzen erhielten wir wenig Niederschlag, durch Zusatz von Natriumbicarbonat dagegen konnte der Disazofarbstoff in Form eines klebrigen Harzes restlos abgeschieden werden, das beim Stehen kristallinisch erstarrte.

3. Oxy-carbazol-chinon aus Gelb XII und Salzsäure

10 g Gelb XII wurden mit 100 ccm 25 Prozent Salzsäure 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der entstandene, schmutzig dunkelgrün gefärbte Bodensatz wurde mit Ammoniak ausgekocht, der Rückstand filtriert, in Alkali gelöst und sodann, nach dem Verdampfen eines Teiles des Wassers, der abgeschiedene schwarze amorphe Niederschlag durch Filtrieren entfernt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure neutralisiert, der ausgefallene Niederschlag mehrere Male aus Pyridin-Alkohol umkristallisiert und dadurch in feinen rotgelben Nadelchen erhalten, die sich bald beim Aufbewahren schön hellrot färbten.

0,0890 g Subst.: 4,480 ccm N (22°, 718 mm).

$C_{16}H_9O_2N$ Ber. N 5,33 Gef. N 5,43

Der Farbstoff schmilzt (nicht deutlich) über 370°, löst sich leicht in Alkali mit schwach grüner Fluorescenz und roter Farbe und läßt sich in dieser oder in ammoniakalischer Lösung mit Hydrosulfit zu einer hellgelben Küpe reduzieren. Er löst sich leicht in Pyridin, schwer in Alkohol und sehr schwer in Benzol oder Eisessig. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit dunkelvioletter Farbe, die beim Stehen in ein dunkelgrünstichiges Blau übergeht.

VI. Kondensation des Azofarbstoffs aus Sulfanilsäure und dem Monomethyläther des 2,7-Dioxynaphthalins mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Bisulfit

1. Darstellung des Monomethyläthers des Dioxynaphthalins

In Anlehnung an die bekannte Vorschrift¹⁾ wurden 80 g eines 91 Prozent 2,7-Dioxynaphthalins in 30 g Natriumhydroxyd

¹⁾ Vgl. H. Bünsly u. H. Decker, Ber. 38, 3272 (1905).

und 800 ccm Wasser gelöst und dann, unter Fernhaltung der Luft und stetigem Schütteln, 70 g Dimethylsulfat hinzugegeben. Nach mehrtägigem Stehen erhielten wir 40 g 2-Oxy-7-methoxynaphthalin (Schmp. 113—114°) und 6 g 2,7-Dimethoxynaphthalin (Schmp. 140°).

2. Darstellung des Monoazofarbstoffs

Sie erfolgte in analoger Weise wie auf S. 316f. beschrieben.

Der Farbstoff wurde durch Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem Wasser gereinigt und dadurch in dunkelroten Nadelchen gewonnen.

0,0959 g Subst.: 6,724 ccm N (22°, 718 mm) — 0,1550 g Subst.:
0,0276 Na₂SO₄.

C ₁₇ H ₁₅ O ₅ N ₂ Na	Ber. N 7,37	Na 6,05
	Gef. „ 7,66	„ 5,75

Der Farbstoff löst sich in Wasser sehr leicht und in Alkohol schwer.

3. Darstellung des gelben Kondensationsproduktes (Gelb XIII)

20 g Na-Salz des Azofarbstoffs wurden in 150 ccm Wasser und 200 ccm Bisulfit gelöst und mit 6,5 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhitzt; nach etwa 5—10 Stunden war die Kondensation beendet. Der entstandene Niederschlag war in Alkohol nur wenig und auch in Wasser nicht leicht löslich; bei schnellem Abkühlen schied er sich in schleimiger Form aus. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem Wasser erhielten wir feine gelbe Nadelchen.

0,1083 g Subst.: 9,635 ccm N (20°, 712 mm). — 0,1620 g Subst.:
0,0895 g Na₂SO₄.

C ₂₃ H ₂₀ O ₇ N ₄ S ₂ Na ₂	Ber. N 9,76	Na 8,01
	Gef. „ 9,77	„ 7,90

Auch das Gelb XIII ist ziemlich empfindlich gegen Sonnenschein.

4. Darstellung des Hydrazinofarbstoffes aus Gelb XIII und Überführung desselben in den Disazofarbstoff

Wir lösten 10 g Gelb XIII in 80 ccm Wasser und 40 ccm 30 prozent. Natronlauge und erhitzen auf dem Wasserbade

$\frac{1}{2}$ Stunde; danach war das gelbe Kondensationsprodukt verschwunden. Die Ausscheidung wurde nach dem Erkalten abgesaugt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen. Der dunkelrote Farbstoff wurde in einer Porzellanschale mit 1000 ccm Wasser und 5 ccm 10prozent. Natronlauge auf dem Wasserbade unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers erhitzt, bis kein Hydrazinoazofarbstoff mehr feststellbar war. Durch Ausfällen erhielten wir den Disazofarbstoff, der aus Wasser in rotbraun glänzenden Nadelchen krystallisierte.

0,0708 g Subst.: 7,704 ccm N (26°, 709 mm). — 0,8057 g Subst.: 0,0450 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2\text{SNa}$	Ber. N 11,97	Na 4,91
	Gef. „ 11,59	„ 4,77

Der Farbstoff löst sich in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol etwas leichter und in konz. Schwefelsäure zuerst mit violettstichiger Farbe, die aber allmählich blautichiger und zuletzt dunkelgrün wird.

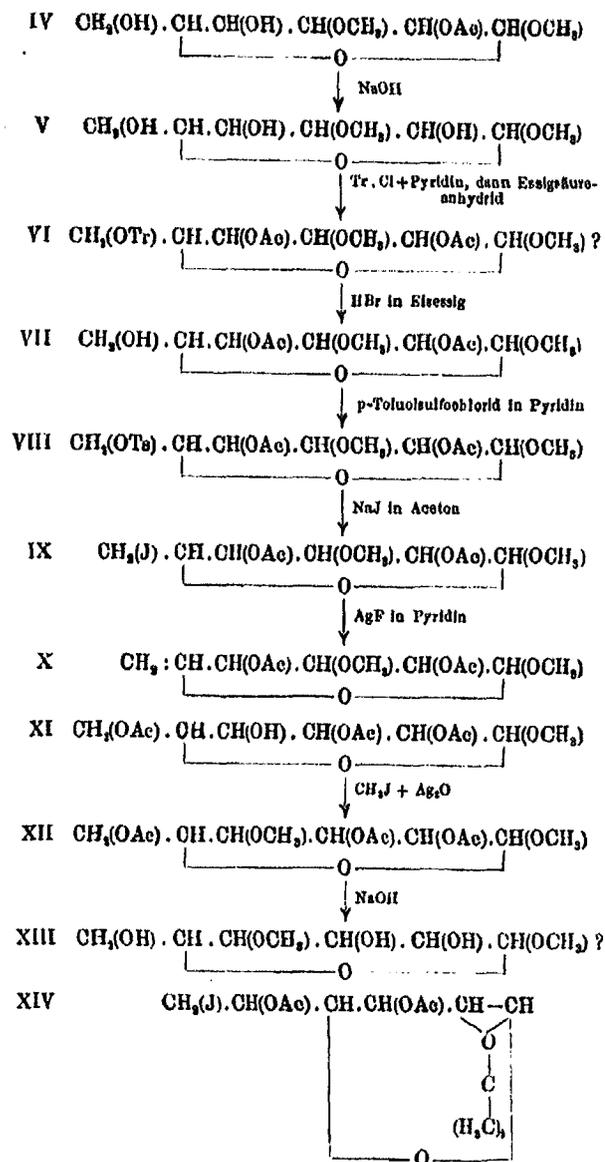
5. Methoxy-carbazol-chinon aus Gelb XIII und Salzsäure

Durch 8 stündiges Kochen von Gelb XIII mit 25prozent. Salzsäure wurde ein schwarzbraungefärbtes Rohprodukt gewonnen, das zu seiner Reinigung zunächst mit Ammoniak behandelt, dann in Alkohol gelöst und vom Ungelösten abfiltriert wurde. Der Alkohol wurde weggedampft und der dunkelrote Rückstand mehrere Male aus Pyridin-Alkohol umkrystallisiert. Der so erhaltene reine Farbstoff krystallisiert in feinen, roten Nadelchen und schmilzt bei 299°.

0,1418 g Subst.: 0,955 ccm N (22°, 710 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$	Ber. N 5,05	Gef. N 5,30
--	-------------	-------------

Das Chinon löst sich leicht in Pyridin, schwer in Alkohol. Der rote Ton der alkalischen Lösung schlägt bei Zugabe von Hydrosulfit in hellgelb um. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit dunkelvioletter Farbe, die aber allmählich blautichig wird.



Ac = Acetyl; Tr = Trityl. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$; Ts = p-Toluol-sulfonyl.

Im einzelnen sei dazu folgendes ergänzend bemerkt: Da beim Umsatz von Aceto-halogenzuckern mit Alkohol und Silberoxyd ohne besondere Maßregeln bisher nur die Entstehung von β -Glucosiden beobachtet ist, dürfen wir die Substanzen III bis X, besonders also auch V, als β -Glucoside annehmen.

Daß es sich bei diesen Verbindungen um Pyranosen handelt, ist durch die Reaktionsfolge VI—X sichergestellt.⁴⁾ Das ohne Schwierigkeiten erhaltene Diacetat des 3-Methyl- β -methyl-d-glucoseenids (X) reduziert Fehlingsche Lösung nicht, wird dagegen durch Säure zu einer schon bei Zimmertemperatur reduzierenden Substanz, wohl sicher die 3-Methyl-iso-rhamnonose⁶⁾, verseift.

Ausdrücklich bemerken möchten wir, daß für das Monoacetat (IV) auch die in anderen Fällen von Freudenberg⁶⁾ festgestellte Ortho-essigester-Formel diskutiert worden ist. In unserem Fall wird diese Formel ausgeschlossen durch die Tatsache, daß bei energischer Einwirkung von Alkali auch das letzte Acetyl entfernt wird, ohne daß die Glucosidbindung gelöst wird, weiter dadurch, daß das freie Methyl- β -methyl-d-glucosid, das zwar rein (Destillation), aber nicht krystallin erhalten werden konnte, durch Acetylieren ohne Schwierigkeit in das Ausgangsmaterial, das Triacetat (III) übergeführt werden kann.

Zu dem „Pyranosebeweis“⁴⁾ ist noch ein weiterer Versuch von Herrn Ernst Schmitz-Hillebrecht durchgeführt und auch in dieser Arbeit veröffentlicht. Es ist von ihm das 1,2-Monoaceton-3,5-diacetyl- β -d-glucopyranose-6-jodhydrin (XIV) dargestellt worden, um auch hier, ähnlich wie bei den Jodhydrinen der Glucopyranoside durch Abspaltung von Jodwasserstoff zu ungesättigten -Eeniden zu kommen, die aber in diesem Falle, da sie bei alkalischer Verseifung Oxyketone liefern würden, reduzieren müßten. Weder auf die bei den Jodhydrinen der Glucopyranoside glatt zu den -Eeniden führenden Methoden, noch auf andere energischere Weise ist es gelungen, Jodwasserstoff aus dem Molekül dieses Furanose-6-jodhydrins abzuspalten und ungesättigte Substanzen zu bekommen. Es scheint demnach die Entstehung einer 5,6-Doppelbindung wesentlich erleichtert zu werden, vielleicht erst möglich zu werden dadurch, daß das 5-Kohlenstoffatom dem (sauerstoff-

haltigen) Ring angehört, daß demnach die entstehende Doppelbindung eine semicyclische Doppelbindung ist.

Als zweites Substrat der β -Glucosidase haben wir weiter uns bemüht, das 4-Methyl- β -methyl-d-glucosid herzustellen: Durch Methylierung des 2,3,6-Triacetyl- β -methyl-d-glucopyranosids (XI)¹¹⁾ mit Silberoxyd und Jodmethyl (längeres Kochen) gelang es, eine freie Hydroxylgruppe zu methylieren und aus der so entstandenen Triacetylverbindung (XII) auf eine der üblichen Weisen die Acetyle abzuspalten und zu einer Substanz der gesuchten Zusammensetzung zu kommen (Formel XIII). Leider sind Acetat sowohl wie freies Glucosid (XII und XIII) amorph. Erst die weitere Untersuchung mit mehr Material wird feststellen können, ob in diesen beiden, bisher amorphen Substanzen wirklich Derivate der 4-Methyl-glucose vorliegen.

Die beiden so gewonnenen Substanzen 3-Methyl- β -methyl-glucosid (V) und 4-Methyl- β -methyl-glucosid (XIII) wurden nun als Substrate der β -Glucosidase des Emulsins dargeboten.

Die Einzelheiten der Spaltungsversuche, ebenso eine Tabelle der quantitativen Reduktion Fehlingscher Lösung durch 3-Methyl-d-glucose (nach Bertrand bestimmt), sind in der Dissertation Otto Lang, Leipzig 1932 mitgeteilt. Trotz Variation der Bedingungen, trotz langer Zeitdauer der Versuche und trotz Verwendung von hochwertigem, selbst aus süßen Mandeln hergestelltem Emulsin, ließ sich weder bei dem 3-Methyl-, noch bei dem 4-Methyl- β -methyl-d-glucosid eine Spaltung durch das Ferment feststellen.

Zu diesem negativen Resultat muß allerdings auf Grund von Versuchen, die demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, hinzugefügt werden, daß für die Frage der Spaltbarkeit der Glucoside eines Zuckers oder Zuckerderivates durch β -Glucosidase das Aglukon nicht gleichgültig ist, daß Methyl gerade für diese Zwecke eines der ungünstigsten, wenn nicht das Ungünstigste überhaupt ist.

Dem Institut für Physiologische Chemie der Universität Leipzig haben wir für die Ausführung von einem Teil der Mikroanalysen zu danken. Weiter sind wir der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft (Notgemeinschaft) für die Unterstützung dieser Arbeit zu ergebendem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche **β -Tetracetyl-3-methyl-d-glucose (I)**

84 g 3-Methyl-d-glucose⁷⁾ werden mit 42 g wasserfreiem Natriumacetat und 420 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler $2\frac{1}{4}$ Stunden gekocht. Die noch heiße braune Lösung wird in dünnem Strahl im Laufe von etwa 10 Minuten unter kräftigem Rühren in etwa 1700 ccm Eiswasser (aus destilliertem Wasser hergestellt) eingegossen. Das Rühren wird etwa 3 Stunden unter Kühlung der Flüssigkeit durch mäßige Kältemischung fortgesetzt und die dabei beginnende Krystallisation durch etwa 14 stündiges Aufbewahren bei 0° vervollständigt. Das schwach braungefärbte Rohprodukt wird aus 1300 ccm Wasser unter Anwendung von Carboraffin umkrystallisiert. Ausbeute 39 g, d. i. fast 25% d. Th., vom Schmp. 95—96° (korr.). Zur Analyse wurde noch einige Male aus Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt änderte sich nicht mehr.

0,1093 g Subst.: 0,1991 g CO₂, 0,0597 g H₂O. — 0,1564 g Subst.: 0,0982 g AgJ (Methoxylbestimmung).

C ₁₆ H ₃₂ O ₁₀ (362,18)	Ber. C 49,70	H 6,12	OCH ₃ 8,56
	Gef. „ 49,68	„ 6,11	„ 8,18

Acetylbestimmung nach Freudenberg⁸⁾:

0,3604 g Subst.: 20,09 ccm n/b-NaOH.

Ber. COCH ₃ 47,51	Gef. COCH ₃ 47,96
------------------------------	------------------------------

Die Drehung wurde in Chloroformlösung bestimmt:

$[\alpha]_D^{20} = -0,80 \cdot 8,1806 / 1,458 \cdot 0,5 \cdot 0,2518 = -5,2^\circ$.

Die Substanz ist leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer löslich in Wasser.

2,4,6-Triacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucosid (III)

40 g β -Tetracetyl-3-methyl-d-glucose werden mit 80 ccm einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig versetzt. Die beim Umschütteln rasch entstehende klare Lösung bleibt unter Feuchtigkeitsausschluß etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wird dann mit 160 ccm Chloroform aufgenommen, zweimal mit je 200 ccm Wasser ausgeschüttelt, die Chloroformlösung mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck (Badtemperatur höchstens 50°)

zum Sirup eingedampft. Qualitativ ergab dieser Sirup die Reaktion der erwarteten Aceto-Bromverbindung. Krystallisationsversuche schlugen fehl. Da er leicht zersetzlich ist, wurde er sofort weiter verarbeitet: 42 g eines solchen Sirups werden in 525 ccm absolutem Methanol mit 85 g Silbercarbonat 15 Stunden lang geschüttelt, die nun bromfreie Lösung nach Absaugen von den Silbersalzen (Auswaschen mit Methanol) unter vermindertem Druck eingeengt und die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels krystallin zurückbleibende Masse aus 500 ccm Wasser (Carboraffin) umkrystallisiert. Ausbeute 23,6 g, d. i. 64% d. Th. Die Substanz schmilzt bei 90—90,5° (korr.). Sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse mit Säuren. Zur Analyse wurde nochmals wie oben umkrystallisiert, ohne daß der Schmelzpunkt sich änderte.

0,0976 g Subst.: 0,1798 g CO₂, 0,0667 g H₂O. — 10,690 mg Subst.:
14,890 mg AgJ (Methoxyl).

C ₁₄ H ₂₂ O ₆ (334,18)	Ber. C 50,27	H 6,64	OCH ₃ 18,56
	Gef. „ 50,24	„ 6,51	„ 18,56

Zur Acetylbestimmung werden 0,2206 g Substanz bei Zimmertemperatur unter Ausschluß von Kohlendioxyd der Luft (Natronkalkrohr) in 49,10 ccm n/10-Natronlauge 5—6 Stunden aufbewahrt und dann mit n/10-Schwefelsäure (auf die Natronlauge mit Phenolphthalein eingestellt) zurücktitriert.

Verbraucht: 29,35 ccm Schwefelsäure (Phenolphthalein).

Ber. COCH₃ 38,62 Gef. COCH₃ 38,52

Die Drehung wurde in Chloroformlösung bestimmt.

$[\alpha]_D^{20} = -1,09.5,0941/0,2177.0,5.1,4675 = -34,8^\circ$

Die Substanz ist leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, schwerer in Wasser, so gut wie unlöslich in Petroläther.

2-Acetyl-3-methyl-β-methyl-d-glucosid (IV)

15,2 g Triacetyl-3-methyl-β-methyl-d-glucosid werden in 30 ccm absolutem Methanol mit 3,1 ccm einer frisch hergestellten, etwa n/10-Lösung von Natrium in Methanol 10 bis 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht⁹⁾, die Lösung filtriert, unter vermindertem Druck eingeengt und der krystalline Rück-

stand einmal aus etwa 90 ccm absolutem Methanol (Ausbeute: 3,8 g), dann noch zweimal aus je 25 ccm wasserfreiem Essigester umkristallisiert. Die Substanz schmilzt bei 144—144,5° (korr.). Ausbeute an reinem Produkt 3,2 g, d. i. 28% d. Th. Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse mit Säuren. Sie ist leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und Aceton, schwerer in Essigester und Chloroform, so gut wie unlöslich in Benzol.

4,864 mg Subst.: 7,690 mg CO₂, 2,810 mg H₂O. — 9,510 mg Subst.: 17,690 mg AgJ (Methoxyl).

C ₁₀ H ₁₈ O ₇ (250,14)	Ber. C 47,97	H 7,25	OCH ₃ 24,80
	Gef. „ 48,06	„ 7,31	„ 24,57

Die Acetylbestimmung wurde wie bei dem oben beschriebenen Triacetat durchgeführt.

0,1471 g Subst.: 5,95 ccm n/10-NaOH.

Ber. COCH₃ 17,20 Gef. COCH₃ 17,40

Die Drehung wurde in Chloroformlösung bestimmt.

$$[\alpha]_D^{20} = -0,54 \cdot 7,1224 / 1,4885 \cdot 0,0644 = -40^\circ$$

3-Methyl-β-methyl-d-glucosid (V)

8,8 g Triacetyl-3-methyl-β-methyl-d-glucosid werden mit 200,00 ccm n-Natronlauge übergossen. Die Substanz geht im Laufe von etwa 3 Stunden bei Zimmertemperatur in Lösung. Nach weiteren 17 Stunden werden dann 200,00 ccm n-Schwefelsäure (auf die Natronlauge genau eingestellt) zugegeben. Jeder Überschuß an Mineralsäure ist zu vermeiden. Die essigsäure Lösung wird unter vermindertem Druck (Badtemperatur höchstens 45°) zur Trockne eingedampft, der Rückstand einige Stunden bei stark vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet und in mehreren Portionen mit im ganzen 200 ccm Essigester erschöpfend ausgekocht. Die Auszüge hinterlassen nach dem Verdampfen unter vermindertem Druck einen schwach gelb gefärbten Sirup, der Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse reduziert. Krystallisationsversuche hatten keinen Erfolg. Die Substanz wurde schließlich zur völligen Reinigung bei 0,5—1 mm Druck im Luftbad (180 bis 210°) destilliert.

2,925 mg Subst.: 6,529 mg AgJ (Methoxyl).

Ber. OCH₃ 29,81 Gef. OCH₃ 29,50

Die Verseifung kann ebenso wie mit Natronlauge auch mit Bariumhydroxyd durchgeführt werden. Ein so gewonnenes Produkt wurde analysiert:

4,550 mg Subst.: 7,850 mg CO₂, 3,205 mg H₂O. — 6,015 mg Subst.: 13,140 mg AgJ (Methoxyl).

C₆H₁₀O₆ (208,18) Ber. C 46,18 H 7,75 OCH₃ 29,81
Gef. „ 45,85 „ 7,88 „ 28,86

Die Drehungsbestimmung in wäßriger Lösung ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = -0,44 \cdot 1,0292 / 0,0388 \cdot 0,5 \cdot 1,01 = -26,9^\circ$$

Die Substanz ist ein glasklarer, harter Sirup, der sich in Wasser und Alkohol leicht löst, schwerer in Essigester, sehr schwer in Benzol.

Durch Lösen von 2,0 g des 3-Methyl- β -methyl-d-glucosids in 5,5 ccm absolutem Pyridin, Zugabe von 9 ccm Essigsäureanhydrid, 48stündiges Aufbewahren bei Zimmertemperatur, vorsichtiger Zugabe von Wasser bis zur beginnenden Trübung und Eingießen in etwa 90 ccm eiskaltes Wasser erhält man 1,7 g, d. i. 53 % d. Th. an Triacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucosid, das sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit dem Ausgangsmaterial erweist.

6-Trityl-2,4-diacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucosid (VI)

2,3 g 2-Acetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucosid (krystallisiert) und 2,8 g Tritylchlorid werden in etwa 28 ccm absolutem Pyridin gelöst, nach 30stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur (Feuchtigkeitsausschluß) werden 9,5 ccm Essigsäureanhydrid zugegeben, nach weiteren 30 Stunden eine geringe Menge Wasser bis zur beginnenden Trübung zugetropft (Kühlung mit Eis) und dann das Gemisch in 90 ccm reines Eiswasser eingegossen. Der dabei sich abscheidende amorphe Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus absolutem Alkohol (Carboraffin) umkrystallisiert. Schmelzpunkt der zweimal umkrystallisierten Substanz 176,5—177,5 (korr.). Ausbeute 3,2 g = 65 % d. Th.

4,121 mg Subst.: 10,510 mg CO₂, 2,460 mg H₂O. — 11,560 mg Subst.:
10,070 mg AgJ (Methoxyl).

C ₂₁ H ₃₄ O ₈ (584,27)	Ber. C 69,68	H 8,41	OCH ₃ 11,61
	Gef. „ 69,55	„ 8,88	„ 11,50

Die Drehung wurde in Chloroformlösung bestimmt.

$$[\alpha]_D^{20} = -0,04 \cdot 4,8836 / 0,1318 \cdot 0,5 \cdot 1,471 = + 2^\circ$$

Die Substanz ist leicht löslich in Pyridin, Eisessig und Chloroform, schwerer in Methanol und Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

2,4-Diacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucosid (VII)

Eine warm bereitete und dann in Eis abgekühlte, noch nicht erstarrte Lösung von 14,35 g 6-Trityl-2,4-diacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucosid in 315 ccm Eisessig wird mit 4,5 ccm einer eiskalten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (bei 0° gesättigt) versetzt. Es tritt sofort starke Gelbfärbung (Halochromie) auf. Nach etwa einer Minute beginnt die Abscheidung von Tritylbromid. Nach etwa 8 Minuten wird dieses möglichst vollständig abgesaugt, das Filtrat in 400 ccm Wasser gegossen, die so entstehende Mischung zunächst mit 275 ccm, dann noch dreimal mit je 90 ccm Chloroform ausgeschüttelt; die vereinigten Auszüge werden mit Wasser, dann zweimal mit kalt gesättigter Kaliumbicarbonatlösung und nochmals mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der krystalline Rückstand wird in 45 ccm absolutem Alkohol gelöst, nach dem Abkühlen mit 45 ccm Äther und 50 ccm Petroläther versetzt; es krystallisieren 4 g, d. i. 51% d. Th., des Diacetats aus. Schmelzpunkt 140—142,5° (korr.). Die Substanz ergibt in Eisessig mit Schwefelsäure keine Gelbfärbung und reduziert Fehling'sche Lösung erst nach der Hydrolyse mit Säure. Sie löst sich leicht in Pyridin und Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther, so gut wie nicht in Petroläther.

4,730 mg Subst.: 8,525 mg CO₂, 2,870 mg H₂O. — 4,006 mg Subst.:
6,397 mg AgJ (Methoxyl).

C ₁₂ H ₂₀ O ₈ (292,16)	Ber. C 49,29	H 6,90	OCH ₃ 21,24
	Gef. „ 49,15	„ 6,79	„ 21,10

Die Drehungsbestimmung in Chloroform ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = -1,07 \cdot 3,6114 / 0,1486 \cdot 0,5 \cdot 1,474 = - 35,2^\circ$$

6-p-Toluolsulfosäure-2,4-diacetyl-3-methyl-
β-methyl-d-glucosid (VIII)

Eine Lösung von 4 g 2,4-Diacetyl-3-methyl-β-methyl-d-glucosid und 5,6 g p-Toluolsulfosäurechlorid in 28 ccm absolutem Pyridin wird nach 20stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur, unbekümmert um die Ausscheidung von krystallisierten Salzen, unter Eiskühlung in kleinen Portionen nach und nach mit insgesamt 800 ccm Wasser versetzt. Dabei fällt die gesuchte Substanz teils krystallin, teils amorph aus. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und Trocknen über Phosphorpentoxyd unter vermindertem Druck wird dieses Rohprodukt aus 35 ccm absolutem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 4,6 g, d. i. 75% d. Th.

Zu der quantitativen Bestimmung wurde noch weitere zweimal umkrystallisiert. Die Substanz schmilzt bei 90 bis 91,5° (korr.). Sie ist in Methanol, Aceton, Chloroform und Pyridin leicht löslich, in Alkohol schwerer löslich, in Wasser so gut wie unlöslich.

4,988 mg Subst.: 9,315 mg CO₂, 2,595 mg H₂O. — 8,617 mg Subst.: 3,696 mg AgJ (Methoxy).

C ₁₆ H ₂₂ O ₁₀ S (446,28)	Ber. C 51,09	H 5,87	OCH ₃ 13,90
	Gef. „ 50,97	„ 5,83	„ 13,50

Schwefel wurde nur qualitativ bestimmt. Die Drehungsbestimmung in Chloroform ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = -0,51 \cdot 1,7228 / 0,0983 \cdot 0,5 \cdot 1,468 = -12,2^\circ.$$

2,4-Diacetyl-3-methyl-β-methyl-d-glucosid-
6-jodhydrin (IX)

2 g des p-Toluolsulfosäureesters werden mit 2 g wasserfreiem Natriumjodid in 26 ccm absolutem Aceton 20 Stunden lang im Einschlußrohr auf 100° erhitzt, die Lösung von dem ausgeschiedenen Natriumsalz abfiltriert und das Filtrat in 200 ccm destilliertes Wasser eingeführt. Es scheiden sich 1,3 g des Jodhydrins (d. i. 72% d. Th.) in krystalliner Form ab.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus etwa 130 Teilen heißem Wasser (Carboraffin) wird die Substanz gereinigt. Sie schmilzt bei 100,5—101,5° (korr.). Sie ist leicht löslich in

Methanol, Alkohol, Aceton, Pyridin und Chloroform, recht schwer löslich in Wasser.

4,282 mg Subst.: 5,686 mg CO₂, 1,810 mg H₂O. — 3,650 mg Subst.: 4,192 mg AgJ (Methoxy).

C ₁₁ H ₁₆ O ₇ J (402,07)	Ber. C 35,81	H 4,76	OCH ₃ 15,48
	Gef. „ 35,89	„ 4,73	„ 15,17

Die Drehung wurde in Chloroform bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = - 0,08.2,8084/0,1089.0,5.1,469 = - 0,9^\circ.$$

2,4-Diacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucoseenid (X)

1,4 g des Jodhydrins werden in 13 ccm absolutem Pyridin mit 1,4 g über Schwefelsäure getrocknetem käuflichem Silberfluorid 25 Stunden geschüttelt, die braune Lösung mit 100 ccm absolutem Äther versetzt, die Silbersalze auf einer Glasfilternutsche abgesaugt, nochmals mit Äther extrahiert und die vereinigten Filtrate unter vermindertem Druck eingedampft (Badtemperatur zum Schluß 45°). Der gelbbraune krystalline Rückstand wird durch Lösen in 10 ccm absolutem Methanol, Klären mit Carboraffin und Eindampfen unter vermindertem Druck gereinigt und schließlich aus etwa 30 ccm Petroläther umkristallisiert. Die Ausbeute der bei 76,5—77,5° (korr.) schmelzenden Substanz beträgt 0,64 g, d. i. fast 70% d. Th. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther. Sie entfärbt eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff sofort. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht, auch dann nicht, wenn durch alkalische Mittel die Acetyle abgespalten werden und der Rest der Substanz dadurch wasserlöslich wird. Erst nach der sehr leicht eintretenden Spaltung mit Säure wird Fehlingsche Lösung stark und schon bei Zimmertemperatur reduziert.

3,166 mg Subst.: 6,095 mg CO₂, 1,880 mg H₂O. — 3,500 mg Subst.: 5,925 mg AgJ (Methoxy).

C ₁₇ H ₁₈ O ₇ (274,14)	Ber. C 52,58	H 6,62	OCH ₃ 22,68
	Gef. „ 52,51	„ 6,64	„ 22,37

Die Drehungsbestimmung in Chloroform ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = - 1,08.2,1037/0,0574.0,5.1,47 = - 54^\circ.$$

2,3,6-Triacetyl-4(?) -methyl- β -methyl-d-glucosid

3,2 g 2,3,6-Triacetyl- β -methyl-d-glucosid¹¹⁾ werden in 96 ccm Jodmethyl mit 5,2 g Silberoxyd etwa 60 Stunden auf dem Wasserbad rückfließend erhitzt. Die Silbersalze werden abgesaugt, in mehreren Portionen mit im ganzen 180 ccm absolutem Alkohol ausgewaschen, die vereinigten Filtrate geklärt und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der durch Jod braun gefärbte Rückstand wird in 60 ccm Chloroform gelöst, die Lösung durch kräftiges Schütteln mit wäßriger Thiosulfatlösung entfärbt, zweimal mit wenig Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Eine Probe des schwach gefärbten, amorphen, sirupösen Rückstandes wurde bei 8 mm und etwa 50° (Acetondampf) über Phosphorpentoxyd getrocknet:

4,805 mg Subst.: 6,741 mg AgJ (Zeisel).

$C_{11}H_{11}O_6$ (334,18) Ber. OCH₃ 18,56 Gef. OCH₃ 18,58

Die Ausbeute beträgt 3,3 g. Krystallisationsversuche waren erfolglos. Fehlingsche Lösung wird erst nach der Hydrolyse mit Säuren reduziert.

4(?) -Methyl- β -methyl-d-glucosid

3,3 g der Acetylverbindung werden 5 Tage bei Zimmertemperatur mit 50,00 ccm n-Natroudlauge aufbewahrt. (Der Sirup geht schon nach etwa 15 Stunden in Lösung). Die Lösung wird mit 49,55 ccm n-Schwefelsäure versetzt (etwas weniger als die theoretische Menge), dann unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand sechsmal mit je 20 ccm absolutem Essigester extrahiert und die Auszüge unter vermindertem Druck eingedampft. Der zurückbleibende Sirup ist wasserlöslich. Er reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der sauren Hydrolyse. Ausbeute 2,0 g.

Zur Reinigung von etwa vorhandenem 6-Methyl- β -methylglucosid wurde die Substanz trityliert (20 ccm absolutes Pyridin, 4,8 g Tritylchlorid [2 Mol.] 5 Tage bei Zimmertemperatur), das in Wasser schwer lösliche Tritylprodukt durch Aufnehmen in Chloroform, Waschen mit Wasser, mit Bisulfatlösung, wieder mit Wasser, Trocknen der Lösung mit Chlorcalcium und Verdampfen unter vermindertem Druck, von allen wasserlöslichen

Bestandteilen, d. h. auch von nicht tritylierten Zuckerderivaten, deren 6-Hydroxyl besetzt ist, gereinigt. Der Tritylrest wurde in Eisessig mit Bromwasserstoff abgespalten, die wäßrige Lösung der enttritylierten Substanz mit Silbercarbonat vom Bromwasserstoff, dann mit Schwefelwasserstoff von dem als Acetat in Lösung gegangenen Silber befreit, und die Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, nochmals filtriert und wieder zur Trockne verdampft. Der dann zurückbleibende Sirup (1,1 g) wurde mit Essigester in ein Destillationsrohr übergeführt und bei etwa 1 mm Druck in einem Luftbad von 190—220° destilliert. Das Destillat, ein schwach gelber Sirup, reduziert Fehling erst nach der Hydrolyse mit Säuren.

3,584 mg Subst.: 8,078 mg AgJ (Methoxy).

$C_8H_{10}O_6$ (208,18) Ber. OCH_3 29,81 Gef. OCH_3 29,78

Monoaceton-3,5-diacetyl-d-glucose-6-jodhydrin

(Bearbeitet von Ernst Schmitz-Hillebrecht)

12,9 g Monoaceton-3,5-diacetyl-6-p-toluolsulfo-d-glucose (1 Mol.)¹⁰⁾ werden mit 13,5 g wasserfreiem Jodnatrium (3 Mol.) in etwa 45 ccm Aceton 6—7 Stunden lang im Einschlußrohr auf 100° erhitzt (Wasserdampf). Die dunkel gefärbte Lösung wird vom ausgeschiedenen p-toluolsulfosauren Natrium abgesaugt, auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und der sehr dunkle sirupöse Rückstand mit Wasser verrührt. Nach einiger Zeit erstarrt dabei die Masse krystallin. Dieses Rohprodukt wird durch mehrfaches Lösen in wenig Methanol und vorsichtiges Versetzen dieser Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung umkrystallisiert und so in langen weißen, schwefelfreien und jodhaltigen Nadeln erhalten. Ausbeute 7,5 g (dreimal umkrystallisiert), d. i. 64% d. Th. Die Substanz schmilzt bei 75—76° und zeigt die Löslichkeit der Acetylzucker.

4,248 mg Subst.: 5,940 mg CO_2 , 1,810 mg H_2O .

$C_{13}H_{19}O_7J$ (414,07) Ber. C 37,67 H 4,62
Gef. „ 38,14 „ 4,77

Die Drehungsbestimmung in Chloroformlösung ergab:

$[\alpha]_D^{20} = -1,40.3,6641/0,1884.1,4680.1 = -18,5^\circ$.

Literatur

1. In der Arbeit soll nicht der korrekte Namen d-Glucose-8-methyl-äther, sondern der kürzere und durchweg eingebürgerte Name 8-Methyl-glucose, 4-Methyl-glucose usw. verwandt werden.
2. B. Helferich u. E. Himmen, Ber. 62, 2141 (1929).
3. Irvine u. Hogg, Soc. 105, 1390 (1914).
4. B. Helferich u. E. Himmen, Ber. 61, 1827 (1928).
5. B. Helferich u. E. Himmen, Ber. 62, 2136 (1929).
6. K. Freudenberg, Nat. Wiss. 18, 893 (1930).
7. K. Freudenberg u. R. M. Hixon, Ber. 56, 2115 (1923).
8. K. Freudenberg, Ann. 433, 280 (1928).
9. G. Zemplén u. E. Paesu, Ber. 62, 1613 (1929).
10. H. Ohle, E. Euler u. R. Lichtenstein, Ber. 62, 2886 (1929).
11. B. Helferich u. K. Brödereck, Ber. 64, 2411 (1931).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des chemisch-technischen
Instituts zu Moskau

Zur Frage über die Wirkung von Kalium- hypobromit auf die Amide der Benzoyl- β -Aminosäuren

Ein neues Verfahren zur Darstellung von Verbindungen
der Imidazolonreihe

Von S. J. Kanewskaja

(Eingegangen am 23. Oktober 1931)

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung unserer Untersuchung über die Einwirkung von Kaliumhypobromit auf die Amide der benzoylierten Aminosäuren.¹⁾ Seit den Arbeiten von W. M. Rodionow und seiner Mitarbeiter²⁾ sind einige β -Aminosäuren ein sehr leicht zugängliches Material für die Laboratoriumspraxis geworden; wir beschlossen deshalb unsere Reaktion auf die Amide dieser benzoylierten Aminosäuren auszudehnen. Wir hofften dabei die arylierten Homologen des Äthylendiamins, zuerst in der Form ihrer Monobenzoylderivate und nach dem Abspalten des Benzoylrestes als freie Basen zu erhalten. Diese, in der Literatur bis jetzt noch nicht beschriebenen Verbindungen, besitzen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und sollten in ihre optischen Antipoden zerlegt werden können. Ihre Untersuchung würde also ein gewisses theoretisches und physiologisches Interesse bieten.

Die Reaktion wurde unter den schon früher ausgearbeiteten Bedingungen durchgeführt. Bei näherer Untersuchung der Produkte zeigte sich aber, daß die Reaktion nicht in der von uns erwarteten Richtung verläuft. Wir stellten fest, daß während

¹⁾ Vgl. Journ. d. Russ. Chem. Ges. 59, 547 (1927); Chem. Centralbl. 1928, I, S. 1028; dies. Journ. 124, 533 (1929).

²⁾ W. M. Rodionow u. Malewinskaja, Ber. 59, 2952 (1926).

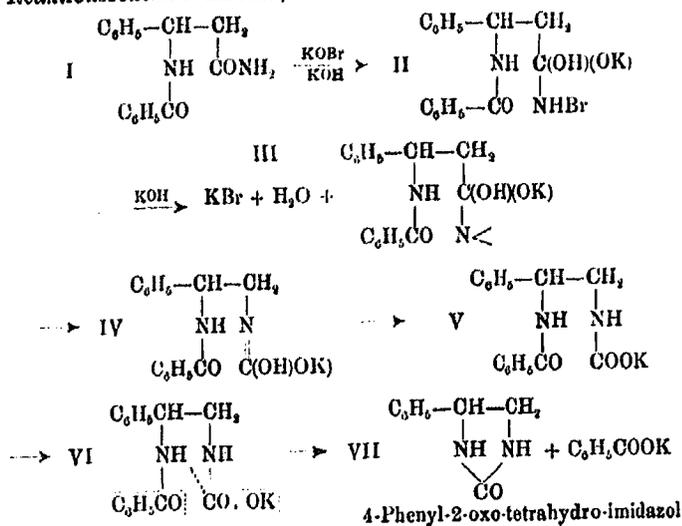
der Reaktion die Benzoesäure quantitativ aus dem benzoylierten Amid abgespalten wird und anstatt des erwarteten Monobenzoyl-derivates des Phenyl-äthylen-diamins (einer Verbindung von basischem Charakter), erhielten wir ein neutrales Produkt, das dann beim Kochen mit konz. Salzsäure Kohlendioxyd abspaltet und das salzsaure Salz des Phenyl-äthylen-diamins liefert.

Es wurde schon früher von Tafel¹⁾ festgestellt, daß solche Spaltungen für einige Verbindungen der Imidazolreihe charakteristisch sind. Er zeigte, daß der sogenannte Äthylenharnstoff bzw. das Tetrahydro-oxo-imidazol beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure Kohlendioxyd abspaltet und salzsaures Äthyldiamin gibt. Natürlich entstand bei uns die Vermutung, daß das erhaltene Produkt nichts anderes als ein phenyliertes Homologes des Äthylenharnstoffes, bzw. des Tetrahydro-4-phenyl-2-oxo-imidazols ist. Die Elementaranalyse und die Bestimmung des Molekulargewichtes bestätigten diese Voraussetzung. Eine Erklärung für den Mechanismus der Bildung dieser Verbindung muß man in dem Mechanismus der Hoffmannschen Reaktion selbst suchen. Und wirklich, wenn man annimmt, daß eines der Stadien der Hoffmannschen Reaktion die Bildung des Kaliumsalzes der Carbaminsäure ist, wie es aus einer ganzen Reihe von Untersuchungen dieser Reaktion gefolgert werden muß²⁾, so kann man leicht die Abspaltung der Benzoesäure und auch die Bildung des von uns gewonnenen Produktes erklären: das entstandene K-Salz der Carbaminsäure (V) geht, infolge einer intramolekularen Kondensation (VI), in einen 5 gliedrigen Imidazolring über (VII) und spaltet dabei Benzoesäure in der Form ihres Kaliumsalzes ab. Es sei bemerkt, daß das Ausgangsmaterial selbst (das Amid des β -Benzoyl-phenylalanins) sehr beständig gegenüber Alkalien ist; sogar bei einem dauernden Erwärmen mit Alkali wird der Benzoylrest nicht abgespalten; das leichte Abspalten der Benzoesäure während der Reaktion (die Reaktion wird bei 80° in 10–15 Minuten durchgeführt) kann als eine

¹⁾ Tafel, Ber. 34, 3288 (1901).

²⁾ Vgl. Mohr, dies. Journ. [2] 73, 177, 207 (1906); Chatway, Swinton Soc. 101, 1206 (1912).

neue Bestätigung für die Richtigkeit des von uns angenommenen Reaktionsschemas dienen.¹⁾



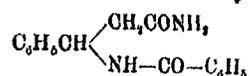
Wir haben hier also ein neues Verfahren zur Synthese von Verbindungen der Imidazonreihe in der Form ihrer Tetrahydrate, und je nach Art der β -Aminosäure, deren Amid für die Reaktion benutzt wird, kann man verschiedene Homologe dieser interessanten Klasse herstellen. Es ist von Interesse, festzustellen wie die Amide der γ -Aminosäuren bei der Reaktion sich verhalten würden; wir hätten hier die Möglichkeiten einen 6gliedrigen Ring mit der Kohlenstoff-Stickstoffstruktur des Alloxans zu erhalten. Untersuchungen in dieser Richtung haben wir in Arbeit; wir hoffen in der nächsten Zeit unsere Ergebnisse veröffentlichen zu können.

Experimenteller Teil

Das β -Phenylalanin wurde nach dem Verfahren von Rodionow (a. a. O.) und deren Benzoylderivat nach Posner hergestellt.²⁾

¹⁾ Vgl. Houben-Weil, „Methoden der organischen Chemie“, 2. Aufl., 4. Bd., S. 341—342.

²⁾ Posner, Ber. 38, 2322 (1905).

Darstellung des Amids des Benzoyl- β -Phenyl-alanins

Das Amid wurde wie gewöhnlich durch Einwirkung von Ammoniak auf das frisch bereitete Chloranhydrid in Xylol-Lösung gewonnen. 8,1 g Benzoyl- β -Phenylalanin und 10,8 g Thionylchlorid (die dreifache theoretische Menge) wurden auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rückflußkühler, der mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, auf 35–40° erwärmt. Die Reaktion beginnt schon in der Kälte (starke Gasabscheidung); man erwärmt bis zur völligen Lösung der Säure und bis zum Aufhören der Gasentwicklung, was gewöhnlich 30–40 Minuten erfordert. Der Überschuß von Thionylchlorid wird im Vakuum abdestilliert; dabei hinterbleibt eine dicke gelb-grüne Masse, die beim Zufügen von absolutem Äther zu krystallisieren beginnt. Das so erhaltene Chlorid wird in viel Xylol (300–400 ccm) gelöst und die Lösung unter Abkühlen mit trockenem Ammoniak gesättigt. Es bildet sich dabei sofort ein reichlicher weißer Niederschlag; um die Reaktion zu vollenden, schüttelt man noch 3 Stunden in der Maschine und läßt über Nacht stehen. Am anderen Tag filtriert man ab, wäscht mit Äther bis zur Entfernung des Xylols und dann mit Wasser, um das Chlorammonium zu lösen. So erhält man in quantitativer Ausbeute ein weißes Produkt, das in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol und leicht in Eisessig löslich ist. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser fällt das Produkt in weißen, wolligen Nadeln aus. Aus Alkohol krystallisiert das Amid in weißen, wolligen Nadeln vom Schmp. 239–240°.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Fritsche:

0,1031 g Substanz verbrauchen 7,55 ccm n/10-H₂SO₄.

C₁₇H₁₇O₂N₂ Ber. N 10,44 Gef. N 10,26

Einwirkung einer alkalischen Lösung von KOBr
auf das Amid; Darstellung des
4-Phenyl-2-oxo-tetrahydro-imidazols (VII)

Für die Reaktion werden 6 g aus Alkohol umkrystallisiertes Amid und eine frisch bereitete Lösung von Kalium-Hypobromit verwendet (15,6 g KOH in 75 ccm Wasser, 7,2 g Brom).

Zu der abgekühlten Lösung des Alkalis (-7 bis -10°) wird vorsichtig, bei fortwährendem Schütteln, aus einer Bürette Brom zugegeben. Zur erhaltenen Hypobromitlösung wird dann das Amid in kleinen Mengen zugefügt (man kann das Amid auch auf einmal eintragen und dann das Gemisch für 2 Stunden in die Schüttelmaschine stellen). Nachdem das Amid in Lösung gegangen ist, erwärmt man auf 80° auf dem Wasserbade. Schon nach 2—5 Minuten fällt ein krystallinischer, leicht gelblicher Niederschlag aus. Nach 10 Minuten läßt man abkühlen, das Gemisch erstarrt dabei zu einem dicken Brei, der abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet wird. Ausbeute 3 g (etwa 88% d. Th.).

Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser fällt das Produkt in schönen perlmutterglänzenden Blättchen mit dem Schmp. $160-161^{\circ}$ aus. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer im kalten, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Alkalien und schwachen Säuren; löslich in viel konzentrierter Salzsäure, scheidet sich aber fast quantitativ beim Verdünnen mit Wasser wieder ab.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Fritsche:

0,1036 g Subst. verbrauchen 18,5 cm $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ Ber. N 17,29 Gef. N 17,63

0,1001 g Subst.: 0,2440 g CO_2 , 0,0603 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ Ber. C 66,66 H 6,20
Gef. „ 66,54 „ 6,74

Molekulargewichtsbestimmung

0,1191 g Subst. in 17,11 g Eisessig: $d = 0,168^{\circ}$.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ Ber. Mol.-Gew. 162 Gef. Mol.-Gew. 157

Das Filtrat wurde nach dem Absaugen des Niederschlages mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und gab, nach dem Abdestillieren des Äthers 2,6 g eines Produktes vom Schmp. 121° (fast quantitative Ausbeute auf Benzoesäure gerechnet); der Mischschmelzpunkt mit reiner Benzoesäure war der gleiche.

Wirkung von konz. Salzsäure
auf das 4-Phenyl-2-oxy-tetrahydro-imidazol
Darstellung des salzsauren Phenyl-äthylen-diamins

5 g des Produktes vom Schmp. 160—161° werden mit 25 g konz. Salzsäure (D. 1,19) in einem Kölbchen mit Rückflußkühler 2 Stunden lang erwärmt. Man dampft dann auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein, löst den trocknen Rückstand in absolutem Alkohol, filtriert und fällt mit absolutem Äther. Man erhält auf diese Weise 5 g (fast quantitative Ausbeute) eines weißen Niederschlages (Nadeln), der bei 200° noch nicht schmilzt, höher erhitzt dunkel wird und sich leicht in Wasser löst.

Cl nach Volhard: 0,1005 g Subst.: 9,5 ccm n/10-AgNO₃.

C₈H₁₂N₂ · 2HCl Ber. Cl 83,98 Gef. Cl 83,62

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Fritsche:

0,0968 g Subst.: 9,07 ccm n/10-H₂SO₄.

C₈H₁₂N₂ · 2HCl Ber. N 13,89 Gef. N 13,09

Bei Zusatz einer konz. Lösung von Alkali scheidet sich ein dickes gelbes Öl ab, mit eigentümlichem Amingeruch und mit ausgeprägt alkalischer Reaktion. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, über Kali getrocknet und im Vakuum destilliert. Es siedet bei 156—157° (42 mm) und bildet eine gelbe Flüssigkeit, die sich leicht in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln löst, wobei die Lösungen eine alkalische Reaktion besitzen; verbindet sich unter starker Wärmeentwicklung gierig mit Säuren und zieht an der Luft Kohlensäure an.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Fritsche:

0,1205 g Subst. verbrauchen 17,46 ccm n/10-H₂SO₄.

C₈H₁₁N₂ Ber. N 20,58 Gef. N 20,34

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Chem.-Technologischen
Instituts zu Moskau

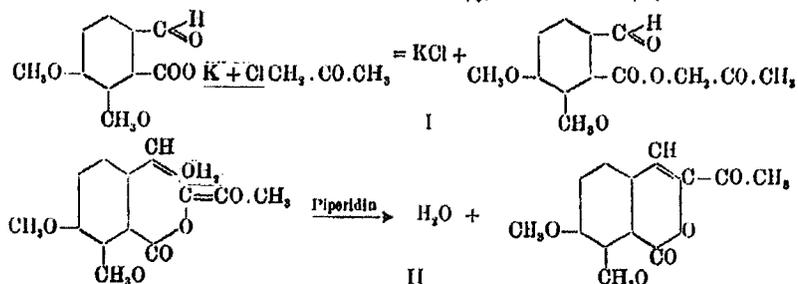
Zur Kenntnis der α -Ester der Opian säure und über die Opian säure als Quelle zur Darstellung heterocyclischer Verbindungen

(I. Mitteilung¹⁾)

Von S. J. Kanewskaja und M. M. Schomiakin

(Eingegangen am 23. Oktober 1931)

Bei der Kondensation des Kaliumopianats mit Monochloraceton (analog der Reaktion zwischen dem Kaliumsalicylat und Monochloraceton²⁾ ist es uns gelungen mit guter Ausbeute einen neuen, eigentümlichen α -Ester der Opian säure (I) darzustellen. Wie wir festgestellt haben, sind diese Ester, infolge ihrer Fähigkeit zu intramolekularen Kondensationen, ein außerordentlich dankbares Material zur Darstellung von Verbindungen der Isokumarinreihe, in unserem Falle, zur Darstellung der bisher noch nicht beschriebenen Ketone der Isokumarinreihe. Es genügt ein einfaches Erwärmen mit Piperidin, um dieses Keton mit guter Ausbeute (etwa 50%) zu erhalten (II).



¹⁾ Die vorliegende Arbeit ist schon im Mai als Vortrag für die im Frühling beabsichtigte Mendelejew-Versammlung angemeldet worden und war deshalb bis jetzt noch nicht veröffentlicht. Aber eine unlängst erschienene Arbeit (Schorigin, Ber. 64, 1931 (1931) zwingt uns einen Teil unserer Ergebnisse zu veröffentlichen.

²⁾ D.R.P. 70054.

Dies einfache Verfahren zur Darstellung von Isokumarinderivaten aus der Opiansäure gibt eine Möglichkeit dieses Produkt, das bis jetzt ein Abfall bei der Herstellung der Opiumalkaloide war, für die Synthese einer ganzen Reihe interessanter heterocyclischer Verbindungen zu benutzen. Das Keton selbst kann als Objekt zur weiteren Synthese vieler, bisher noch nicht untersuchter Derivate, nicht nur der Isokumarinreihe, sondern auch, dank der bekannten Fähigkeit der Isokumarinverbindungen Sauerstoff gegen die Imidgruppe auszutauschen, der Isochinolinreihe dienen. Das Letztere besitzt auch vom physiologischen Standpunkte aus Interesse, da die so dargestellten Verbindungen nach der Struktur ihres Kohlenstoff-Stickstoffringes den Alkaloiden Hydrastinin und Kotarnin verwandt sein würden. Untersuchungen zur Synthese dieser Verbindungen sind bei uns schon im Gang; wir hoffen sie bald zu veröffentlichen zu können und bitten die Fachgenossen dieses Gebiet uns zur weiteren Ausarbeitung zu überlassen.

Bemerkt sei ferner, daß wir bei der Untersuchung des obenerwähnten Esters einige Eigenschaften fanden, die für die Kenntnis der α -Ester überhaupt interessant sind.

Wir haben festgestellt, daß man diese Ester rein und mit guter Ausbeute nur dann herstellen kann, wenn die Reaktion mit einem Überschuß der flüssigen Komponente (des Chloracetons) durchgeführt wird. Die Reaktion vollzieht sich dann so glatt, daß man dies Verfahren auch zur Darstellung anderer Ester empfehlen kann. So haben wir, zum Beispiel, auch den Äthylester der Opianylglykolsäure hergestellt, indem wir auf Kaliumopianat den Äthylester der Monochloressigsäure einwirken ließen. Wenn man jedoch das Reaktionsgemisch mit Alkohol verdünnt, so erhält man immer neben dem α -Ester auch etwas ψ -Äthylester. Es ist uns gelungen festzustellen, daß der ψ -Ester das Produkt einer sekundären Reaktion ist; er entsteht infolge eines Überganges des α -Esters in den ψ -Ester.¹⁾

Dieser Übergang wird von dem Kaliumsalz der Opiansäure selbst hervorgerufen, weil dies Salz, als das Salz einer schwachen Säure, in alkoholisch-wäßriger Lösung zum Teil

¹⁾ Vgl. dazu Rodionow, Fedorowa, Ber. 59, 2949 (1926).

hydrolysiert wird; die dabei entstehende Alkalität genügt, um den Übergang zu vollziehen. Als eine Bestätigung hierfür kann die Tatsache dienen, daß der Übergang auch stattfindet, wenn man zur alkoholischen Lösung des α -Esters das Kaliumsalz der Opiansäure, oder einer anderen schwachen Säure (z. B. der Essigsäure) zufügt. Wir haben die Arbeiten von Rodionow (a. a. O.) wiederholt und fanden, daß die vom Autor beschriebene Umgruppierung der α -Ester in die ψ -Ester sogar bei der Anwesenheit von minimalen Mengen von Alkali, sowohl anorganischer (schwache Lösung von KOH), wie auch organischer (3–4 Tropfen Piperidin), sich vollzieht. Wir haben ferner festgestellt, daß diese Eigenschaft allen α -Estern gemein ist, und daß die Geschwindigkeit der Umgruppierung von dem Charakter des als Lösungsmittel benutzten Alkohols abhängt. Wenn einfache Alkohole verwendet werden, vollzieht sich der Übergang fast momentan schon bei Zimmertemperatur; mit komplizierteren Alkoholen (z. B. Isoamylalkohol) geht die Reaktion nur langsam vonstatten (2 Tage bei Zimmertemperatur, besser beim Erwärmen); wenn man aber einen tertiären Alkohol nimmt (wir haben den Dimethyläthylcarbinol gewählt), so ist überhaupt keine Umgruppierung zu bemerken.

Experimenteller Teil

A.

1. Darstellung des Opianoxyacetons, (CH_2O)₂C₈H₇(CHO)COOCH₂COCH₃

3 g opiansaures Kalium¹⁾ und 5,5 g Chloraceton wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler 1 Stunde auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Die gelb gewordene Lösung wurde heiß von dem ausgefallenen Niederschlage abfiltriert (KCl 0,8 g = 90% d. Th.) und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingeeengt. Nach dem Erkalten scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Man erhält auf diese Weise 2,3 g vom Schmp. 104–106°.

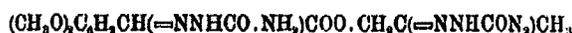
¹⁾ Das opiansaure Kalium wurde durch Lösen von Opiansäure in der berechneten Menge einer wäßrigen Lösung von Pottasche hergestellt. Die Lösung wurde eingedampft und das Salz aus Alkohol umkrystallisiert.

Es gelingt aus der Mutterlauge noch 0,4 g vom Schmp. 102 bis 105° auszuschleiden. Die gesamte Ausbeute (auf opiansaures Kalium gerechnet) ist 75—78%. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet der Ester ein weißes fein krystallinisches Pulver vom Schmp. 105—106°.

0,1818 g Subst.: 0,2827 g CO₂, 0,0627 g H₂O.

C ₁₈ H ₁₄ O ₆	Ber. C 58,64	II 5,26
	Gef. „ 58,72	„ 5,35

2. Disemicarbazon des Opianyloxacetons,



1 g Opianyloxyaceton wird in der Kälte in 150 ccm 60 prozent. Alkohol gelöst und 0,84 g salzsaures Semicarbazid und 1,02 g essigsaures Natrium in 5 ccm Wasser zugefügt. Die Mischung wird auf der Maschine 3—4 Stunden geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ — 1,4 g. In Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist das Produkt nicht löslich, löst sich beim Erwärmen in Eisessig und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser aus der Lösung wieder aus. Das so gereinigte Produkt (es wurde in möglichst wenig Eisessig gelöst, auf — 10 bis 12° abgekühlt und die Lösung dann mit Wasser verdünnt) schmilzt bei 205—206° (Zersetzung).

0,0616 g Subst.: 11,80 ccm N (22°, 746 mm).

C ₁₆ H ₂₀ O ₆ N ₂	Ber. N 22,10	Gef. N 21,80
---	--------------	--------------

3. Darstellung des Methyl-3,4 Dimethoxy-isokumarin-2-ketons

42 g Opianyloxyaceton und 2,5 g Piperidin werden in einem kleinen Kölbchen mit Rückflußkühler auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Um das während der Reaktion sich verflüchtigende Piperidin zu ersetzen, werden je Stunde weitere 0,5 g Piperidin zugegeben. Nach Verlauf von 3 Stunden, von dem Moment an, wo die Reaktionsmasse flüssig geworden ist, wird zur gelbdunklen Flüssigkeit ein gleiches Volumen Alkohol gegeben, die Mischung bis zur Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und dann abgekühlt. Die Flüssigkeit erstarrt

zu einem dicken krystallinischen Brei; die Krystalle werden abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Ausbeute 18 g, 46% der Theorie; Schmp. 147—149°. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt das Produkt scharf bei 151°. Strohgelbe Nadeln, die in kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol und leicht löslich in Benzol sind. Beim Erwärmen lösen sie sich leicht fast in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0,1297 g Subst.: 0,2989 g CO₂; 0,0640 H₂O.

C ₁₀ H ₁₃ O ₅	Ber. C 62,90	H 4,84
	Gef. „ 62,85	„ 5,52

Subst.: 0,1185 in 13,09 g Benzol: $d = 0,182^\circ$

0,1044 in 10,95 g Benzol: $d = 0,190$

Mol.-Gew.: Ber. 248; gef. 254, 257.

Nach dem Einengen der Mutterlauge bleibt eine dicke, schwer krystallisierende Masse zurück, aus der nach langem Stehen noch ein wenig des gleichen Produktes gewonnen wird.

4. Darstellung des Äthylesters der Opianylglykolsäure (CH₂O)₂C₆H₂(CHO)CO.O.CH₂CO.O.C₂H₅

25 g Kaliumopianat (wasserhaltig) und 50 g Äthylester der Monochloressigsäure werden in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem kochenden Wasserbade 2 Stunden erwärmt. Die heiße Reaktionsmischung wird in Wasser gegossen (300—400 ccm) und über Nacht stehen gelassen. Die ausgefallenen Krystalle werden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 16—17 g, Schmp. 86—87°. Nach dem Abdestillieren des Überschusses des Äthylesters der Monochloressigsäure gelingt es, aus dem öligen Teil des Filtrates noch 5—6 g Produkt vom Schmp. 84—86° auszuscheiden. Die gesamte Ausbeute (auf Kaliumopianat gerechnet) beträgt 75 bis 78% der Theorie. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt das Produkt bei 87—88°.

0,1566 g Subst.: 0,3250 CO₂; 0,0802 H₂O.

C ₁₄ H ₁₆ O ₇	Ber. C 56,76	H 5,40
	Gef. „ 56,60	„ 5,73

Bei der Behandlung mit Semicarbazid gibt das Produkt das Semicarbazon



Dazu werden 3 g Ester in 400 ccm Alkohol gelöst und mit 1,13 g salzsaurem Semicarbazid und 1,4 g essigsauerm Natrium in 5 g Wasser 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird filtriert (2 g = 70 % der Theorie) und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 186°.

0,1329 g Subst.: 19,90 ccm N (19°, 750 mm)

$C_{16}H_{19}O_7N_2$ Ber. N 11,90 Gef. N 12,07

**B. Untersuchung der Reaktionsbedingungen,
unter denen die α -Ester in die ψ -Ester übergehen**

I. Versuch: 1 g Opianyloxyaceton wird in 50 g Äthylalkohol gelöst und bei Zimmertemperatur 1 ccm 10prozent. wäßriger Kalilauge zugefügt. Nach einigen Minuten verdünnt man stark mit Wasser und extrahiert mit Äther. Nach dem Abdestillieren des größten Teils des Äthers von der getrockneten Lösung gelingt es, 0,6 g eines krystallinischen Produktes mit dem Schmp. 91—92° abzuscheiden, der allen seinen Eigenschaften nach reiner ψ -Äthylester der Opiansäure ist. Zur Identifizierung wurde der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit reinem ψ -Äthylester bestimmt, — es wurde dabei keine Erniedrigung des Schmelzpunktes beobachtet.

II. Versuch: Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei den ersten Versuchen. Anstatt der Kalilauge wurden 3—4 Tropfen Piperidin zur Reaktionsmischung zugefügt; nach der Aufarbeitung wurden 0,6 g ψ -Äthylester vom Schmp. 91° bis 93° erhalten.

III. Versuch: Die Reaktion wurde mit dem gleichen Ester in Äthylalkohol durchgeführt; anstatt der Kalilauge wurde das Salz einer schwachen organischen Säure genommen — essigsaueres Kalium. Die Umlagerung geschieht beim längeren Stehen (1 Tag) oder beim Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade.

2 g Opianyloxyaceton in 20 ccm Äthylalkohol gelöst und 2 g essigsaueren Kaliums werden auf dem Wasserbade 1 Stunde lang erwärmt. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols wird mit Wasser verdünnt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt; Ausbeute 1,6 g. Schmp. 90—91°.

IV. Versuch. Die Versuchsbedingungen sind dieselben wie beim Versuch III; anstatt des essigsauren Kaliums wird die gleiche Menge opiansaures Kalium hinzugegeben. Aus 2 g Opianyloxyaceton erhält man 1,6 g reinen ψ -Äthylesters der Opiansäure vom Schmp. 91—92°.

V. Versuch: Die Reaktion wird in Methylalkohol in Gegenwart von 1 cm 10 prozent. wäßriger Kalilauge oder in Gegenwart von 3—4 Tropfen Piperidin bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Aufarbeitung ist dieselbe wie beim ersten Versuche.

Aus 1 g Opianyloxyaceton erhält man 0,5 g ψ -Methylester mit dem Schmp. 102—103°. Eine Mischprobe mit reinem ψ -Methylester der Opiansäure ergibt keine Schmelzpunktniedrigung.

VI. Versuch: Für die Reaktion wird der α -Methylester der Opiansäure in Äthylalkohollösung verwendet. Beim Zufügen von 1 cm wäßriger 10 prozent. Kalilauge geht die Umgruppierung momentan vor sich. Aus 0,5 g α -Methylester erhält man 0,25 g ψ -Äthylester mit dem Schmp. 91—92°. Es sei hervorgehoben, daß der Versuch die Umgruppierung beim Zufügen von Piperidin zu erzeugen, erfolglos blieb.

VII. Versuch: Die Reaktion wird in Isoamylalkohol (Isobutylcarbinol) durchgeführt.

1,0 g Opianyloxyaceton wird in 50 g Isobutylcarbinol gelöst, zur Lösung 1 cm 10 prozent. wäßriger Kalilauge zugefügt und bei Zimmertemperatur 5 Tage lang stehen gelassen. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols im Vakuum erhält man krystallinisches Produkt, das zum Teil verharzt ist. Es gelingt, 0,5 g reines Produkt vom Schmp. 48—49° auszuscheiden. Zur Identifizierung wurde auf dem gewöhnlichen Wege der ψ -Isoamylester der Opiansäure (3 stündiges Erwärmen der Opiansäure mit einem Überschuß an Isobutylcarbinol) bereitet und eine Mischprobe dieses Esters mit dem oben beschriebenen Produkt bestimmt. Dabei wurde keine Erniedrigung des Schmelzpunktes beobachtet. Piperidin bewirkt auch eine Umlagerung des Opianyloxyacetons in den ψ -Isoamylester, aber die Reaktion geht nur beim Erwärmen und mit beträchtlicher Verharzung vor sich.

VIII. Versuch: Die Reaktion wurde in einem tertiären Alkohol (dem Dimethyläthylcarbinol) ausgeführt.

1 g Opianyloxyaceton wird unter Erwärmen in 18 g Dimethyläthylcarbinol (Kahlbaum) gelöst, 1 cm 10 prozent. wäßriger Kalilauge zugefügt und die Mischung in einem Kolben mit Rückflußkühler eine Stunde lang erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einem dicken Brei. Das ausgeschiedene Produkt (0,9 g) erwies sich als das unveränderte Ausgangsmaterial.



Berichtigung

zur Arbeit von Bruno Zaar, Über Dodecylaldehyd in Bd. 132, S. 172.

Die Anmerkung muß lauten: „Ber. 42, 584 (1909).“



Register

für Journal für praktische Chemie

Neue Folge, Band 131 und 132

Autorenregister

- Andraschko, E. s. H. John u.** —
Arbusow, B. A., Oxydation organ. Verbindungen mit Peressigsäure u. Perbenzoesäure 131, 357.
Arbusow, B. A. s. A. E. Arbusow.
Arbusow, A. E. u. B. A. Arbusow, Ester der pyrophosphorigen, der Unterphosphor- und der Pyrophosphorsäure (II. Mitt.). Mechanismus der Einw. von Brom auf diäthylphosphorigsaures Natrium 131, 337.
- Bergmann, Ernst**, Zur Kenntnis d. doppelten Bindung (zur Notiz: P. Petrenko - Kritschenko) 131, 68.
Bigelow, N. M. s. B. Helferich u. —
Bönig, Gerda s. Kleinfeller, Hans u.
Bucherer, Hans Th. u. Alfred Fröhlich, Zur Kenntnis der aromatischen Diazoverbindungen. III. Mitteilung. 132, 72.
Bucherer, Hans Th. u. Fritz Hanusch, Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- u. Hydroxylverbindungen. (15. Mitteilung.) Über den Mechanismus bei der Umlagerung von Azofarbstoffen in Küpenfarbstoffe (Naphthocarbazol-chinone) 132, 274.
- Bucherer, Hans Th. u. Egbert Möhlau**, Antidiazotate u. ihre Verwendung zur Darst. von Azofarbstoffen in Substanz u. auf d. Faser 131, 193.
Bucherer, Hans Th. u. Mosuke Hayashi, Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- u. Hydroxylverbindungen. (16. Mitteilung.) Über Carbazole u. Carbazolehinoone (Küpenfarbstoffe d. α -Naphthochinonreihe) 132, 302.
Bucherer, Hans Th. u. Gert von der Recke, Beiträge zur Kenntnis der Diazoverbindungen. IV. Mitteilung 132, 113.
Bösesken, J. u. G.C.C.C. Schneider, Verlauf d. Oxydation der Doppelbindung mittels Peressigsäure u. Perbenzoesäure 131, 285.
Brand, K. u. Joseph Mahr, Reduktion aromatischer Mono- u. Poly-Nitroverbindungen. (12. Mitt. über Reduktion von Nitro- und Poly-Nitroverbindungen) 131, 97.
Bredt, J., 3-Oxy-campher u. 2-Oxy-epicampher sowie 3-Oxycampher (3-carbonsäure) u. die 2-Oxy-(2-3-oxydo-)camphan-(3-carbonsäure); 4. Mitt. über Oxycampher (m. M. Fischer) 131, 49. — rac.-Camphocarbonsäure, rac.-Borneol-carbonsäure, rac.-Bornylencarbonsäure u. rac.-Epicampher sowie rac. Epicampher

- mono- u. dibromid (m. Elisabeth Drouven, Louis Schumann u. Peter Scholl) 182. — Cis- u. cis trans-Camphenhydrat-meso-carbonsäure und rac.-ortho- und para-iso-borneol-carbonsäure 187.
- Bredt-Savelsberg, Maria** und **Elisabeth Bund**, Campherchinon-dimethylacetal u. seine Umwandlung in 2-Oxy-3-oxo-camphan(„2-Oxy-epicampher“). 2. Mitteilung. Umwandlungen d. Campherchinons 181, 29.
- Bund, Elisabeth s. M. Bredt-Savelsberg** u. —
- Busch, M. u. Richard Schmidt**, Kupplungsreaktion zwischen Aldehydazonen und Diazoverbindungen. — Formazybildung 131, 182.
- Dilthey, W. u. Ferd. Quint**, Oxydationsprodukte von Pyrylenium (Pyryleniumverb., XVIII.) 131, 1.
- Drouven, E. s. J. Bredt** 131, 182.
- Eigenberger, Ernst**, Isomeres Isoprensulfon (S. Mitt.) 131, 289.
- Fierz-David, H. E.**, Anthrachinonsulfosäuren 131, 873.
- Fischer, M. s. J. Bredt** 131, 49.
- Frenkel, J. s. R. Stollé.**
- Fröhlich, Alfred, s. Bucherer, Hans Th.**
- Gaertner, E. s. R. Stollé.**
- Hanusch, Fritz s. Bucherer, Hans Th. u. —**
- Hanusch, F. s. R. Stollé.**
- Heiduschka, A. u. A. Zwergal**, Geschmacksstoffe von Meerrettich und Rettich 132, 201.
- Hein, Franz**, Organochromverbindungen und ihre Beziehungen zur Komplexchemie des Chroms 132, 59.
- Helferich, Burckhardt und Otto Lang**, Derivate der 3- und 4-Methyl-d-glucose. Zugleich Beitrag zur Spezifität der β -Glucosidase des Emulsins 132, 321.
- Helferich, Burckhardt und Newell Meade Bigelow**, Geschwindigkeit der Ätherbildung zwischen α -Methyl-d-glucosid u. Triphenyl-methyl-chlorid in Pyridin 131, 259.
- Heller, Gustav**, Umwandlung von Chinazolonen in Triazolderivate. III. (m. Rudolf Mecke) 131, 82.
- John, Hanns und Emil Andraschko**, Chinolinderivate, XXV. Synthese 2-phenyllerter 2'-Methyl-4'-oxy-5'-1-propyl-4-chinoline 131, 90.
- John, Hanns**, Chinolinderivate, XXVI. 2-Phenyl-chinolin-8-carbonsäure u. 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure 131, 206; 801; XXVIII. 2-Phenyl-3-methyl-4-amino-chinolin und 2-Phenyl-3-methyl-4-chlorchinolin 309; XXIX. 2-(p-Tolyl)-4-amino-chinolin und 2-Phenyl-4-amino-chinolin-4'-carbonsäure 814; XXX. Derivate d. 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure 828; XXXI. 2-Phenyl-3-amino-chinolin 846; XXXII. 2-Phenyl-3-halogenchinolino 854; XXXIII. 6-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin und 8-Methyl-2-phenyl-4-aminochinolin 132, 15.
- Kanewskaja, S. J.**, Zur Frage über die Wirkung von Kaliumhypobromit auf die Amide der Benzoyl- β -Aminosäuren. Ein neues Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Imidazolonereihe 132, 335.
- Kanewskaja, S. J. u. Schemiakina, M. M.**, Zur Kenntnis der α -Ester der Opian Säure u. über die Opian Säure als Quelle zur Darstellung heterocyclischer Verbindungen 132, 341.
- Kleinfeller, Hans und Gerda Bönig**, Reaktion zwischen Acetylen-bis-magnesiumbromid und Aziden 132, 175.
- Koenigs, Ernst u. Alfred Wylezich**, p-Alkylsulfonyl-phenylhydrazine 132, 24.
- Lang, Otto s. Helferich, Burckhardt.**
- Langecker, Ernst**, Nitrierungsversuche in der Fluoreneihe 132, 145.

- Lauer, K., Anthrachinonsulfosäuren 131, 375.
 Leder, Ludmila, „Chloride u. andere Derivate der Dichlormaleinsäure“, Berichtigung 131, 376.
 Mahr, J., s. K. Brand u. —
 Maier, Walter, s. Schmidt, Julius 132, 153.
 Mecke, Rudolf s. G. Heller.
 Möhlau, E. s. H. Th. Bucherer u. —
 Mosuke Hayashi s. Bucherer, Hans Th.
 Nierenstein, M., Darstellung des Trimethylgallusaldehyds 132, 200.
 Nicolajannis, B. s. O. Schmitz-Dumont, —, E. Schnorrenberg u. H. H. Saenger.
 Quint, Ferd. s. W. Dilthey u. —
 Ottawa, Hermann s. H. John 131, 267, 301, 309, 314, 323, 346, 354.
 Pollecoff, P. s. R. Stollé.
 Rankoff, G., Umwandlung der Erucasäure in Brassidinsäure durch salpetrige Säure 131, 293. von der Recke, Gert s. Bucherer, Hans Th.
 Renner, W., Reaktion zwischen Halogenacetanilid und Phenylhydrazin 131, 342.
 Saenger, H. H. s. Schmitz-Dumont.
 Schemiakin, M. M. s. Kanewskaja, S. J.
 Schmidt, R. s. M. Busch u. —
 Schmidt, Julius und Walter Maier, Lichtempfindliche Diazoverbindungen. III. Mitteilung. p-Substituierte Diazo- u. Tetrazo-
 verbindungen 132, 153.
 Schmitz-Dumont, O. Nicolajannis, E. Schnorrenberg u. H. H. Saenger, Polymerisation d. Indols. II. Einw. von wäßrigen Halogenwasserstoffen auf Indol 131, 146.
 Schmitz-Dumont, O. u. H. H. Saenger, Polymerisation des Indols. III. Mitteilung. Polymerisationsmechanismus in salzsaurer Lösung 132, 39.
 Schneider, G. C. C. s. J. Böeseken.
 Schnorrenberg, E. s. O. Schmitz-Dumont, B. Nicolajannis, u. H. H. Saenger.
 Scholl, P. s. J. Bredt.
 Schumann, I. s. J. Bredt.
 Stollé, R. u. L. Elster, Einw. von Oxalylchlorid auf Diphenylencensigsäure 132, 1.
 Stollé, R., J. Frenkel, F. Hanusch u. P. Pollecoff, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf ω -Bromacetophenon 131, 275.
 Stollé, R. u. E. Guertner, Über Amino-1-amino-5-tetrazole und Amino-1-hydrazino-5-tetrazol 132, 209.
 Waldmann, Hans, Brenzanthrachinone 131, 71.
 Wylezich, Alfred s. Koenigs, Ernst.
 Zaar, Bruno, Über die Limpricht-Piriasche Reaktion zur Gewinnung von Aldehyden 132, 163; Über Dodecylaldehyd 169, 348.
 Zehenter, Josef, Diphenylenoxydmonosulfosäure und das ihr entsprechende Salz 131, 331.
 Zwergal, A. s. Heiduschka, A. 132, 201.





Sachregister

- 3-Acetamino-4-chinazolon (G. Heller) 131, 87.
 9-Acetylamino-fluoren (E. Langecker) 132, 145.
 Acetylen-bis-magnesiumbromid, Reaktion zwischen ... und Aziden (H. Kleinfeller) 132, 175.
 N-Acetyl-2-(3-bromphenyl)-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (H. Kleinfeller) 132, 192.
 N-Acetyl-2-(4-bromphenyl)-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (H. Kleinfeller) 132, 192.
 2-Acetyl-8-methyl- β -methyl-d-glucosid (Burekhardt Helferich) 132, 326.
 N-Acetyl-1,6-bis-(4-bromphenyl)-6,7,8,9-tetrahydro-azimido-tetrazin (H. Kleinfeller) 132, 197.
 N-Acetyl-2-phenyl-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (H. Kleinfeller) 132, 187.
 Aldehydräzonen, Kupplungsreaktion mit Diazoverbb. (M. Busch u. R. Schmidt) 131, 182.
 p-Alkylsulfonyl-phenylhydrazine (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 24.
 Allylsenföl (A. Heiduschka) 132, 201.
 Ameisensäuredodecylester (Bruno Zaar) 132, 165.
 Amino-1-amino-5-tetrazole (R. Stollé) 132, 209.
 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure (Hans Th. Bucherer) 132, 293.
 o-Aminobenzäthylidenhydrazid (G. Heller) 131, 88.
 Amino-1-hydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) 132, 209.
 p-Amino-methyl-benzyliden-2-phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (H. John) 131, 807.
 o-Aminophenol (H. Th. Bucherer) 132, 118.
 Anilindiazo-2,6-naphtholsulfonsäure. (Croceinorange B) (Hans Th. Bucherer) 132, 281.
 Anilindiazo-2,8-naphtholsulfonsäure (Hans Th. Bucherer) 132, 280.
 Anilino-fluorinoxalsäure-anilid (R. Stollé u. L. Elster) 132, 8, 11.
 Anilo-fluorinoxalsäureäthylester (R. Stollé u. L. Elster) 132, 8, 11.
 Anilino-naphthochinonimin (Hans Th. Bucherer) 132, 277.
 Anilino- α -naphthochinon (Hans Th. Bucherer) 132, 277, 298.
 Anilindiazo-2,8-naphtholsulfonsäure (Hans Th. Bucherer) 132, 296.
 Anilino-triazol (H. Kleinfeller) 132, 182.
 Antidiazotate (H. Th. Bucherer u. E. Möhlau) 131, 193.
 Arachinsäure (G. Rankoff) 131, 299.
 β -Ärylhydroxylamine, Herst. (K. Brand u. J. Mahr) 131, 112ff.
 Ätherbildung, Geschwindigkeit (B. Helferich u. N. M. Bigelow) 131, 259.
 Äthylenbarnstoff (S. J. Kanewskaja) 132, 336.
 Äthylen-di-(p-brom-phenyl-sulfid) (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 37.
 Äthylen-di-(p-brom-phenyl-sulfon) (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 37.
 Äthylpropylketon (Bruno Zaar) 132, 164.
 p-Äthyl-sulfonyl-phenylhydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 28.
 2,2'-Azo-naphthalin-1,1'-disulfonsäure (Hans Th. Bucherer) 132, 303.
 Azoxybenzol, Meßverfahren (K. Brand u. J. Mahr) 131, 119.

- Bariumformiat (Bruno Zaar) 132, 169.
 Bariumlaurat (Bruno Zaar) 132, 169.
 Behenoxylsäure (G. Rankoff) 131, 299.
 1-Benzal-2,4-diphenyl-tetrazen (M. Busch u. R. Schmidt) 131, 185.
 2-Benzal-8-phenyl-benzopyran (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 10.
 2-Benzal-8-phenyl-6-nitro-benzopyran (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 16.
 Benzal-(4-phenylazo)-methyl-phenyl-hydrason (M. Busch u. R. Schmidt) 131, 191.
 Benzal-(4-phenylazo)-phenylhydrason (M. Busch u. R. Schmidt) 131, 190.
 Benzaldehydprodukt $C_{22}H_{20}N_6$ d. Base $C_{16}H_{16}N_6$ (R. Stollé u. Mitarb.) 131, 290.
 Benzanthrachinone (H. Waldmann) 131, 71.
 o-Benzoylaminobenzäthylidenhydrasid (G. Heller) 131, 88.
 8-Benzoylaminochinazolone (G. Heller) 131, 87.
 p-Benzyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 35.
 2-Benzyl-8-phenyl-benzopyrylenium-perchlorat (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 15.
 Benzyliden-(6-methyl-2-phenyl-quinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 132, 19.
 Benzyliden-(8-methyl-2-phenyl-quinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 132, 19.
 Benzolazoimidofornylecyanid (H. Th. Bucherer) 132, 124.
 Benzol-azo- β -naphthalin (Hans Th. Bucherer) 132, 302.
 Benzol-azo- β -naphthalin-1-sulfonsäure (Hans Th. Bucherer) 132, 302.
 Benzoldiazo- α -naphthol (Hans Th. Bucherer) 132, 277.
 β -Benzoyl-phenylalanin (S. J. Knewska) 132, 336.
 Bis-acetylfluoren (R. Stollé u. L. Elster) 132, 5.
 Bis-(4-bromphenyl-triazeno)-acetylen (H. Kleinfeller) 132, 175.
 Bis-diphenylen-acetondicarbonsäure-äthylester (R. Stollé u. L. Elster) 132, 5.
 Bis-Diphenylenoxydsulfon (J. Zehnter) 131, 336.
 Bis-diphenylenäthan (R. Stollé u. L. Elster) 132, 8.
 α, α' -Bis-diphenylen- β, β' -dioxa-dipinsäure-äthylester (R. Stollé u. L. Elster) 132, 4.
 Bis-diphenylen-1,4-dioxo-2,3-butan (R. Stollé u. L. Elster) 132, 8.
 Bis-diphenylen-ketipinsäure-diäthylester (R. Stollé u. L. Elster) 132, 13.
 Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,8,4-cyclopentan (R. Stollé u. L. Elster) 132, 6; ~, Spaltg. m. verd. Natronlauge 10; ~, Einw. v. Anilin auf ... 10.
 N,N'-Bis-(6-methyl-2-phenyl-4-quinolyl)-harnstoff (H. John) 132, 21.
 N,N'-Bis-(8-methyl-2-phenyl-4-quinolyl)-harnstoff (H. John) 132, 21.
 1,6-Bis-phenyl-6,7,8,9-tetrahydro-azirido-tetrazin (H. Kleinfeller) 132, 198.
 Bisphenyltriazenoacetylen (H. Kleinfeller) 132, 175.
 rac-Borneolcarbonsäure (J. Bredt) 131, 132.
 Borneol-carbonsäure (J. Bredt) 131, 134.
 Borneol-carbonsäureacetat (J. Bredt) 131, 134.
 Borneol-dinitrobenzoat (M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund) 131, 45; α -Naphthylaminadditionsverb. 45.
 rac-Bornylencarbonsäure (J. Bredt) 131, 132.
 Brassylsäure (G. Rankoff) 131, 300.
 Brassidinsäure \rightarrow Erucasäure (G. Rankoff) 131, 293.
 III (II)-p-Brom-formazylobenzol (M. Busch u. R. Schmidt) 131, 187, 188.
 p-Bromphenonaphthocarbazol-chinon (Hans Th. Bucherer) 132, 298.
 p-Brom-phenyl-äthyl-sulfon (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 28.
 p-Brom-phenylazid (H. Kleinfeller) 132, 175, 190.

- p-Brom-phenyl-benzyl-sulfon (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 84.
- 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-bromphenyl-triazono)-1,2,3-triazol (H. Kleinfeller) 132, 198.
- p-Brom-phenyl-n-butyl-sulfon (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 81.
- 2-Bromphenyl-2,5-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (H. Kleinfeller) 132, 190.
- 2-(2-Bromphenyl)-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (H. Kleinfeller) 132, 189.
- p-Brom-phenyl-n-hexyl-sulfon (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 88.
- p-Brom-phenyl-isobutyl-sulfon (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 82.
- p-Brom-phenyl-isopropyl-sulfon (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 80.
- (p-Brom-phenyl)-methyl-sulfon (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 26.
- p-Brom-phenyl-phenyläthyl-sulfon (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 85.
- p-Brom-phenyl-n-propyl-sulfon (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 29.
- Butyl-Crotonyl-Senföl-Sulfid (A. Heiduschka) 132, 208.
- p-n-Butyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 31.
- Butyraldehyd (Bruno Zaar) 132, 164.
- Camphenhydrat-mesocarbonsäuren (J. Bredt) 131, 137.
- Campherchinon - diäthylacetal (M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund) 131, 36.
- Campherchinon - diäthylacetal u. Umwandlung in 2-Oxy-8-oxocamphan („2-Oxy-epicampher.“) (M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund) 131, 29.
- rac-Camphocarbonsäure (J. Bredt) 131, 132.
- Carbazolechinone (Hans Th. Bucherer) 132, 302.
- Carbazole (Hans Th. Bucherer) 132, 302.
- Chinazolone → Triazolderivate (G. Heller) 131, 82.
- Chinolinderivate, XXV (H. John u. E. Andraschko) 131, 90.
- Chinolinderivate (H. John) 131, 266, 309, 314, 323, 340, 354.
- 2-Chlor-3-nitranilin-5-sulfonsäure (H. Th. Bucherer) 132, 79.
- 5(8)-Chlor-8,5-oxy-1,2-benzanthrachinon (H. Waldmann) 131, 78.
- p-Chlor-phenonaphthocarbazol-chinon (Hans Th. Bucherer) 132, 287.
- 2-Chlor-β-phenylhydroxylamin (K. Brand u. J. Mahr) 131, 113.
- Chromacetylacetonat (Fr. Hein) 132, 71.
- Chromalanin (Fr. Hein) 132, 71.
- Chromglycin (Fr. Hein) 132, 71.
- Crotonaldehyd (Bruno Zaar) 132, 174.
- Crotonyl-Senföl (A. Heiduschka) 132, 208.
- 2,4-Diacetyl-8-methyl-β-methyl-d-glucoseenid (Burekhardt Helferich) 132, 331.
- 2,4-Diacetyl-3-methyl-β-methyl-d-glucosid (Burekhardt Helferich) 132, 329.
- 2,4-Diacetyl-8-methyl-β-methyl-d-glucosid-6-jodhydrin (Burekhardt Helferich) 132, 330.
- o,o-Diamino-chlorbenzol-p-sulfonsäure (H. Th. Bucherer) 132, 79.
- p-Diazo-diäthylanilin (Julius Schmidt) 132, 153, 155.
- p-Diazo-Dimethylanilin (Julius Schmidt) 132, 154.
- p-Diazo-Diphenylamin (Julius Schmidt) 132, 153, 155, 160.
- Diazonaphtholsulfonsäure (1, 2, 4) (Julius Schmidt) 132, 153.
- 1, 4, 2-Diazonitrophenol (H. Th. Bucherer) 132, 81.
- Decylaldehyd (Bruno Zaar) 132, 165.
- Depolymerisation von Dündol (O. Schmitz-Dumont und H. H. Saenger) 132, 49.
- Diacetylfluoren (R. Stollé und L. Elster) 132, 14.

- Diazoverhb. Kupplungsreaktion mit Aldehydrazonen (M. Busch und R. Schmidt) 131, 182.
- 2,3,5,6-Dibenzocarbazol (Hans Th. Bucherer) 132, 301.
- 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinon (Hans Th. Bucherer) 132, 314.
- 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinonmonosulfonsäure (Hans Th. Bucherer) 132, 314.
- 3-Dibenzoylaminochinazolon (G. Heller) 131, 87.
- Dibenzoylmethan, O-Benzolat (W. Diltthey u. F. Quint) 131, 27.
- 2,6-Dibromanilin-4-sulfosäure (Julius Schmidt) 132, 157.
- 4,6-Dibrom-2-Chinondiazid (H. Th. Bucherer) 132, 122.
- 2,6-Dibromdiazobenzol-4-sulfonsäure (Julius Schmidt) 132, 157.
- Dibrom-2,7-fluorencarbonsäure-9 (R. Stollé u. L. Elster) 132, 12.
- Dibromsulfanilsäure (J. Schmidt) 132, 157.
- 3,5-Dichlor-aminophenol (Julius Schmidt) 132, 160.
- 6,7-Dichlor-1,2-benzanthrachinon (H. Waldmann) 131, 80, 81.
- Dichlorazoxybenzol, Meßverfahren (K. Brand u. J. Mahr) 131, 124, 125.
- 3,5-Dichlor-p-Diazophenol (Julius Schmidt) 132, 160.
- 4',5'-Dichlor-phenyl-naphthyl-Keton-2-carbonsäure (H. Waldmann) 131, 79.
- p-Dihydrazinodiphenyl (Hans Th. Bucherer) 132, 291.
- Dihydotetrazin (H. Kleinfeller) 132, 175.
- Diindol (O. Schmitz-Dumont u. H. H. Saenger) 132, 39, 49.
- Diindolhydrobromid (O. Schmitz-Dumont u. Mitarb.) 131, 155, 167, 174, 175.
- Dimethylazoxybenzol, Meßverfahren (K. Brand u. J. Mahr) 131, 121, 122.
- Dimethyl-p-phenylendiamin (Jul. Schmidt) 132, 153.
- 2,8-Dinaphthocarbazol (Hans Th. Bucherer) 132, 303.
- Dinaphthocarbazolechinon (Hans Th. Bucherer) 132, 282.
- Dinaphthocarbazol-1-sulfonsäure (Hans Th. Bucherer) 132, 303.
- 1,8-Dinitrofluorenon (E. Langecker) 132, 145.
- 2,7-Dinitrofluorenon (E. Langecker) 132, 145.
- 8,3'-Dinitroazoxybenzol, Meßverfahren (K. Brand u. J. Mahr) 131, 123.
- Dinitroazoxytoluol, Meßverfahren (K. Brand u. J. Mahr) 131, 123, 124.
- 5,8-Dioxy-1,2,6,7-Dibenzanthrachinon (H. Waldmann) 131, 79.
- 2,7-Dioxynaphthalin (Hans Th. Bucherer) 132, 316.
- Diphenylamin-p-Diazoniumsulfat (Julius Schmidt) 132, 156.
- 2,3-Diphenyl-benzopyryleniumperchlorat (W. Diltthey u. F. Quint) 131, 19.
- Diphenylchromhydroxyd (Fr. Hein) 132, 62.
- Diphenylensigsäureanilid (R. Stollé und L. Elster) 132, 6.
- Diphenylensigsäure, Einwirk. auf Oxalylechlorid (R. Stollé u. L. Elster) 132, 1.
- Diphenylensigsäurephenylhydrazid (R. Stollé und L. Elster) 132, 11.
- Diphenylen-oxalensigsäure-anhydrid (R. Stollé u. L. Elster) 132, 5.
- Dipropylketon (Bruno Zaar) 132, 164.
- 2,3-Diphenyl-6-nitro-benzopyranol (W. Diltthey u. F. Quint) 131, 21. Äthyläther 22.
- 2,3-Diphenyl-6-nitro-benzopyryleniumperchlorat (W. Diltthey u. F. Quint) 131, 21.
- Diphenylenoxydsulfosäure (J. Zehnter) 131, 331.
- Diphenylpyrazin (R. Stollé u. Mitarb.) 131, 275.
- 5,8-Di-p-toluido-1,2-benzanthrachinon (H. Waldmann) 131, 76.
- Dodecylaldehyd (Bruno Zaar) 132, 165, 167, 169, 348.
- Dodecylalkohol (Bruno Zaar) 132, 166.
- Einw. v. Kaliumhypobromit auf die Amide der Benzoyl- β -Aminosäuren (S. J. Kanewskaja) 132, 395.

- Epiborneol - dinitrobenzoat (M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund) 131, 46; α -Naphthyl-additionsverb. 46.
- rac.-Epicampher (J. Bredt) 131, 132.
- rac.-Epicampher-mono- u. -dibromid (J. Bredt) 131, 132, 135.
- Ester d. pyrophosphorigen, d. Unterphosphor- u. d. Pyrophosphorsäure (A. E. Arbusow u. B. A. Arbusow) 131, 387.
- Einw. von Essigsäureanhydrid auf Base $C_{16}H_{18}N_6$, Triacetylverb. ($C_{17}H_{20}N_6O_3$), C_6H_6 (R. Stollé u. Mitarb.) 131, 283.
- Einw. von Essigsäureanhydrid auf Base $C_{16}H_{18}N_6$, Monoacetylverb. ($C_{16}H_{18}O_3N_6$), C_3H_7OH (R. Stollé u. Mitarb.) 131, 282.
- Erucasäure \rightarrow Brassidinsäure (G. Rankoff) 131, 293.
- Formzylbildung (M. Busch u. R. Schmidt) 131, 132.
- Fluoren, Nitrierungsversuche (E. Langecker) 132, 145.
- Fluorenoxalsäure - phenylhydrazon-phenylhydrazid (R. Stollé u. L. Elster) 132, 3, 12.
- Fluorenon-oxim (E. Langecker) 132, 145.
- Fluorenon-oximacetat (E. Langecker) 132, 145.
- Gelb X (Hans Th. Bucherer) 132, 312.
- Gelb XI (Hans Th. Bucherer) 132, 315.
- Gelb XII (Hans Th. Bucherer) 132, 317.
- Gelb XIII (Hans Th. Bucherer) 132, 319.
- Homo- β -oxycampher (M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund) 131, 40.
- Homo- β -oxycampher-diäthylacetal (M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund) 131, 39.
- Hydrazinhydrat Einw. auf ω -Bromacetophenon (R. Stollé u. Mitarb.) 131, 277.
- 1-Hydrazino-anthrachinon-2-sulfonsäure (Hans Th. Bucherer) 132, 293.
- 2-Hydrazinonaphthalin-4,8-disulfonsäure (Hans Th. Bucherer) 132, 311.
- 2-Hydrazinonaphthalin-1-sulfonsäure (Hans Th. Bucherer) 132, 310.
- 2-Hydrazinonaphthalin-8-sulfonsäure (Hans Th. Bucherer) 132, 292.
- p-n-Hexyl-sulfonyl-phenylhydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 33.
- Imidazolone (S. J. Kanewskaja) 132, 395.
- 2,5-Imino-1-phenyldihydro-triazol (H. Kleinfeller) 132, 132.
- Indol, Bestimmung in einer salzsauren Lösung von Diindol-Hydrochlorid (O. Schmitz-Dumont u. H. H. Saenger) 132, 47.
- Indol, Einw. v. konz. Salzsäure in alkoholisch. Lösung (O. Schmitz-Dumont und H. H. Saenger) 132, 49.
- Indol, Nachweis in einer salzsauren Lösung von Diindol-Hydrochlorid (O. Schmitz-Dumont u. H. H. Saenger) 132, 47.
- Indol, Polymerisation; Einw. von wäßrigen Halogenwasserstoffen auf \sim (O. Schmitz-Dumont u. Mitarb.) 131, 146.
- Indol, Polymerisation in salzsaurer Lösung (O. Schmitz-Dumont u. H. H. Saenger) 132, 39.
- p-Isoamyl-sulfonyl-phenylhydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 32.
- p-Iso-butyl-sulfonyl-phenylhydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 32.
- 9-Iso-nitro-fluoren (E. Langecker) 132, 145.
- p-Isopropyl-sulfonyl-phenylhydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 30.
- rac. ortho- u. para-Iso-borneol-carbonsäuren (J. Bredt) 131, 137 ff.
- Isoborneoldinitrobenzoat (M. Savelsberg u. E. Bund) 131, 45; α -Naphthylaminadditionsverb. 45.
- cis-Isoprensulfon (E. Eigenberger) 131, 291.
- trans-Isoprensulfon (E. Eigenberger) 131, 292.

- Isoprenulfon, isomeres (E. Eigenberger) 131, 289.
 Isopropyliden-(2-phenyl-3-methylchinolin-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 131, 306.
- K**ondensationsprodukt Dibenzylketon/Salicylaldehydmethyläther (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 12.
- L**aurinaldehyd (Bruno Zaar) 132, 169.
 Laurinon (Bruno Zaar) 132, 165.
 Laurinsäure (Bruno Zaar) 132, 165.
 Laurinsäuremethylester (Bruno Zaar) 132, 165.
 Laurinsäuredodecylester (Bruno Zaar) 132, 165.
 Limpricht-Piriasche Reaktion zur Gewinnung von Aldehyden (Bruno Zaar) 132, 163.
- M**echanismus bei der Umlagerung von Azofarbstoffen in Küpenfarbstoffe (Naphthocarbazolchinone) (Hans Th. Bucherer) 132, 274.
 Meerrettich, Geschmacksstoffe (A. Heiduschka) 132, 201.
 Methoxy-carbazol-chinon (Hans Th. Bucherer) 132, 320.
 o-Methoxy-phenonaphthocarbazolchinon (Hans Th. Bucherer) 132, 289.
 p-Methoxy-phenylhydrazin (Hans Th. Bucherer) 132, 290.
 1-Methyl-2-amino-6-nitrobenzol (H. Th. Bucherer) 132, 81.
 1-Methyl-2-amino-5-nitrobenzol (H. Th. Bucherer) 132, 81.
 1-Methyl-2-amino-5-oxybenzol (H. Th. Bucherer) 132, 82.
 2-Methyl-8-benzoylamino-4-ketotetrahydro-chinazolin (G. Heller) 131, 89.
 Methyl-benzyliden-(8-methyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 132, 19.
 Methyl-benzyliden-(6-methyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 132, 19.
 Methyl-8,4-Dimethoxy-isokumarin-2-keton (S. J. Kanewskaja) 132, 344.
- 6(7)-Methyl-5,8-dioxy-1,2-benzanthrachinon (H. Waldmann) 131, 76.
 2-Methyl-naphtho-cumaron (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 25.
 5(8)-Methyl-8(6)-oxy-1,2-benzanthrachinon (H. Waldmann) 131, 78.
 Methylen-di-[p-brom-phenylsulfid] (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 86.
 Methylen-di-[p-brom-phenylsulfon] (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 86.
 8-Methyl- β -methyl-d-glucosid (Burekhardt Helfferich) 132, 327.
 4-Methyl- β -methyl-d-glucosid (Burekhardt Helfferich) 132, 332.
 8-Methyl-2-phenyl-4-acetylamino-chinolin (H. John) 132, 23.
 6-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin (H. John) 132, 15, 22.
 8-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin (H. John) 132, 15, 22.
 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John u. F. Schmit) 132, 15.
 8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John u. F. Schmit) 132, 15.
 8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John) 132, 17.
 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-azid (H. John) 132, 20.
 8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-azid (H. John) 132, 20.
 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure- β -chlor-äthylester (H. John) 132, 18.
 8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-diäthyl-amid (H. John) 132, 18.
 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (H. John) 132, 18.
 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John) 132, 17.
 8-Methyl-2-phenyl-4-chinolyli-cyansäure-ester (H. John) 132, 20.
 6-Methyl-2-phenyl-4-chinolyli-cyansäure-ester (H. John) 132, 20.
 6-Methyl-2-phenyl-4-chinolyli-urethan (H. John) 132, 22.

- 8-Methyl-2-phenyl-4-chinolyurethan (Hans John) 132, 22.
 6-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl- β -amino-äthylalkohol (H. John) 132, 17.
 (8-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl)-3-methyl-pyrazolon-5 (H. John) 132, 20.
 (6-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl)-3-methyl-pyrazolon-5 (H. John) 132, 19.
 6-Methyl-2-phenyl-4-diacetylamino-chinolin (H. John) 132, 28.
 8-Methyl-2-phenyl-4-diacetylamino-chinolin (H. John) 132, 23.
 Methylpropylketon (Bruno Zaar) 132, 164.
 p-Methyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 26.
 Monoceton-3,5-diacetyl-d-glucose-6-jodhydrin (Burckhardt Helfferich) 132, 333.
 Myristinaldehyd (Bruno Zaar) 132, 165.
 N,N'-Bis(2(p)-Tolyl-chinoyl)-harnstoff (H. John) 131, 819.
 N,N'-Bis-(2-phenyl-3-chinoyl)-äthylendiamin (H. John) 131, 330.
 N,N'-Bis-(2-phenyl-3-chinoyl)-harnstoff (H. John) 131, 329, 348.
 N,N'-Bis-(2-phenyl-3-methyl-4-chinoyl)-harnstoff (H. John) 131, 307.
 Naphthocarbazolchinone (Hans Th. Bucherer) 132, 274.
 Naphtho-chinizarin, angulares (H. Waldmann) 131, 75.
 2,1-Naphtholsulfonsäure (H. Th. Bucherer) 132, 72, 113, 302, 303.
 β -Naphthophenocarbazol-8-sulfonsäure (Hans Th. Bucherer) 132, 290.
 1,2,4-Naphthylaminsulfonsäure (H. Th. Bucherer) 132, 75.
 2-Naphthylamin-8-sulfonsäure (Badische Säure) (Hans Th. Bucherer) 132, 282.
 2,1-Naphthylaminsulfonsäure (H. Th. Bucherer) 132, 303.
 2,1-Naphthylhydrazin-sulfonsäure (Hans Th. Bucherer) 132, 303.
 2-Naphthylhydrazin-8-sulfonsäure (Hans Th. Bucherer) 132, 292.
 o-Nitranilin-p-sulfonsäure (H. Th. Bucherer) 132, 79.
 Nitrierungsversuche in der Fluorencreihe (E. Langacker) 132, 145.
 p-Nitro-o-Anisidin (H. Th. Bucherer) 132, 127.
 p-Nitrobenzol-Diazoniumnaphtholsulfonat (H. Th. Bucherer) 132, 72.
 o-Nitro-p-Chloranilin (H. Th. Bucherer) 132, 129.
 2-Nitrofluorenon-oximacetat (E. Langacker) 132, 145.
 Nitroverb. (Mono- und Poly-, Reduktion (K. Brand u. J. Mahr) 131, 97.
 Nonylaldehyd (Bruno Zaar) 132, 165.
 Opian säure, α -Ester der (S. J. Kanewska) 132, 341.
 Opianoxyacetone (S. J. Kanewska) 132, 343.
 Opianylglykolsäureäthylester (S. J. Kanewska) 132, 345.
 Orange II (Hans Th. Bucherer) 132, 304.
 Organochromverbindungen u. ihre Beziehungen zur Komplexchemie des Chroms (Franz Hein) 132, 59.
 Oxalylechlorid, Einwirkung auf Diphenylensigsäure (R. Stollé u. L. Elster) 132, 1.
 Oxycamphan-dinitrobenzoate (M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund) 131, 44.
 Oxycampher (usw.) (J. Bredt) 131, 50.
 β -Oxycampher (M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund) 131, 42; Dinitrobenzoate 44, 45.
 β -Oxy-campher-diäthylacetol (M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund) 131, 40.
 Oxycampher-dinitrobenzoat, α -Naphthylamin-additionsverb. (M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund) 131, 45.
 Oxy-carbazol-chinon (Hans Th. Bucherer) 132, 318.
 o-Oxy-desoxybenzoin, Oxim (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 15.
 o-Oxy-desoxybenzoin, Benzoesäureester (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 20.

8

- 8

32

cl

J

- 2

6

1

-

c

-

14

- o-Oxy-desoxybenzoin, Phenylessigsäureester (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 18, 16.
- 5(8)-Oxy-1,2,6,7-dibenzanthrachinon (H. Waldmann) 131, 79.
- 1,2-Oxy-epicampher^a (M. Bredt-Saveleberg u. E. Bund) 131, 29.
- Oxydation d. Doppelbindung (J. Böseken u. G. C. C. Schneider) 131, 285.
- 2-Oxy-7-methoxy-naphthalin (Hans Th. Bucherer) 132, 319.
- 2-Oxy-1-naphthyl-aceton, Essigsäureester (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 25; Oxin 25.
- 2-Oxy- α -naphthochinon (Hans Th. Bucherer) 132, 297.
- 2-Oxy-1-naphthyl- ω -acetophenon, Essigsäureester (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 26; Phenylessigsäureester 27.
- 6-Oxy-8-nitro-desoxybenzoin (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 23; Benzoessäureester 22; Dibenzoylderivat 24.
- Palmitinaldehyd (Bruno Zaar) 132, 165.
- Pararot (H. Th. Bucherer) 132, 74.
- Pelargonsäure (G. Rankoff) 131, 300.
- Pentamethylen-di-(p-bromphenylsulfid) (E. Koenigs u. A. Wyleziuch) 132, 38.
- Pentamethylen-di-(p-bromphenylsulfon) (E. Koenigs u. A. Wyleziuch) 132, 38.
- Pentaphenylchrombromid (Fr. Hein) 132, 61.
- Pentaphenylchromhydroxyd (Fr. Hein) 132, 62.
- Perbenzoessäure, Oxydat. org. Verbindungen (B. A. Arbusow) 131, 357.
- Peressigsäure, Oxydation org. Verbindungen (B. A. Arbusow) 131, 357.
- Phenonaphthocarbazol (Hans Th. Bucherer) 132, 276, 280.
- Phenonaphthocarbazolchinon (Hans Th. Bucherer) 132, 276.
- Phenonaphthocarbazolchinon-6-sulfonsäure (Hans Th. Bucherer) 132, 294.
- Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonsäure (Hans Th. Bucherer) 132, 277, 302.
- Pheno-2,1-naphthocarbazol (Hans Th. Bucherer) 132, 302.
- 2-Phenyl-3-acetylamino-chinolin (H. John) 131, 352.
- β -Phenylalanin (S. J. Kanewskaja) 132, 337.
- 1-Phenyl-5-amino-1,2,3-triazol (H. Kleinfeller) 132, 182.
- 2-Phenyl-3-amino-chinolin (H. John) 131, 356.
- 2-Phenyl-amino-chinolin (H. John) 131, 348, 350.
- 2-Phenyl-3-amino-chinolin, Jodmethylat (H. John) 131, 351; Jodäthylat 352.
- 1-Phenyl-4-amino-1,2,3-triazol (H. Kleinfeller) 132, 186.
- Phenyl-äthylendiamin (S. J. Kanewskaja) 132, 340.
- 2-Phenyl-3-äthylidenamino-4-chinazolon (G. Heller) 131, 89.
- 2-Phenyl-chinolin-3-(4')-carbonsäure (H. John) 131, 266, 267.
- Phenyläthylsulfid (A. Heiduschka) 132, 201.
- p-Phenyl-äthyl-sulfonyl-phenylhydrazin (E. Koenigs u. A. Wyleziuch) 132, 36.
- Phenylazid (H. Kleinfeller) 132, 175.
- 2-Phenyl-3-brom-chinolin (H. John) 131, 356.
- 3-Phenyl-8-chinoyl- β -amino-äthylalkohol (H. John) 131, 327.
- 2-Phenyl-3-chinoyl- β -amino-äthylbenzyläther (H. John) 131, 328.
- 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäurebenzylester (H. John) 131, 325.
- 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäuredimethyl-äthyl-methylester (H. John) 131, 324.
- 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäurechlorid (H. John) 131, 323.
- 2-Phenyl-4-amino-chinolin-4'-carbonsäure (H. John) 131, 321.
- 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäureamid (H. John) 131, 323.
- 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure- β -chloräthylester (H. John) 131, 323.
- 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure- β -diäthylaminoäthylester (H. John) 131, 324.

- 2-Phenyl-8-chinoyl-1-amylamin (H. John) 131, 327.
- 2-Phenyl-8-chinoyl-äthylamin (H. John) 131, 326.
- 2-Phenyl-8-chinoyl-diäthylamid (H. John) 131, 326.
- 2-Phenyl-8-chinoyl-harnstoff (H. John) 131, 329.
- 2-Phenyl-8-chinoyl-urethan (H. John) 131, 328.
- Phenylchromoxyd (Fr. Hein) 132, 62.
- 2-Phenyl-cumaron (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 14, 15, 20.
- Phenyldiazo-benzalphenylhydrazon (1-Benzal-2,4-diphenyl-tetrazon) (M. Busch u. R. Schmidt) 131, 185.
- 2-Phenyl-2,5-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (H. Kleinfeller) 132, 178.
- 2-Phenyl-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (H. Kleinfeller) 132, 187.
- 2-Phenyl-2',4'-dimethyl-4'-oxy-5'-i-propyl-chinolin (H. John und E. Andraschko) 131, 95.
- 2-Phenyl-3-methyl-4-amino-chinolin (H. John) 131, 310.
- 2-Phenyl-3-methyl-acetylamino-chinolin (H. John) 131, 311.
- 2-Phenyl-3-chlor-chinolin (H. John) 131, 354.
- 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-hydrazid (H. John) 131, 346.
- 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-azid (H. John) 131, 348.
- 2-Phenyl-8-chinoyl-urethan (H. John) 131, 349.
- 2-Phenyl-3-chinoyl-i-cyansäureester (H. John) 131, 348.
- 2-Phenyl-3-chinoyl-(3-methyl-5-pyrazolon) (H. John) 131, 347.
- 2-Phenyl-3-diacetylamino-chinolin (H. John) 131, 353.
- 2-Phenyl-8-methyl-4-chlor-chinolin (H. John) 131, 312.
- 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-azid (H. John) 131, 307.
- 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (H. John) 131, 305.
- 2-Phenyl-8-methyl-chinolin-4-carbonsäure-amid (H. John) 131, 309.
- 2-Phenyl-8-methyl-chinolin-4-carbonsäure-diäthylamid (H. John) 131, 304.
- 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure- β -diäthylamino-äthylester (H. John) 131, 304.
- 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John) 131, 302.
- 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid (H. John) 131, 301.
- 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure- β -chloräthylester (H. John) 131, 303.
- 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John) 131, 302.
- 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure- u. propylester (H. John) 131, 303.
- 2-Phenylierte 2'-Methyl-4'-oxy-5'-i-propyl-4-chinoline (H. John und E. Andraschko) 131, 90.
- 2-Phenyl-2'-methyl-4'-oxy-5'-i-propyl-chinolin (H. John u. E. Andraschko) 131, 93.
- 2-Phenyl-2'-methyl-4'-oxy-5'-i-propyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Andraschko) 131, 90.
- 2-Phenyl-2'-methyl-4'-oxy-5'-i-propyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John u. E. Andraschko) 131, 92.
- 2-Phenyl-2'-methyl-4'-oxy-5'-i-propyl-6-jod-chinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Andraschko) 131, 94.
- 2-Phenyl-naphthocumaron (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 26.
- Phenyl-nitro-cumaron (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 18, 19.
- 2-Phenyl-nitro-cumaron (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 23, 24.
- Phenylloxalkondensationsprodukt d. Base $C_{10}H_8N_2$, $C_{22}H_{16}N_2$ (R. Stollé u. Mitarb.) 131, 280.
- 1-Phenyl-4-oxy-1,2,8-triazol (H. Kleinfeller) 132, 197.

- 5-Phenylpentadienal (Bruno Zaar) 132, 174.
- 1-(4-Phenyl)-4-(4-phenyl-triazeno)-1,2,3-triazol (H. Kleinfeller) 132, 196.
- Phen- β -phenyl- α -oxymiazin (G. Heller) 131, 86.
- Phenylpropylsenfö (A. Heiduschka) 132, 201.
- Phenylpseudazimid (Hans Th. Bucherer) 132, 275.
- Phenylpseudazimidsulfonsäure (H. Th. Bucherer) 132, 276.
- p-Phenyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 34.
- Polymerisation des Indols in salzsaurer Lösung (O. Schmitz-Dumont u. H. H. Saenger) 132, 39.
- Polyphenylchromsalze (Fr. Hein) 132, 60.
- p-n-Propyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 80.
- Pyryloniumsalze, Oxydationsprodukte (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 1.
- Raphanol** (A. Heiduschka) 132, 203.
- Rettich, Geschmackstoffe des (A. Heiduschka) 132, 201.
- Rot X (Hans Th. Bucherer) 132, 313.
- Sulfanilsäure - diazo - β - naphthol** (Hans Th. Bucherer) 132, 277.
- β -Tetracetyl-3-methyl-d-glucose (Burckhardt Helferich) 132, 325.
- Tetrahydro-oxo-imidazol (S. J. Kanewskaja) 132, 336.
- Tetrahydro-4-phenyl-2-oxo-imidazol (S. J. Kanewskaja) 132, 336.
- 2, 2', 4, 4'-Tetramethylazoxybenzol, Meßverfahren (K. Brand und J. Mahr) 131, 122.
- Tetraphenylchrom (Fr. Hein) 132, 67.
- Tetraphenylchromhydroxyd (Fr. Hein) 132, 63.
- Tetraphenylchromjodid (Fr. Hein) 132, 63.
- Tetrazobiphenyl (Julius Schmidt) 132, 153, 160.
- Tetrazodiphenylmethan (Julius Schmidt) 132, 160.
- 6-p-Toluolsulfosäure-2, 4-diacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucosid (Burckhardt Helferich) 132, 330.
- Triindol (O. Schmitz-Dumont u. H. H. Saenger) 132, 39.
- 6-Trityl-2, 4-diacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucosid (Burckhardt Helferich) 132, 328.
- 2, 4, 6-Triacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucosid (Burckhardt Helferich) 132, 325.
- 2, 3, 6-Triacetyl-4-methyl- β -methyl-d-glucosid (Burckhardt Helferich) 132, 332.
- 2, 4, 6-Tribrombenzoldiazoniumsulfat (H. Th. Bucherer) 132, 122.
- 2, 4, 6-Tribromnitrobenzol (H. Th. Bucherer) 132, 122.
- Triphenylchrom (Fr. Hein) 132, 67.
- Triphenylchromhydroxyd (Fr. Hein) 132, 63.
- Trimethylgallusaldehyd, Darstellung (M. Nierenstein) 132, 200.
- 2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäureamid (H. John) 131, 316.
- 2-(p)-Tolyl-chinolin-carbonsäure- β -chlor-äthylester (H. John) 131, 315.
- 2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John) 131, 315.
- 2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäuren-propylester (H. John) 131, 316.
- 2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäurechlorid (H. John) 131, 314.
- 2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäurehydrazid (H. John) 131, 316.

- | | |
|--|---|
| 2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-
azid (H. John) 131, 318. | 2-(p)-Tolyl-4-amino-chinolin (H.
John) 131, 318. |
| 2-(p)-Tolyl-4-chinolyli-cyansäure-
ester (H. John) 131, 318. | Triindolhydrochlorid (O. Schmitz-
Dumont und Mitarbeiter) 131,
155 ff., 168. |
| (2-(p)-Tolyl-4-chinolyli)-8-me-
thyl-5-pyrazolon (H. John) 131,
317. | 5,6(7),8-Trioxo-1,2-benzantha-
chinon (H. Waldmann) 131,
77. |
| 2-(p)-Tolyl-4-chinolyli-urethan (H.
John) 131, 319. | 2,4,6-Triphenylpyryleniumperchlo-
rat, Oxydation (W. Diltthey u.
F. Quint) 131, 27. |
| 2-(p)-Tolyl-4-acetylamino-chinolin
(H. John) 131, 321. | 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol (G.
Heller) 131, 86. |
| 2-(p)-Tolyl-amino-chinolin (H. John)
131, 320. | |





Formelregister

C₄-Gruppe

C₄H₈O Butyraldehyd (B. Zaar) 132, 164.

— 4 III —

C₄H₇NS Allylsenfö (A. Heiduschka) 132, 206.

C₄H₇N₂S Allylthioharnstoff (A. Heiduschka) 132, 206.

C₅-Gruppe

C₅H₁₀O Methylpropylketon (B. Zaar) 132, 164.

— 5 III —

C₅H₇NS Crotonyl-Senfö (A. Heiduschka) 132, 208.

C₆-Gruppe

C₆H₁₂O Äthylpropylketon (B. Zaar) 132, 164.

— 6 IV —

C₆H₉NOCl 2-Chlor- β -phenylhydroxylamin (K. Brand u. J. Mahr) 131, 118.

C₆H₂Br₂ON₂ 4,6-Dibrom-2-Chinondiazid (H. Th. Bucherer) 132, 122.

— 6 V —

C₆H₃O₂N₂SBr₂ 2,6-Dibromdiazobenzol-4-sulfonsäure (J. Schmidt) 132, 158.

C₇-Gruppe

C₇H₁₄O Dipropylketon (B. Zaar) 132, 164.

— 7 IV —

C₇H₇O₂BrS (p-Brom-phenyl)-methyl-sulfon (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 25.

C₇H₁₀O₂N₂S p-Methyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 26.

C₈-Gruppe

- C₈H₇N** Indol (O. Schmitz-Dumont u. H. H. Saenger) 132, 39.
C₈H₈N₄ 2-Phenyl-2,5-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (H. Kleinfeller) 132, 178.
C₈H₁₁N₃ Phenyl-äthylendiamin (S. J. Kanewskaja) 132, 340.
C₈H₁₀O₆ 3-Methyl-β-methyl-d-glucosid (B. Helferich) 132, 328.
 4-Methyl-β-methyl-glucosid (B. Helferich) 132, 333.

— 8 III —

- C₈H₇N₄Br** 2-(2-Bromphenyl)-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (H. Kleinfeller) 132, 189.
C₈H₇N₃O 1-Phenyl-4-oxo-1,2,3-triazol (H. Kleinfeller) 132, 197.
C₈H₇N₄Br 2-Bromphenyl-2,5-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (H. Kleinfeller) 132, 190.

— 8 IV —

- C₈H₉O₂BrS** p-Brom-phenyl-äthyl-sulfon (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 28.
C₈H₁₁O₂N₂S p-Äthyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 29.

C₉-Gruppe

- C₉H₁₆O** Nonylaldehyd (B. Zaar) 132, 165.

— 9 III —

- C₉H₈N₄O** N-Formyl-2-phenyl-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (H. Kleinfeller) 132, 188.
C₉H₁₀N₄O 4-Phenyl-2-oxo-tetrahydro-imidazol (S. J. Kanewskaja) 132, 339.
C₉H₁₁ON₃ o-Aminobenzäthyliden-hydrazid (G. Heller) 131, 88.

— 9 IV —

- C₉H₁₁O₂BrS** p-Brom-phenyl-isopropyl-sulfon (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 30.
 p-Brom-phenyl-n-propyl-sulfon (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 29.
C₉H₁₁O₂N₂S p-n-Propyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 30.
 p-Isopropyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 30.

C₁₀-Gruppe

- C₁₀H₁₀O₆** Opiansäure (S. J. Kanewskaja) 132, 341.
C₁₀H₁₆O₇ 2-Acetyl-3-methyl-β-methyl-d-glucosid (B. Helferich) 132, 327.
C₁₀H₁₆O Decylaldehyd (B. Zaar) 132, 165.

— 10 III —

- C₁₀H₈O₂N₃** 3-Acetamino-4-chinazolone (G. Heller) 131, 87.
C₁₀H₁₀N₄O N-Acetyl-2-phenyl-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (H. Kleinfeller) 132, 187.
C₁₀H₁₄Br₂O rac-Dibrom-epicampher (J. Bredt) 131, 135.

— 10 IV —

- $C_{10}H_9N_4BrO$ N-Acetyl-2-(4-bromphenyl)-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (H. Kleinfeller) 132, 192.
 $C_{10}H_{11}O_2BrS$ p-Brom-phenyl-n-butyl-sulfon (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 31.
 p-Brom-phenyl-isobutyl-sulfon (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 32.
 $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ p-n-Butyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 31.
 p-Iso-butyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 32.

 C_{11} -Gruppe

- $C_{11}H_{18}O$ Homo- β -oxycampher (M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund) 131, 40.
 $C_{11}H_{18}O_2$ Borneol-carbonsäure (J. Bredt) 131, 134.

— 11 IV —

- $C_{11}H_{18}O_2N_2S$ p-Isoamyl-sulfonyl-phenylhydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 32.

 C_{12} -Gruppe

- $C_{12}H_{16}O$ 2,4-Diacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucoseenid (B. Helferich) 132, 331.
 $C_{12}H_{18}O_2$ 2,4-Diacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucosid (B. Helferich) 132, 329.
 $C_{12}H_{24}O_2$ n-Duodecylsäure = Laurinsäure (B. Zaar) 132, 165.

— 12 III —

- $C_{12}H_8O_4S$ Diphenylenoxydmonosulfosäure (J. Zehenter) 131, 333.
 $C_{12}H_{16}O_7J$ 2,4-Diacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucosid-6-Jodhydrin (B. Helferich) 132, 331.

— 12 IV —

- $C_{12}H_8N_4Cl_4Zn$ $ZnCl_2$ -Komplexsalz des Benzidintetrazoniumchlorids (J. Schmidt) 132, 162.
 $C_{12}H_8N_4Cl_4Hg_2$ $HgCl_2$ -Komplexsalz des Benzidintetrazoniumchlorids (J. Schmidt) 132, 161.
 $C_{12}H_8N_4Cl_4Cd$ $CdCl_2$ -Komplexsalz des Benzidintetrazoniumchlorids (J. Schmidt) 132, 162.
 $C_{12}H_{10}N_2Cl_2Hg$ $HgCl_2$ -Komplexsalz des p-Diazo-diphenylamins (J. Schmidt) 132, 156.
 $C_{12}H_{10}N_2Cl_2^{1/2}Zn$ $ZnCl_2$ -Komplexsalz des p-Diazo-diphenylamins (J. Schmidt) 132, 156.
 $C_{12}H_{10}N_2Cl_2^{1/2}Cd$ $CdCl_2$ -Komplexsalz des p-Diazo-diphenylamins (J. Schmidt) 132, 157.
 $C_{12}H_{11}O_2N_2S$ p-Phenyl-sulfonyl-phenylhydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 34.

$C_{13}H_{11}O_2BrS$ p-Brom-phenyl-n-hexyl-sulfon (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 83.

$C_{13}H_{20}O_2N_2S$ p-n-Hexyl-sulfonyl-phenylhydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 84.

C_{13} -Gruppe

$C_{13}H_8O$ Fluorenon (R. Stollé u. L. Elster) 132, 10.
 $C_{13}H_{10}O$ 2-Methyl-naphthocumaron (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 25.
 $C_{13}H_{12}O_3$ Methyl-3,4-Dimethoxy-isocumarin-2-ke-ton (S. J. Kanewskaja) 132, 345.
 $C_{13}H_{14}O_3$ Opianoxyacetone (S. J. Kanewskaja) 132, 343.
 $C_{13}H_{20}O_4$ Borneolcarbonensäureacetat (J. Bredt) 131, 134.
 $C_{13}H_{14}O_4$ Brassylsäure (G. Rankoff) 131, 300.
 $C_{13}H_{20}O_3$ Laurinsäuremethylester (B. Zaur) 132, 165.

— 13 III —

$C_{13}H_{13}O_2N$ 2-Oxy-1-naphthyl-aceton (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 26.
 $C_{13}H_{19}O_7J$ Monoaceton-3,5-diacetyl-d-glucose-6-jodhydrin (B. Helferich) 132, 333.

$C_{13}H_{10}Br_2S_2$ Methylen-di-[p-brom-phenyl-sulfid] (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 86.

— 13 IV —

$C_{13}H_{10}O_2Br_2S_2$ Methylen-di-(p-brom-phenyl-sulfon) (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 86.

$C_{13}H_{11}O_2BrS$ p-Brom-phenyl-benzyl-sulfon (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 84.

$C_{13}H_{14}O_2N_2S$ p-Benzyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 85.

C_{14} -Gruppe

$C_{14}H_{10}O$ 2-Phenyl-cumaron (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 14, 15.
 $C_{14}H_{10}O_2$ Diphenylessigsäure (R. Stollé u. L. Elster) 132, 1, 10.
 $C_{14}H_{13}N_3$ Bis-phenyl-triazeno-acetylen (H. Kleinfeller) 132, 176.
 1-(4-Phenyl)-4-(4-phenyl-triazeno)-1,2,3-triazol (H. Kleinfeller) 132, 196.
 $C_{14}H_{15}N_7$ 1,6-Bis-phenyl-6,7,8,9-tetrahydro-azimido-tetrazin bzw. 1,5-Bis-phenyl-4,5,8,9-tetrahydro-azimido-tetrazin (H. Kleinfeller) 132, 198.
 $C_{14}H_{16}O_7$ Äthylester der Opianylglykolsäure (S. J. Kanewskaja) 132, 345.
 $C_{14}H_{22}O_9$ 2,4,6-Triacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucose (B. Helferich) 132, 326.
 2,3,6-Triacetyl-4-methyl- β -methyl-d-glucosid (B. Helferich) 132, 332.
 $C_{14}H_{24}O_3$ Campherchinon-diäthylacetal (M. Bredt, Savelsberg u. E. Bund) 131, 37.
 $C_{14}H_{26}O_3$ β -Oxy-campher-diäthylacetal (M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund) 131, 41.

— 14 III —

- $C_{14}H_8O_4Br_2$ Dibrom-2,7-fluoren-carbonsäure 9 (R. Stollé u. L. Elster) 132, 12.
 $C_{14}H_6O_2N$ 2-Phenylnitrocumaron (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 24.
 $C_{14}H_{10}ON_2$ Phen- β -phenyl- α -oxymiazin (G. Heller) 131, 86.
 $C_{14}H_{11}N_7Br_2$ Einwirkungsprodukt von p-Bromphenyl-azid auf Acetylen-bis-magnesium-bromid (H. Kleinfeller) 132, 192.
 $C_{14}H_{10}N_6Br_2$ Bis-(4-bromphenyl-triazeno)-acetylen (H. Kleinfeller) 132, 175.
 $C_{14}H_{11}O_2N$ 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoin (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 23.
 $C_{14}H_{13}Br_2S_2$ Äthylen-di-(p-brom-phenyl-sulfid) (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 87.
 $C_{14}H_{13}O_2N$ o-Oxy-desoxybenzoin, Oxim (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 15.

— 14 IV —

- $C_{14}H_{10}O_4N_2S$ 1-Hydrazino-2-mouosulfonsäure (H. Th. Bucherer) 132, 294.
 $C_{14}H_{11}N_7Br_2O_2$ Mononitrat des 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-bromphenyl-triazeno)-1,2,3-triazol (H. Kleinfeller) 132, 194.
 $C_{14}H_{13}O_4Br_2S_2$ Äthylen-di-(p-brom-phenyl-sulfon) (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 37.
 $C_{14}H_{13}N_7Br_2O_2$ Dinitrat des 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-bromphenyl-triazeno)-1,2,3-triazol (H. Kleinfeller) 132, 193.
 $C_{14}H_{15}O_4BrS$ p-Brom-phenyl-phenyläthylsulfon (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 35.
 $C_{14}H_{14}O_4N_2S$ p-Methyl-sulfonyl-phenylhydrizon des Benzaldehyd (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 27.
 $C_{14}H_{16}O_4N_2S$ p-Phenyl-äthyl-sulfonyl-phenylhydrizin (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 36.

 C_{15} -Gruppe

- $C_{15}H_{10}O_4$ Fluorenoxalsäure (R. Stollé u. L. Elster) 132, 8.
 $C_{15}H_{13}N_2$ 2-Phenyl-3-amino-chinolin (H. John) 131, 350.
 $C_{15}H_{14}O_3$ 2-Oxy-1-naphthyl-aceton, Essigsäureester (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 25.
 $C_{15}H_{22}O_{10}$ β -Tetracetyl-3-methyl-d-glucose (B. Helferich) 132, 325.
 $C_{15}H_{20}O_6$ Homo- β -oxycampher-diäthyl-acetal (M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund) 131, 89.

— 15 III —

- $C_{15}H_9O_2N$ Phenyl-nitro-cumarin (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 18, 19.
 $C_{15}H_9NCl$ 2-Phenyl-3-chlor-chinolin (H. John) 131, 355.
 $C_{15}H_9NBr$ 2-Phenyl-3-brom-chinolin (H. John) 131, 356.
 $C_{15}H_{11}ON$ 2-Phenyl-3-oxy-chinolin (H. John) 131, 355.
 $C_{15}H_{11}O_2N_2$ 3-Benzoylaminochinazolon (G. Heller) 131, 88.
 $C_{15}H_{20}O_6N_2$ Disemicarbazon des Opianyloxyaceton (S. J. Kanewskaja) 132, 344.

C₁₀-Gruppe

- C₁₀H₈O, Diphenylen-oxalessigsäureanhydrid (R. Stollé u. L. Elster) 132, 1, 5.
 C₁₀H₁₂N₂ Diphenylpyrazin (R. Stollé u. Mitarb.) 131, 279.
 C₁₀H₁₄N₂ Diindol (O. Schmitz-Dumont u. H. H. Saenger) 192, 89.
 8-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin (H. John) 132, 22.
 6-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin (H. John) 132, 22.
 2-(p)-Tolyl-4-amino-chinolin (H. John) 131, 320.
 2-Phenyl-3-methyl-4-amino-chinolin (H. John) 131, 311, 320.

— 16 III —

- C₁₀H₈O₂N Oxy-carbazol-chinon (H. Th. Bucherer) 132, 318.
 C₁₀H₁₀ON₂ 2-Phenyl-8-chinoyl-1-cyansäureester (H. John) 131, 346.
 C₁₀H₁₀O₂N₂ 2-(Phenyl-4-amino-chinolin-4'-carbonsäure) (H. John) 131, 321; 2-Phenyl-chinolin-8-carbonsäure-amid (H. John) 131, 325.
 C₁₀H₁₂NCl 2-Phenyl-3-methyl-4-chlor-chinolin (H. John) 131, 312.
 C₁₀H₁₃ON₂ 2-Phenyl-3-äthyliden-amino-4-chinazolon (G. Heller) 131, 89.
 2-Phenyl-chinolin-8-carbonsäure-hydrazid (H. John) 347.
 C₁₀H₁₀O₂N₂ 2-Methyl-3-benzoylamino-4-ketotetrahydro-chinazolin (G. Heller) 131, 89.
 C₁₀H₁₀N₂J 2-Phenyl-3-amino-chinolin, Jodmethylat (H. John) 131, 352.
 C₁₀H₁₀N₂Cl Diindolhydrochlorid (O. Schmitz-Dumont u. Mitarb.) 131, 159, 174.
 C₁₀H₁₀N₂Br Diindolhydrobromid (O. Schmitz-Dumont u. Mitarb.) 131, 167, 175.
 C₁₀H₁₀O₂N₂ Amid des Benzoyl-β-phenyl-alanin (S. J. Kanewska) 132, 338.

— 16 IV —

- C₁₀H₈O₂ClN p-Chlor-phenonaphthocarbazolchinon (H. Th. Bucherer) 132, 287.
 C₁₀H₈O₂NBr p-Bromphenonaphthocarbazolchinon (H. Th. Bucherer) 132, 288.
 C₁₀H₈O₂NS Phenonaphthocarbazolchinon-8-sulfonsäure (H. Th. Bucherer) 132, 294.
 C₁₀H₁₀ONCl 2-Phenyl-chinolin-8-carbonsäure-chlorid (H. John) 131, 323.
 C₁₀H₁₂N₂Br₂O N-Acetyl-1-(4-bromphenyl)-4-(4-bromphenyl-triazeno)-1,2,3-triazol (H. Kleinfeller) 132, 195.
 C₁₀H₁₂N₂OBr₂ N-Acetyl-1,6-bis-(4-bromphenyl)-6,7,8,9-tetrahydro-azimido-tetrazin bzw. N-Acetyl-1,7-bis-(4-bromphenyl)-4,5,8,9-tetrahydro-azimido-tetrazin (H. Kleinfeller) 132, 198.

C₁₇-Gruppe

- C₁₇H₁₄O₂ Diacetylfluoren (R. Stollé u. L. Elster) 132, 5, 14.

— 17 III —

- C₁₇H₁₁O₃N Methoxy-carbazol-chinon (H. Th. Bucherer) 132, 320.
 o-Methoxy-phenonaphthocarbazolchinon (H. Th. Bucherer) 132, 290.

- C₁₇H₁₁ON₂** 2-(p)-Tolyl-4-chinoly-i-cyansäureester (H. John) 131, 318.
8-Methyl-2-phenyl-4-chinoly-i-cyansäure-ester (H. John) 132, 20.
6-Methyl-2-phenyl-4-chinoly-i-cyansäure-ester (H. John) 132, 20.
- C₁₇H₁₁ON₃** 8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-azid (H. John) 132, 20.
6-Methyl-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-azid (H. John) 132, 20.
- C₁₇H₁₁O₂N** 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 132, 15.
8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 132, 15.
- C₁₇H₁₃O₂N₂** 2-Phenyl-3-chinoyl-harnstoff (H. John) 131, 329.
- C₁₇H₁₁ON₂** 8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-amid (H. John) 132, 16.
2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-amid (H. John) 131, 309.
2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-amid (H. John) 131, 316.
- C₁₇H₁₁ON₃** 8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (H. John) 132, 18.
6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (H. John) 132, 18.
2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (H. John) 131, 317.
2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (H. John) 131, 306, 317.
- C₁₇H₁₁N₂J** 2-Phenyl-3-amino-chinolin, Jodäthylat (H. John) 131, 352.
- C₁₇H₁₃O₂N₂** Oxycampher-dinitrobenzoat (M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund) 131, 45.
- C₁₇H₁₃Br₂S₂** Pentamethylen-di-(p-brom-phenyl-sulfid) (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 38.
- C₁₇H₁₃O₂N₂** β-Oxycampher, Dinitrobenzoate (M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund) 131, 44.
Borneol- u. Isoborneol-dinitro-benzoat (M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund) 131, 45.
Epiborneol-dinitrobenzoat (M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund) 131, 46.

— 17 IV —

- C₁₇H₁₁ONCl** 8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid (H. John) 132, 16.
6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid (H. John) 132, 16.
2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid (H. John) 131, 302, 314.
- C₁₇H₁₃O₄Br₂S₂** Pentamethylen-di-(p-brom-phenyl-sulfon) (E. Koenigs u. A. Wylezich) 132, 38.

— 17 V —

- C₁₇H₁₁ONCl** 2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid (H. John) 131, 314.

C₁₈-Gruppe

- C₁₈H₁₀O₄** Naphth-chinizarin, angulares (H. Waldmann) 131, 75.
C₁₈H₁₀O₅ 5,6(7),8-Trioxy-1,2-benzanthrachinon (H. Waldmann) 131, 77.
C₁₈H₁₄O 2-Phenyl-naphthocumaron (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 26.
C₁₈H₁₄Cr Triphenylchrom (Fr. Hein) 132, 67.

— 18 III —

- C₁₈H₈O₂Cl₂** 6,7-Dichlor-1,2-benzanthrachinon (H. Waldmann) 131, 80, 81.
C₁₈H₈O₂Cl 5(8)-Chlor-8(5)-oxy-1,2-benzanthrachinon (H. Waldmann) 131, 78.
C₁₈H₈O₂Cl 6(7)-Chlor-5,8-dioxy-1,2-benzanthrachinon (H. Waldmann) 131, 77.
C₁₈H₁₀O₂Cl₂ 4',5'-Dichlor-phenyl-naphthyl-keton-2'-carbonsäure (H. Waldmann) 131, 79.
C₁₈H₁₄O₂N 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John) 132, 17.
 8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John) 132, 17.
 2-Phenyl-8-methyl-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John) 131, 302.
C₁₈H₁₆O₂N₂ 2-Phenyl-8-chinoyl-urethan (H. John) 131, 350.
C₁₈H₁₆ON₂ 2-Phenyl-3-methyl-4-acetylamino-chinolin (H. John) 131, 311.
 2-(p)-Tolyl-acetylamino-chinolin (H. John) 131, 321.
 2-Phenyl-8-chinoyl-äthyl-amin (H. John) 131, 326.
C₁₈H₁₆ON₂ 8-Methyl-2-phenyl-4-acetylamino-chinolin (H. John) 132, 28.
C₁₈H₁₆O₂N₂ 2-Phenyl-3-chinoyl-β-amino-äthylalkohol (H. John) 131, 327.
C₁₈H₁₆O₂Cr Triphenylchromhydroxyd (Fr. Hein) 132, 68.

— 18 IV —

- C₁₈H₁₄O₂NCl** 2-Phenyl-chinolin-8-carbonsäure-β-chlor-äthylester (H. John) 131, 324.

C₁₉-Gruppe

- C₁₉H₁₂O₃** 5(8)-Methyl-8(5)-oxy-1,2-benzanthrachinon (H. Waldmann) 131, 78.
C₁₉H₁₂O₄ 6,7-Methyl-5,8-dioxy-1,2-benzanthrachinon (H. Waldmann) 131, 78.
C₁₉H₁₆N₂ Phenyl-diazo-benzalphenylhydrazon (1-Benzal-2,4-diphenyl-tetrazen (M. Busch u. R. Schmidt) 131, 185.
 Benzal-(4-phenylazo)-phenylhydrazon (M. Busch und R. Schmidt) 131, 190.

— 19 III —

- C₁₉H₁₆N₂Br** III(II)-p-Brom-formazyl-benzol (M. Busch u. R. Schmidt) 131, 187, 189.
C₁₉H₁₆O₂N₂ 2-Phenyl-3-diacetylamino-chinolin (H. John) 131, 353.
C₁₉H₁₆O₂N₂ 2-Phenyl-8-chinoyl-urethan (H. John) 131, 328.

- C₁₉H₁₇O₂N** 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John) 131, 303.
2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John) 131, 315.
8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John) 132, 17.
- C₁₉H₁₅O₂N₂** 8-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl-β-amino-äthylalkohol (H. John) 132, 17.
6-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl-β-amino-äthylalkohol (H. John) 132, 17.
6-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl-urethan (H. John) 132, 22.
8-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl-urethan (H. John) 132, 22.
2-(p)-Tolyl-4-chinoyl-urethan (H. John) 131, 320.
- C₁₉H₁₉ON** 2-Phenyl-2'-methyl-4'-oxy-5'-i-propyl-chinolin (H. John u. E. Andraschko) 131, 303.
- C₁₉H₂₃O₁₀S** 6-p-Toluolsulfosäure-2,4-diacetyl-3-methyl-β-methyl-d-glucosid (B. Helferich) 132, 330.

— 19 IV —

- C₁₉H₁₅O₂NCl** 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-β-chlor-äthylester (H. John) 132, 18.
2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-β-chloräthylester (H. John) 131, 303.
2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-β-chloräthylester 131, 315.

C₂₀-Gruppe

- C₂₀H₁₃N** 2,3,5,6-Dibenzocarbazol (H. Th. Bucherer) 132, 310.
- C₂₀H₁₄O₄** Naphth-chinizarin, angulares, Dimethyläther (H. Waldmann) 131, 76.
- C₂₀H₁₁N₃** 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol (G. Heller) 131, 86.
- C₂₀H₁₆O₂** 2-Oxy-1-naphthyl-ω-acetophenon, Essigester (W. Diltthey u. F. Quint) 131, 26.
- C₂₀H₁₆N₂** Benzal-(4-phenylazo)-methyl-phenylhydrazon (M. Busch u. R. Schmidt) 131, 192.
- C₂₀H₁₆O₂** Arachinsäure (G. Rankoff) 131, 298.

— 20 III —

- C₂₀H₁₁O₂N** 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinon (H. Th. Bucherer) 132, 315.
- C₂₀H₁₆ON** Diphenylensigsäureanilid (R. Stollé u. L. Elster) 132, 10.
- C₂₀H₁₆O₂N₂** 2-Phenyl-3-chinoyl-(3-methyl-5-pyrazolon) (H. John) 131, 347.
- C₂₀H₁₆O₂N₂** Diphenylensigsäurephenylhydrazid (R. Stollé u. L. Elster) 132, 11.
- C₂₀H₁₆ON₂** Phenyloxalsäure-phenylhydrazon-phenylhydrazid (R. Stollé u. L. Elster) 132, 12.
- C₂₀H₁₉O₂N₂** 6-Methyl-2-phenyl-4-diacetylamino-chinolin (H. John) 132, 23.
8-Methyl-2-phenyl-4-diacetylamino-chinolin (H. John) 132, 23.
- C₂₀H₁₉ON₂** Iso-propyliden-(2-phenyl-3-methyl-chinolin-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 131, 307.

- $C_9H_{10}O_2N$ 2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-n-propylester (H. John) 131, 316.
 $C_{17}H_{16}O_2N$ 2-Phenyl-2'-methyl-4'-oxy-5'-i-propyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Andraschko) 131, 91.
 $C_8H_{10}ON_2$ 2-Phenyl-3-chinoyl-diäthyl-amid (H. John) 131, 326.
 $C_{20}H_{21}ON$ 2-Phenyl-2',4-dimethyl-4'-oxy-5'-i-propyl-chinolin (H. John u. E. Andraschko) 131, 96.

— 20 IV —

- $C_7H_{10}O_2NJ$ 2-Phenyl-2'-methyl-4'-oxy-5'-i-propyl-6-jod-chinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Andraschko) 131, 94.

— 20 V —

- $C_{20}H_{10}O_6NSNa$ Natriumsalz der 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinonmonosulfonsäure (H. Th. Bucherer) 132, 314.
 $C_{10}H_{10}O_3NSNa$ Natriumsalz der 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1-sulfonsäure (H. Th. Bucherer) 132, 309.
 $C_{20}H_{12}O_4N_2S_2Na_2$ Natriumsalz der 2,2'-Azonaphthalin-1,1'-disulfonsäure (H. Th. Bucherer) 132, 306.

 C_{21} -Gruppe

- $C_{21}H_{16}O_2$ o-Oxy-desoxybenzoin, Benzoesäureester (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 20.

— 21 III —

- $C_{21}H_{14}O_2N$ 2,3-Diphenyl-6-nitropyranol (W. Dilthey und F. Quint) 131, 22.
 $C_{21}H_{16}O_2N$ 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoin, Benzoesäureester (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 23.
 $C_{21}H_{16}O_5Cl$ 2,3-Diphenyl-benzopyryleniumperchlorat (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 19.
 $C_{21}H_{17}O_2N_2$ (2-(p)-Tolyl-4-chinoyl)-3-methyl-5-pyrazolon (H. John) 131, 324.
 (6-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl)-3-methyl-pyrazolon-5 (H. John) 132, 19.
 (8-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl)-3-methyl-pyrazolon-5 (H. John) 132, 20.
 $C_{21}H_{21}O_2N$ 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-dimethyl-äthyl-methylester (H. John) 131, 324.
 $C_{21}H_{23}ON_2$ 8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-diäthyl-amid (H. John) 132, 16.
 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-diäthyl-amid (H. John) 131, 305.
 2-Phenyl-3-chinoyl-i-amylamin (H. John) 131, 327.

— 21 IV —

- $C_{21}H_{14}O_7NCl$ 2,3-Diphenyl-6-nitrobenzopyryleniumperchlorat (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 21.

C₂₃-Gruppe

- C₂₃H₁₃O₃** 5 (8) - Oxy - 1, 2, 6, 7 - dibenzanthrachinon (H. Waldmann) 131, 79.
C₂₃H₁₃O₄ 5, 6 - Dioxy - 1, 2, 6, 7 - dibenzanthrachinon (H. Waldmann) 131, 79.
C₂₃H₁₃O 2-Benzal-8-phenyl-benzopyran (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 11.
C₂₃H₁₆O₃ *o*-Oxy-desoxybenzoin, Phenylacessigsäureester (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 13.

— 22 III —

- C₂₃H₁₃O₅N** 2-Benzal-8-phenyl-6-nitro-benzopyran (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 16.
C₂₃H₁₆O₃N₃ 3-Dibenzoylaminochinazolon (G. Heller) 131, 87.
C₂₃H₁₁O₆Cl 2-Benzyl-8-phenyl-benzopyryleniumperchlorat (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 16.
C₂₃H₁₃O₃N 2-Phenyl-2'-methyl-4'-oxy-5'-i-propyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John u. E. Andraschko) 131, 92.

— 22 IV —

- C₂₃H₂₄O₂NCl** 2-Phenyl-chinolin-8-carbonsäure-β-diäthylamino-äthylester (H. John) 131, 925.

— 22 V —

- C₂₃H₁₃O₇N₄S₂Na₂**, Gelb XII (H. Th. Bucherer) 132, 317.

C₂₃-Gruppe

- C₂₃H₁₆O₄** Kondensationsprodukt Dibenzylketon (Salicylaldehydmethyläther (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 12.

— 23 III —

- C₂₃H₁₆O₂N** Anilo - fluorenoxalsäureäthylester (R. Stollé u. L. Elster) 132, 3, 11.
C₂₃H₁₁O₄N 2,8-Diphenyl-6-nitro-benzopyranol, Äthyläther (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 22.
C₂₃H₁₁O₂N 2-Phenyl-chinolin-8-carbonsäure-benzylester (H. John) 131, 525.

— 23 V —

- C₂₃H₁₁O₄N₄SNa** Diazofarbstoff aus Gelb XIII (H. Th. Bucherer) 132, 320.
C₂₃H₂₀O₇N₄S₂Na₂, Gelb XIII' (H. Th. Bucherer) 132, 319.

C₂₄-Gruppe

- C₂₄H₁₆Cr** Tetraphenylchrom (Fr. Hein) 132, 67.
C₂₄H₁₁N₃ Triindol (O. Schmitz-Dumont u. H. H. Saenger) 132, 41.

— 24 III —

- $C_{24}H_{14}O_2S$ Bis-Diphenyloxydsulfon (J. Zehenter) 131, 336.
 $C_{24}H_{19}ON_3$ Benzyliden-(6-methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 132, 19.
 Benzyliden-(8-methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 132, 19.
 $C_{24}H_{21}N_3Cl$ Triindolhydrochlorid (O. Schmitz - Dumont u. Mitarb.) 131, 158.
 $C_{24}H_{21}N_3F$ Triindolhydrofluorid (O. Schmitz - Dumont u. Mitarb.) 131, 168.
 $C_{24}H_{27}O_2Cr$ Tetraphenylchromhydroxyd (Fr. Hein) 132, 63.

 C_{25} -Gruppe

- $C_{25}H_{21}ON_3$ Methyl-benzyliden-(6-methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 132, 19.
 Methyl-benzyliden-(6-methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 132, 19.
 $C_{25}H_{23}ON_4$ p-Amino-methyl-benzyliden-(2-phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 131, 307.
 $C_{25}H_{23}O_2N_2$ 2-Phenyl-3-chinoyl- β -aminoäthyl-benzyläther (H. John) 131, 328.

 C_{26} -Gruppe

- $C_{26}H_{20}O_3$ 2-Oxy-1-naphthyl- ω -acetophenon, Phonylessigester (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 27.

— 26 III —

- $C_{26}H_{21}O_2N_4$ 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-n-propylester, Pikrat (H. John) 131, 304.

— 26 V —

- $C_{26}H_{17}O_2N_4S_2Na_2$ Rot X (H. Th. Bucherer) 132, 313.
 $C_{26}H_{18}O_2N_4S_2Na_4$ Gelb X (H. Th. Bucherer) 132, 312.
 $C_{26}H_{19}O_2N_4S_2Na_3$ Gelb XI (H. Th. Bucherer) 132, 316.

 C_{27} -Gruppe

- $C_{27}H_{20}ON_2$ Anilo-fluorenoxalsäureanilid (R. Stollé u. L. Elster) 132, 3, 11.
 $C_{27}H_{21}N_4O$ Fluorenoxalsäure-phenylhydrazon-phenylhydrazid (R. Stollé u. L. Elster) 132, 3, 12.
 $C_{27}H_{27}O_2N_3$ α -Naphthylaminadditionsverb. d. Oxycampher-dinitrobenzoats (M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund) 131, 45.
 $C_{27}H_{29}O_2N_3$ [Iso]-Borneol-dinitrobenzoat, α -Naphthylaminadditionsverb. (M. Bredt-Savelsberg) 131, 45.
 Epiborneol-dinitrobenzoat, α -Naphthylaminadditionsverb. (M. Bredt-Savelsberg) 131, 45.

C₂₈-Gruppe

C₂₈H₁₉O₆N 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoin, Dibenzoylderivat (W. Dilthey u. F. Quint) 131, 24.

C₂₉-Gruppe

C₂₉H₁₆O₆ Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan (R. Stollé u. L. Elster) 132, 2, 7.

C₂₉H₁₆O₄ Raphanol (A. Heiduschka) 132, 203.

— 29 III —

C₂₉H₁₉O₉N₂ 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-β-chloräthylester, Pikrat (H. John) 131, 304.

C₃₀-Gruppe

C₃₀H₂₅CrBr Pentaphenylchrombromid (Fr. Hein) 132, 61.

C₃₀H₂₅O₂Cr Pentaphenylchromhydroxyd. (Anhydrobase.) (Fr. Hein) 132, 65.

C₃₀H₂₄O₂Cr Pentaphenylchromhydroxyd (Fr. Hein) 132, 63.

C₃₁-Gruppe

C₃₁H₂₁O₆ 6-Trityl-2,4-diacetyl-8-methyl-β-methyl-d-glucosid (B. Helferich) 132, 329.

— 31 III —

C₃₁H₂₃ON₄ N,N'-Bis(2-phenyl-3-chinoyl)-harnstoff (H. John) 131, 349.

C₃₂-Gruppe

C₃₂H₂₁O₂N₂ 5,8-Di-p-toluido-1,2-benzanthrachinon (H. Waldmann) 131, 76.

C₃₃-Gruppe

C₃₃H₁₇O₆ Bis-diphenylen-acetondicarbonsäure-äthylester (R. Stollé u. L. Elster) 132, 5, 14.

— 33 III —

C₃₃H₂₁O₂N₄ N,N'-Bis-(2-phenyl-3-chinoyl)-harnstoff (H. John) 131, 329.

C₃₃H₁₇ON₄ N,N'-Bis-(2-phenyl-8-methyl-4-chinoly)-harnstoff (H. John) 131, 308.

N,N'-Bis-(2-(p)-Tolyl-4-chinoly)-harnstoff (H. John) 131, 319.

N,N'-Bis-(6-methyl-2-phenyl-4-chinoly)-harnstoff (H. John) 132, 21.

N,N'-Bis-(8-methyl-2-phenyl-4-chinoly)-harnstoff (H. John) 132, 21.

C₃₄-Gruppe

- C₃₄H₃₀O₆** α, α' -Bis-diphenyl- β, β' -dioxo-adipinsäure-äthylester. (Bis-diphenyl-*ketipinsäure*-diäthylester (R. Stollé u. L. Elster) 132, 4, 18.
- C₃₄H₃₀O₂N₄** N,N'-Bis-2-phenyl-8-chinoyl)-äthylendiamin (H. John) 131, 880.

ly
.**C₃₆-Gruppe**

- C₃₆H₃₀O₂N₄** N,N'-Bis-(8-methyl-2-phenyl-4-chinoyl)-harnstoff (H. John) 132, 21.

