o-Naphtholphthalein-dimethyläther.

Aus dem *o*-Naphthol-phthalein mit der 4-fach theoretischen Menge Dimethylsulfat unter Zugabe von entwässerter Soda und Erwärmen auf dem Wasserbad, bis ein pulverförmiges Gemisch vorliegt. Unter fortgesetztem Erwärmen Zugabe von Sodalösung, bis alkalische Reaktion bestehen bleibt. Orangegelber, körniger Niederschlag wiederholt mit verd. Sodalösung ausgekocht und kalt filtriert. Rückstand aus Alkohol fraktioniert gefällt und aus verd. Essigsäure umkrystallisiert. Die ersten Krystallisate sind schwach gefärbt, die letzten völlig farblos.

0.1974 g Sbst.: 0.5824 g CO₂, 0.0890 g H₂O. — 0.2011 g Sbst.: 0.5942 g CO₂, 0.0923 g H₂O.

C₃₀H₂₂O₄ (446.2). Ber. C 80.68, H 4.97.
Gef. » 80.47, 80.58, » 5.05, 5.13.

169. Hans Th. Bucherer: Bemerkungen zu der Arbeit von Walter Fuchs und Benno Elsner: Über die Tautomerie der Phenole, II: Resorcin.

(Eingegangen am 18. Juni 1920.)

Im Heft Nr. 6 der Berichte, vom 12. Juni 1920, veröffentlichen die HHrn. Walter Fuchs und Benno Elsner¹⁾ eine Arbeit über die Tautomerie der Phenole, die sich als Fortsetzung einer analogen Arbeit über das Hydrochinon darstellt, die im Dezember 1919 erschienen ist. Leider ist das betreffende Heft (Nr. 11) mir infolge eines Versehens erst kürzlich zugegangen, so daß ich erst heute, nachdem die beiden oben erwähnten Arbeiten vorliegen, in der Lage bin, aus sachlichen und persönlichen Gründen zu den Veröffentlichungen der HHrn. Fuchs und Elsner Stellung zu nehmen.

Zur Sache habe ich zunächst Folgendes zu bemerken: Die Verfasser glauben, wie aus der zuletzt erschienenen Abhandlung über das Resorcin hervorgeht, die von v. Baeyer vergeblich gesuchte »Tautomerie des Resorcins erweisen zu können«. Sie stützen sich dabei auf Versuche, über deren Ergebnis ich bereits vor 16 Jahren berichtet habe, und bei denen es sich um die Reaktion zwischen wäßrigem Bisulfit und Resorcin handelt. Auf Grund ausgedehnter Versuche über die Einwirkung von Bisulfit auf die verschiedensten Phenole der Benzol-, Naphthalin- und Anthracen-Reihe nahm ich die Entstehung eines sulfonierten Resorcin-Schwefligsäure-Esters an, während die Verfasser das aus 1 Mol. Resorcin und 3 Mol. Bisulfit sich auf-

¹⁾ B. 53, 886 [1920].

bauende Reaktionsprodukt als die Bisulfitverbindung der Diketo-3.5-hexamethylen-sulfonsäure-1 ansehen, deren Entstehung »durch die Annahme, daß sie die tautomere Form des Resorcins $[\text{—CH:CH.CO.CH}_2\text{.CO.CH}_2\text{—}]$ zum Ausgang habe«, verständlich werde.

Diese Annahme erscheint mir durchaus verfehlt. Ich möchte mich für heute, der Kürze halber, auf zwei Feststellungen beschränken, die m.E. geeignet sind, der Auffassung der Verfasser den Boden zu entziehen:

1. Die auffallende Beständigkeit der aus Resorcin und Bisulfit erhältlichen Verbindungen gegen kochende verdünnte Mineralsäuren. Nach allen bisherigen Erfahrungen sind Keton-bisulfite außerordentlich leicht durch Mineralsäuren zersetzlich, während alle bisher von mir untersuchten SO_2 -Ester 1- und 2-wertiger Phenole (und ihrer Sulfonsäuren) gegen kochende verdünnte Säuren beständig sind.

2. Durch die Einwirkung von Bisulfit auf Pyridin erhält man eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, 3\text{NaHSO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾, deren Entstehung mit einem weitgehenden Eingriff in das molekulare Gefüge des Pyridinkernes verknüpft ist, da bei der Behandlung mit verdünntem Alkali bereits in der Kälte der größte Teil des Pyridin-Stickstoffes in Form von NH_3 abgespalten wird. Hieraus ersieht man, daß Verbindungen ringförmiger Systeme mit 2 oder 3 Mol. Bisulfit leicht zu Stande kommen, ohne daß die Mitwirkung von CO-Gruppen dabei vorausgesetzt werden muß.

In persönlicher Beziehung habe ich noch Folgendes zu sagen: Meine erste, von den Verfassern angeführte Mitteilung über die Einwirkung von Bisulfit auf Resorcin stammt allerdings aus dem Anfang 1904. Ich habe aber kurz darauf, im Juni 1904, eine weitere Veröffentlichung folgen lassen²⁾, die denselben Gegenstand berührt. Zufällig bin auch ich damals, genau wie später die Verfasser, durch eine Untersuchung über die sog. Lignin-sulfosäure der Sulfit-Ablaugendazu veranlaßt worden, erneut vergleichende Versuche über die Einwirkung des Bisulfits auf Resorcin folgen zu lassen, wobei von mir festgestellt wurde: »Es ist demnach das Resorcin befähigt, mit etwa 3 Mol. Bisulfit derart in Reaktion zu treten, daß SO_2 nicht mehr durch Jod nachweisbar ist«. Weitere, höchst auffällige Erscheinungen, über die ich später zu berichten gedenke, haben immer wieder meine Gedanken auf das Verhalten des Resorcins gegenüber Bisulfit zurückgelenkt, und nachdem ich im Oktober 1918 meine Studien am Resorcin in bestimmter Richtung vorübergehend wieder aufgenommen hatte, war

¹⁾ Bucherer und Schenkel, B. 41, 1350 [1908].

²⁾ Z. Ang. 17, 1073 [1904].

ich gerade in diesen Tagen, kurz vor dem Erscheinen der letzten Veröffentlichung der Verfasser, mit der Fortsetzung dieser Untersuchungen aus dem Oktober 1918 beschäftigt.

Ich erwähne dies mit einiger Ausführlichkeit im Hinblick auf die Bemerkung der Verfasser, daß nunmehr 16 Jahre vergangen seien, ohne daß die erwartete Aufklärung der Konstitution der fraglichen Substanz erfolgt wäre.

Abgesehen davon, daß die von den HHrn. Fuchs und Elsner vertretene Auffassung über die Konstitution der fraglichen Substanz m. E. von einer tatsächlichen Aufklärung abführt, möchte ich hierdurch der Meinung entgegenreten, als hätte ich die Weiterbearbeitung der Sulfit-Reaktionen, die eine Fülle der interessantesten Probleme in sich birgt, aufgegeben: Dies ist, wie sich aus meinen obigen Mitteilungen ergibt, durchaus nicht der Fall. Ich bin aber durch meine dazwischenliegende zweimalige (1908—1911 und 1913—1916) Tätigkeit in der chemischen Industrie jahrelang verhindert gewesen, mich rein wissenschaftlichen Fragen zu widmen, und neuerdings bin ich durch die Besorgung von 3 Neu-Auflagen derart in Anspruch genommen, daß ich die Veröffentlichung mehrerer schon jahrelang zurückliegender Experimental-Untersuchungen auf dem Gebiete der Sulfit-Reaktionen immer wieder hinausschieben mußte. Aus diesem Grunde darf ich wohl die Bitte an die Fachgenossen richten, das Gebiet der Sulfit-Reaktionen mir auch fernerhin zur ungestörten Bearbeitung zu überlassen.

Charlottenburg, Chem.-techn. Institut der Techn. Hochschule.

170. Wilhelm Schneider und Kurt Schroeter: Aceto-papaverin und Coralyn (Hexadehydro-coralyn).

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 23. Juni 1920.)

Behandelt man Papaverin in der Wärme mit Essigsäureanhydrid, das zuvor mit etwas konz. Schwefelsäure auf 85° erwärmt worden ist, also Sulfo-essigsäure enthält, so erhält man beim Erkalten der Reaktionslösung ein gut krystallisiertes, sehr schwer lösliches, intensiv gelb gefärbtes Salz¹⁾.

¹⁾ Diese Beobachtung wurde von Hrn. Direktor Dr. H. Hörlein im wissenschaftlichen Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld gemacht. Auf Anregung von Hrn. Hörlein und im Einverständnis mit ihm habe ich die Reaktion einer Untersuchung unterzogen und teile das bisherige Ergebnis in vorliegender Arbeit mit.

Schneider.