

überführbar ist. Hierfür kocht man Carminsäure-anhydrid mit stark überschüssigem, 10-prozentigem wäßrigem Alkali etwa 1 Stunde lang. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure fällt man die gebildete Carminsäure als Bleisalz und gewinnt aus diesem nach bekannten Methoden die Carminsäure, deren Analyse ergab:

0.1647 g Subst.: 0.3210 g  $\text{CO}_2$ , 0.0666 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{13}$ . Ber. C 53.44, H 4.44.

Gef. » 53.15, » 4.49.

Anhydro-carminsäure wird dagegen selbst durch mehrstündiges Kochen mit 25-prozentigem Alkali nicht in Carminsäure zurückgeführt.

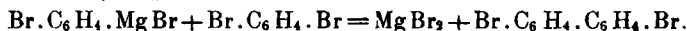
Carminsäure-anhydrid gibt, mit Zinkstaub erhitzt, höchstens eine minimale Spur eines anthracen-artigen Kohlenwasserstoffs.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

# 180. E. Votoček und J. Köhler: Über die Grignardsche Reaktion bei aromatischen Polyhalogenderivaten.

(Eingegangen am 1. April 1914.)

Über die Einwirkung von Magnesium auf ätherische Lösungen von aromatischen Di- und Polyhalogenderivaten ist bisher nur wenig bekannt. Es liegen in dieser Beziehung Angaben nur in zwei Arbeiten vor. In der älteren Arbeit von F. Bodroux aus dem Jahre 1903<sup>1)</sup> wird die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf einige Dihalogen- und zwar Dibrom-, Chlor-brom- und Dichlor-kohlenwasserstoffe (1.4-Dibrom-benzol, 1.3-Dibrom-benzol, 1.4-Chlor-brom-benzol, 1.4-Dichlor-benzol und 1.4-Dibrom-naphthalin) beschrieben. Es zeigte sich dabei, daß auch bei längerem Erwärmen der reagierenden Substanzen nur ein Halogenatom in Reaktion tritt, denn z. B. das Magnesiumprodukt aus *p*-Dibrom-benzol lieferte, durch Wasser zersetzt, Brombenzol und eine kleine Menge von *p*-Dibrom-diphenyl, welches letzteres auf die folgende Nebenreaktion zwischen dem Monomagnesiumderivat und dem ursprünglichen Dibrom-benzol schließen läßt:



*p*-Dichlor-benzol reagierte unter den in der Arbeit beschriebenen Verhältnissen (frisch dargestellte Magnesiumspäne und eine kleine Menge trocknen Broms zur Einleitung der Reaktion) nicht.

Jüngeren Datums ist die Angabe von Gomborg und Cone<sup>2)</sup>, daß sich sowohl das *p*-Brom-jod- als auch das *p*-Chlor-jod-benzol in das entsprechende Monomagnesiumderivat überführen lassen.

<sup>1)</sup> C. r. 136, 1138 [1903].

<sup>2)</sup> C. 1906, II, 1612.

Zwecks einiger geplanten synthetischen Anwendungen befaßten wir uns seit einiger Zeit mit einem eingehenderen Studium der Einwirkung von Magnesium auf aromatische Polyhalogenderivate. Es interessierten uns besonders zwei Fragen: 1. Inwieweit ist die »Grignardisierung« von der Natur der im Molekül vorhandenen Halogenatome abhängig? und 2. ist es bei aromatischen Halogenderivaten möglich, mehr als ein Halogenatom in Reaktion zu bringen?

Um die erste Frage beantworten zu können, haben wir eine Reihe von Polyhalogenbenzolen in Bezug auf die Grignardisierung untersucht. Wir benutzten bei allen Versuchen frisch gefeiltes Magnesium und ein wenig Jod als Excitans. Es ließen sich auf diese Weise folgende Körper in Reaktion bringen: *o*-Brom-jod-benzol, alle drei Dijod-benzole, ferner 1-Jod-2,4-dichlor-benzol; dagegen ließ sich bei dem 1-Brom-2,4-dichlor- und dem 1,2,4-Tribrom-benzol keine Reaktion wahrnehmen. Obwohl die Zahl der von uns untersuchten aromatischen Polyhalogenderivate noch nicht sehr zahlreich ist — mehrere Körper dieser Reihe sind nämlich nicht gerade leicht zugänglich —, so scheint schon jetzt auch hier hervorzutreten, daß je negativer die Halogenatome sind, desto schwieriger die Reaktion eintritt, bzw. daß die Grignardisierungsfähigkeit des weniger negativen Halogens durch die Gegenwart von negativeren Halogenatomen herabgesetzt wird, eventuell auch vollständig aufgehoben werden kann.

Die zweite Frage haben wir bisher nur auf dem aus *p*-Jod-anilin leicht zugänglichen *p*-Dijod-benzol studiert. Die theoretische Diskussion der Reaktion mit zwei Atomen Magnesium läßt folgende Fälle voraussehen:

- a)  $\text{I} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{I} + \text{Mg} = \text{I} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgI}$ ,
- b)  $\text{I} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{I} + 2\text{Mg} = \text{IMg} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgI}$ ,
- c)  $\text{I} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgI} + \text{I} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{I} = \text{MgI}_2 + \text{I} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{I}$ ,
- d)  $\text{I} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgI} + \text{I} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgI} = \text{MgI}_2 + \text{I} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgI}$ ,
- e)  $\text{MgI} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{I} + \text{IMg} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgI} = \text{MgI}_2 + \text{IMg} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgI}$ ,
- f)  $\text{IMg} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgI} + \text{IMg} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgI} = \text{O}$ .

Durch Zersetzung mit Wasser muß das Magnesiumprodukt aus a) zu Jod-benzol, aus b) zu Benzol, aus d) zu Monojod-diphenyl und endlich dasjenige aus e) zu Diphenyl führen.

Es wurden 30 g reines *p*-Dijod-benzol, Schmp. 129° (aus *p*-Jod-anilin dargestellt) mit 4.5 g frischer Magnesiumfeile in 80 g absolutem Äther mittels eines Jodblättchens in Reaktion gebracht und nach abgelaufener lebhafter Reaktion noch etwa 12 Stunden am Wasserbade erwärmt. Dann wurde mit stets aufgesetztem Rückflußkühler durch allmähliche Zugabe von Wasser das Reaktionsprodukt zersetzt. Die trübe Flüssigkeit wurde nur mit soviel verdünnter Schwefelsäure ver-

setzt, als zur Überführung der Hauptmenge des basischen Magnesiumjodids in Lösung nötig war und auf diese Weise die geringe Menge zurückgebliebenen Magnesiummetalls nicht angegriffen werden konnte. Dann wurde die Flüssigkeit wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat sorgfältig destilliert und auf diese Weise in mehrere Fraktionen geteilt.

In der zwischen 70—100° übergangenen Fraktion ließ sich durch Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure, d. h. Überführung in *m*-Dinitroderivat (Schmp. gef. 89°) Benzol nachweisen. Die Verarbeitung der zwischen 220—270° übergangenen Fraktion (d. h. Krystallisieren aus Eisessig und nochmaliges Rektifizieren des löslicheren Bestandteiles) lieferte *p*-Jod-diphenyl (Schmp. 113°) und Diphenyl (Schmp. 69°).

Aus der nachgewiesenen Bildung von Benzol, Monojod-diphenyl und Diphenyl geht hervor, daß bei diiodierten aromatischen Kohlenwasserstoffen auch zwei Jodatome mit Magnesium in Reaktion eintreten können unter Bildung von Dimagnesiumderivaten. Die Reaktion gibt freilich zu großen Komplikationen Anlaß, wie aus den oben gegebenen Gleichungen ersichtlich ist.

Wir behalten uns vor, die »Grignardisierung« der aromatischen Polyhalogenderivate noch eingehender zu untersuchen.

Prag, Org. Lab. der k. k. böhm. Techn. Hochschule.

# **181. Fritz Sommer und Hans Georg Templin: Die Synthese der Hydroxylamin-isomonosulfosäure (Amidosulfopersäure). I.**

(Eingegangen am 30. März 1914.)

Innerhalb der »Studien über das Hydrazin und seine anorganischen Derivate«<sup>1)</sup>, speziell in der noch nicht abgeschlossenen und bisher unveröffentlichten Versuchsserie, die sich mit dem Aufbau höherer Stickstoffwasserstoffe der Ammoniak-Reihe beschäftigt, hatte sich zwecks Klärung eines bestimmten Reaktionsverlaufes die Notwendigkeit ergeben, die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Hydrazin und Hydroxylamin gesondert zu studieren. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, daß Chlorsulfonsäure zwar Hydrazinsalz bei gewöhnlicher Temperatur nicht angreift, mit den Salzen des Hydroxylamins dagegen bereits in der Kälte in heftigster Weise reagiert. Wurde zum Beispiel das sorgfältig getrocknete Chlorid oder

<sup>1)</sup> Siehe F. Sommer, Z. a. Ch. **83**, 119 [1913]; *ibid.* **86**, 71 [1914].