

$C_{14}H_6(OH)(O.C_2H_3O)_2$ . Ber. C 65.22, H 4.34,  
 Gef. » 64.99, 65.44, » 4.46, 4.61,  
 Ber. 1 OH 4.62, OH-Zahl 1.00.  
 Gef. » 3.57, 3.28, » 0.77, 0.71.

Chrysazin. Mit Zinn, Salzsäure und Eisessig wurde die Anthranol-Stufe,  $OH.C_6H_3 < \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \diagdown \\ C(OH) \end{smallmatrix} > C_6H_3.OH$ , gewonnen, deren gelbe

Blättchen bei  $180^\circ$  schmolzen.

0.1641 g Sbst.: 0.4440 g  $CO_2$ , 0.0712 g  $H_2O$ . — 0.1198 g Sbst.: 0.3242 g  $CO_2$ , 0.0477 g  $H_2O$ . — 0.1688 g Sbst.: 0.4590 g  $CO_2$ , 0.0688 g  $H_2O$ . — OH-Bestimmung (Zerewitinoff): 0.0552 g Sbst.: 18.0 ccm  $CH_4$  ( $18^\circ$ , 754.8 mm).  
 $C_{14}H_7(OH)_3$ . Ber. C 74.33, H 4.43, 3 OH 22.6, OH-Zahl 3.0.  
 Gef. » 73.8, 73.8, 74.2, » 4.81, 4.42, 4.53, » 22.6, » 3.0.

Bei der acetylierenden Reduktion sowohl des Chrysazins als des Diacetylchrysazins wurde stets die nämliche Verbindung — sie schmilzt bei  $188-190^\circ$  — erhalten, welche als Diacetyl-oxanthranol des Chrysazins,  $C_2H_3O.O.C_6H_3 < \begin{smallmatrix} -CO- \\ CH(OH) \end{smallmatrix} > C_6H_3.O.C_2H_3O$ , zu bezeichnen ist.

0.1869 g Sbst.: 0.4534 g  $CO_2$ , 0.0650 g  $H_2O$ . — 0.1812 g Sbst.: 0.4390 g  $CO_2$ , 0.0770 g  $H_2O$ . — 0.1763 g Sbst.: 0.4285 g  $CO_2$ , 0.0720 g  $H_2O$ . — OH-Bestimmung (Zerewitinoff): 0.1101 g Sbst.: 10.0 ccm  $CH_4$  ( $18^\circ$ , 752.6 mm).  
 $C_{18}H_{14}O_6$ . Ber. C 66.26, H 4.29, 1 OH 5.21, OH-Zahl 1.0.  
 Gef. » 66.15, 66.07, 66.23, » 3.85, 4.72, 4.54, » 6.29, » 1.2.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

### 317. O. Hauser und A. Lewite: Über das Verhalten von Phenolen, Naphtholen und Phenol-carbonsäuren gegen vierwertiges Titan.

(Eingegangen am 3. August 1912.)

Die unter dem Namen Chromotropsäure in den Handel kommende 1.8-Dioxy-naphthalin-3.6-disulfosäure besitzt bekanntlich die Eigenschaft, mit Metalloxyden Lacke von sehr verschiedener Färbung zu geben, worauf auch ihr Name hindeuten soll. Hierdurch veranlaßt, prüfte K. A. Hofmann<sup>1)</sup> auch die Reaktion der Säure gegen saure Titanlösungen und fand in ihr ein Reagens von außerordentlicher Empfindlichkeit für vierwertiges Titan. Selbst in äußerster Verdün-

<sup>1)</sup> Geisow, Münchener Diss., 1902.

nung gibt Titansäure in salz- oder schwefelsaurer Lösung mit Chromotropsäure eine intensive Rotfärbung.

Gelegentlich der Untersuchung der Titan-salicylsäure, welche für die Trennung der Titansäure von Niob und Tantalsäure und andere analytische Zwecke von großer Bedeutung ist<sup>1)</sup>, fanden wir nun, daß sämtliche Phenole mit Titansäure ganz ähnlich reagieren wie Chromotropsäure. Enthalten zwei- und mehrwertige Phenole zwei benachbarte Oxygruppen, so findet die Reaktion schon bei kleinen Konzentrationen des Phenols statt, wenn die überschüssige freie Säure vorsichtig abgestumpft worden ist. Aromatische Substanzen mit einer Oxygruppe dagegen geben sie nur bei verhältnismäßig hoher Konzentration der Reaktionsteilnehmer.

Es ergaben mit einer konzentrierten Lösung von  $TiO_2$  in  $HCl$  oder in  $H_2SO_4$ : Phenol, *o*-, *m*-, *p*-Kresol, Thymol, Guajacol, Hydrochinon, Brenzcatechin, Resorcin, Orcin, Vanillin, -Phloroglucin, Pyrogallol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, 1,5- und 2,7-Dioxy-naphthalin, Naphthol-sulfosäuren, 1,8-Dioxy-naphthalin-4-monosulfosäure, 1,8-Dioxy-naphthalin-3,6-disulfosäure blutrote Färbungen, während Brenzcatechin und Pyrogallol sich schon mit verdünnten Lösungen gelbrot bis tiefrot färbten und die beiden Dioxy-naphthalin-disulfosäuren hierbei in Schwefelsäure (konzentrierte Lösung) violett wurden, bei verdünnter Lösung aber rot.

Halogen- und Stickstoff-Derivate geben diese Reaktion merkwürdigerweise nicht, dagegen wird sie durch organische Gruppen und Reste nicht beeinträchtigt so lange eine der Oxygruppen am Kern frei bleibt.

Unter Beachtung der erwähnten Regelmäßigkeiten besitzt man also in dieser Reaktion ein weiteres allgemeines Mittel zum Nachweis der Oxygruppen. Zur Ausführung versetzt man wenige Tropfen einer konzentrierten Lösung von Titansäure in kalter rauchender Salzsäure (oder starker Schwefelsäure) mit einigen Decigrammen eines Phenols und erhitzt, eventl. nach Zusatz von einigen Tropfen Alkohol oder Aceton als Lösungsmittel; die Flüssigkeit färbt sich dabei tiefrot oder violett.

Um einen Einblick in die Reaktion zu erlangen, haben wir versucht, die entstehenden Verbindungen zu isolieren; wir konnten feststellen, daß deren Beständigkeit mit der Anzahl der Oxygruppen wächst. Es gelang nicht, wohldefinierte Verbindungen mit den Phenolen resp. Naphtholen darzustellen; in einigen Fällen wurden ölige resp. zähflüssige, barzähnliche Reaktionsprodukte abgeschieden, die jedoch nicht analysenrein zu erhalten waren.

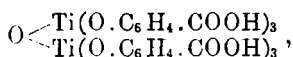
<sup>1)</sup> Dittrich, Z. a. Ch. 56, 344; O. Hauser und H. Herzfeld, Zentralbl. f. Mineralogie 1910, 759; Müller, Am. Soc. 53, 1506.

Anders liegt der Fall bei den Phenol- resp. Naphthol-carbonsäuren. Die Anwesenheit einer Carboxylgruppe beeinflußt die Beständigkeit der Reaktionsprodukte günstig; so reagieren die Monoxybenzoe- und -naphthoesäuren in alkoholischer verdünnter Lösung mit Titansäure unter Gelbfärbung; die Intensität der Färbung erreicht aber bei weitem nicht die, welche mit mehrwertigen Phenolen resp. Naphtholen auftritt. Am intensivsten von den drei Oxy-benzoesäuren reagiert die *ortho*-Verbindung.

Versetzt man einige Tropfen konzentrierter Titanlösung mit konzentrierter alkoholischer Salicylsäure, so bekommt man eine intensiv rotgelbe Lösung.

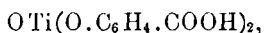
Beim Eindunsten dieser Lösung scheiden sich rote Flocken ab, beim Erhitzen und Verdünnen mit Wasser bildet sich ein Niederschlag von amorphen, gelben Substanzen. Die roten bis gelbroten Niederschläge sind in Alkohol leicht löslich, die gelben nicht vollständig, und zwar um so unvollkommener, je weiter die Verdünnung mit Wasser getrieben war. Es ist unzweifelhaft, daß die gelben Lösungen von Titansäure in alkoholischer Salicylsäure eine komplexe Titan-salicylsäure enthalten, welche sich indes nicht in freier Form isolieren ließ; die roten bis gelben Niederschläge sind als hydrolytische Zersetzungsprodukte anzusehen und sind sicher nicht einheitlich. Beim Extrahieren mit Alkohol, Äther oder Aceton verlieren sie immer mehr Salicylsäure.

Dagegen konnten wir sehr schön krystallisierende Natrium- und Ammoniumsalze der Säure darstellen, aus deren Zusammensetzung klar hervorgeht, daß ihr die Formel einer Di-titansalicylsäure,



zukommt.

Eine einheitliche Substanz mit der von Levi<sup>1)</sup> angegebenen Zusammensetzung

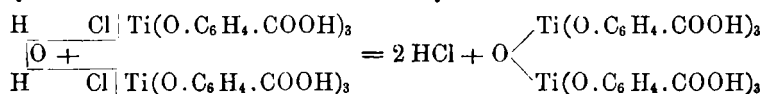


konnten wir nie erhalten. Vermutlich war das von Levi analysierte Produkt ein Gemisch von Hydrolysenprodukten der in freiem Zustand nicht krystallisierenden Di-titansalicylsäure. Dagegen steht die angenommene Konstitution der Titansalicylsäure in bester Übereinstimmung mit der Zusammensetzung der schön krystallisierenden roten Substanzen, die A. Rosenheim<sup>2)</sup> durch Einwirkung von wasserfreiem Titan-tetrahalogenid auf ätherische Salicylsäure erhielt; diese besitzen nämlich die Formeln  $\text{ClTi}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH})_2$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{BrTi}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH})_2$ ,  $\text{HBr}$ . Arbeitet man nun nicht wie Rosenheim unter vollkommenem Aus-

<sup>1)</sup> A. ch. [6] 25, 433.

<sup>2)</sup> B. 38, 2777 [1905].

schluß von Wasser, sondern den Bedingungen entsprechend, unter denen sich die Titansalicylsäure im Gang der Analyse bildet, mit Lösungen von Titansäure in starker Salzsäure, so tritt offenbar hydrolytische Kondensation zu Di-titansalicylsäure ein nach dem Schema:



Da sich von einer analogen Di-titankresotinsäure gleichfalls sehr gut definierte Salze darstellen lassen, handelt es sich bei diesen Substanzen offenbar um einen allgemeinen Verbindungstyp.

Zur Darstellung des Ammoniumsalzes benutzt man am besten eine konzentrierte Lösung von Titansäure in kalter rauchender Salzsäure. Diese vermengt man mit einem Überschuß von Salicylsäure (theoretisch 1 Mol.  $\text{TiO}_2$ , aq auf 3 Mol. Salicylsäure; der Überschuß ist notwendig, um die Hydrolyse hintanzuhalten) und fügt unter gleichzeitigem Erhitzen und Umrühren in kleinen Portionen verdünntes (etwa 5-proz.) Ammoniak hinzu. Da ein Überschuß von Ammoniak die sich bildende Verbindung wieder zersetzt, so rühre man nach jedem Zusatz die kochende Lösung tüchtig um und prüfe die Reaktion der Lösung mit Lackmuspapier. Sobald die Reaktion nur noch schwach sauer ist (es darf nur ein geringfügiger Niederschlag entstanden sein!), gieße man die heiße Lösung durch ein Faltenfilter, wobei sich im Filtrat meistens sofort goldgelbe Krystalle abscheiden, eventl. wird eingedampft. Aus der Mutterlauge lassen sich noch weitere Mengen gewinnen. Die Krystalle werden nach dem Erkalten der Lösung scharf abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Zur Reinigung werden sie in absolutem Alkohol gelöst eventl. von Ungelöstem ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) abfiltriert und durch Chloroform gefällt. Die Analyse des Salzes ergab folgende Werte:

O:  $\text{Ti}_2(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2)_6[(\text{NH}_4)_4\text{H}_2] + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ti 9.2, C 48.6, H 4.4, N 5.4.  
Gef. » 9.1, » 48.9, » 4.6, » 5.4.

Daß die Bindung des Titans an Salicylsäure mittels der Oxygruppe erfolgt, geht daraus unzweifelhaft hervor, daß die Salicylsäurederivate mit substituierter Oxygruppe, wie z. B. Acetyl-salicylsäure, unverseift mit Titansäure nicht reagieren.

Das Salz krystallisiert in Prismen, ist gelbrot gefärbt, in Alkohol leicht, in Aceton, Äther und Chloroform schwer löslich. Unter der Einwirkung von Wasser erleidet es leicht Hydrolyse und scheidet Titansäure ab. Ammoniak, Alkalien, sowie auch Mineralsäuren zersetzen das Salz gleichfalls unter Abscheidung von Titansäure. Silbernitrat gibt ein gelbes Silbersalz.

In ganz ähnlicher Weise wurde auch ein ausgezeichnet krystallisiertes Natriumsalz der Di-titansalicylsäure erhalten von der

Formel  $\text{OTi}_2(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO})_6 \text{Na}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , das in goldgelben Blättchen krystallisiert und sich im übrigen dem Ammoniumsalz ganz analog verhält.

$\text{OTi}_2(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO})_6 \text{Na}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ti 9.0, C 47.3, H 3.4, Na 4.3.  
Gef. » 8.9, » 47.6, » 3.3, » 4.0.

Das Ammoniumsalz der Di-titan-*o*-kresotinsäure besitzt die dem Ammoniumsalz der Di-titansalicylsäure vollkommen analoge Zusammensetzung  $\text{OTi}_2(\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{COO})_6 [(\text{NH}_4)_4\text{H}_2] + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Ti 8.5, C 50.9, H 5.2, N 5.0.

Gef. » 8.5, » 50.6, » 5.4, » 4.8.

Das Salz bildet gelbrote, ausgezeichnet krystallisierende Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Reaktionen sind ganz analog denen des entsprechenden Di-titansalicylates.

Weitere Untersuchungen über das Verhalten von Phenolen und Naphtholen gegen Titansäure behalten wir uns vor.

Berlin, Technologisches Institut der Universität.

### 318. C. Kelber und A. Schwarz: Über Ketoaldehyde. Mercaptale des Benzoyl- und Thienoyl-acetaldehyds.

[Mitteil. a. d. Pharm. Inst. u. Laborat. f. angew. Chem. d. Univ. Erlangen.]

(Eingegangen am 31. Juli 1912.)

Bei früheren Arbeiten, die sich mit der Feststellung der Konstitution der Desaurine<sup>1)</sup> beschäftigten, war es für uns von Interesse, Körper der Formel  $\text{Aryl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SR})_2$  herzustellen und deren Eigenschaften zu studieren. Wir versuchten nämlich, die damals gewonnenen Äther der Aryl- $[\beta, \beta\text{-dimercapto-vinyl}]\text{-ketone}^2)$ ,  $(\text{Aryl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{SR})_2)$ , durch Anlagerung von Wasserstoff in diese Verbindungen überzuführen. Die katalytische Hydrogenisation mit kolloidalem Palladium<sup>3)</sup> in Eisessiglösung führte uns hier nicht zum Ziel; die Absorption von Wasserstoff setzt zwar ein, sistiert jedoch bald völlig, da der Katalysator durch nebenbei entstehende Mercaptane rasch vergiftet wird. Reduktionen in alkalischer Lösung mit Zinkstaub führen sowohl die Aryl- $[\beta, \beta\text{-dimercapto-vinyl}]\text{-ketone}$  wie die Verbindungen der Formel  $\text{Aryl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SR})_2$  in Mercaptane und Äthylarylketone über. Da wir inzwischen auf anderem Wege die

<sup>1)</sup> B. 43, 1252 [1910]; 44, 1693 [1911]; 45, 137 [1912].

<sup>2)</sup> B. 43, 1252 [1910]; 44, 1693 [1911].     <sup>3)</sup> B. 45, 1946 [1912].