

Hgm.

Eigentum von

KALLE & Co. Aktiengesellschaft, Wiesbaden-Biebrich

Monatsbericht

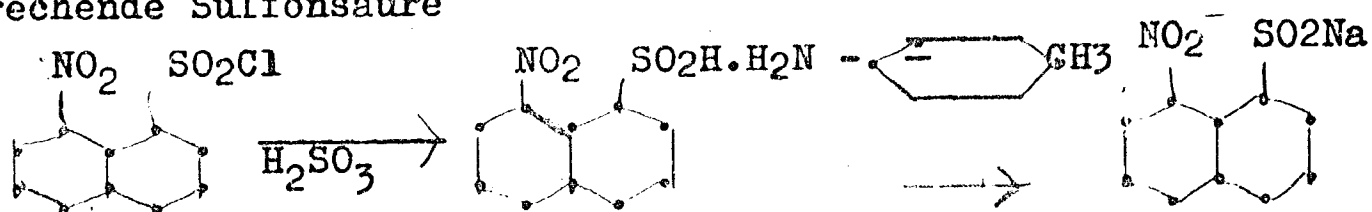
Angefertigt	3	Expl.	Monat	Juli	1937.
Verteilt an	Herrn Dir. Dr. Schmidt	1	Expl.	Bericht des Herrn	Dr. Mittag
	" " Mittag	1	Expl.	vom	4.VIII.
	zu den Akten	1	Expl.		1937.
				Gesehen vom:	
				Abteilungsleiter	
				Vorstand	(gez.) Dr. Schmidt.
Insgesamt		Expl.			

Kupplungs - Komponenten :

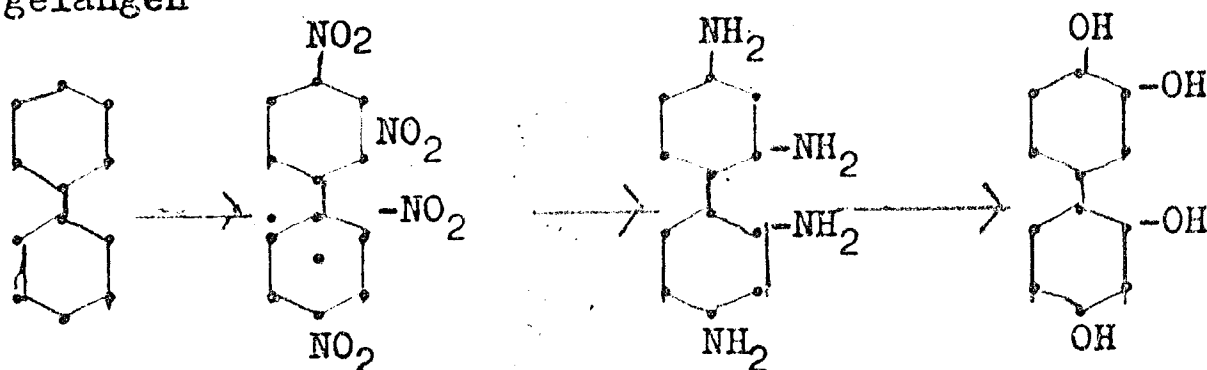
Im Anschluß an die im vorigen Bericht erwähnte Darstellung von Tetraoxy-diphenyl-sulfid wurde versucht, Phloroglucin und Acin ebenfalls mit $S Cl_2$ umzusetzen. Im ersten Fall entstand nur viel Schwefel unter Zersetzungerscheinungen, im zweiten wurde das gewünschte Produkt erhalten. Es kuppelt violettstichiger als das zwei Methylgruppen weniger enthaltende Produkt und ist außerdem nahezu wasserunlöslich.

Eine zweite Methode zur Darstellung derartiger Polyoxydiphenylsulfide, aus französischen Vorschriften stammend, wurde ausprobiert und lieferte jedoch schlechtere Ausbeuten als die erste Methode.

Es wurde die 1,8-Nitro-naphtalin-sulfinsäure dargestellt, welche sich jedoch als nicht so lichtempfindlich herausstellte, wie die entsprechende Sulfonsäure



Weiter wurde versucht, evtl. auf folgendem Weg zu Tetraoxy-diphenyl zu gelangen



Die Nitrierung verläuft glatt. Die Tetranitro-Verbindung verbrennt ~~zu~~ auf dem Spatel, ist aber nicht explosibel. Die Reduktion zur Tetraamino-Verbindung (katalytisch) geht auch glatt. Naturgemäß ist die ~~freie~~ freie Amino-Verbindung unbeständig. Das Chlorhydrat wurde als weiße, beständige Substanz isoliert.

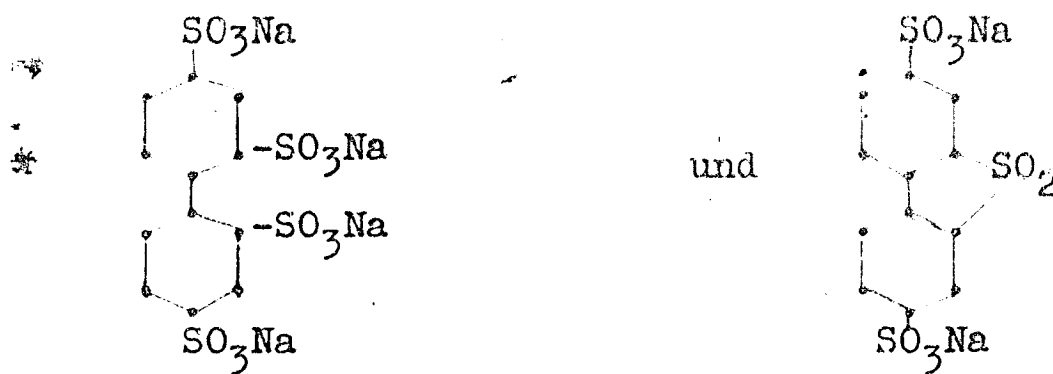
Durch 20-stündiges Kochen des Chlorhydrates ~~ist~~ in wässriger Lösung am Rückfluskkühler erfolgte keine Entamidierung. Das Ausgangsmaterial wurde zurückbehalten. Nach Täuber B.23,3267 geht dieses Chlorhydrat beim Erhitzen mit 18%iger HCl auf 180-190° in das 2,7-Diaminocarbazol über. Es wurde daher unter milderer Bedingungen gearbeitet. Das in Wasser gelöste Chlorhydrat wurde 10 Stunden auf 160-170° erhitzt. Auch unter diesen Bedingungen wurde das Diamino-carbazol in guter Ausbeute erhalten.

Die Tetrazo-Verbindung dieses Körpers kuppelt uninteressant. Eine einseitige Acetylierung konnte nicht durchgeführt werden, da selbst in verd. Eisessig neben Ausgangsmaterial schon z.T. Diacetyl-Verbindung vorliegt.

Ein Entamidieren des Diamino-carbazols durch Drücken mit 20%iger H_2SO_4 bei $180-190^\circ$ konnte nicht realisiert werden.

Auch durch Tetrazotieren und Verkochen konnte das noch unbekannte 2,7-Dioxy-carbazol nicht erhalten werden.

Weiter wurden Versuche angestellt zur Darstellung von Poly-Oxy-diphenylén. Es wurde festgestellt, daß bei der Sulfonierung von Diphenyl unter den angewandten Bedingungen zumindest zum Teil die Disulfosäure des Diphenylsulfons entsteht. Folgende Körper stehen zur Debatte :



Im Schwefelgehalt unterscheiden sich beide Körper nur um weniger als ein zehntel Prozent: 22.78 und $22.86^\circ/o$. Gefunden wurde $22.81^\circ/o$. Die Tetrasulfosäure verlangt als neutrales Salz (ein solches liegt vor) $16.37^\circ/o$ Natrium, die Disulfosäure des Sulfons $10,95^\circ/o$. Gefunden wurden $10.43^\circ/o$ Na.

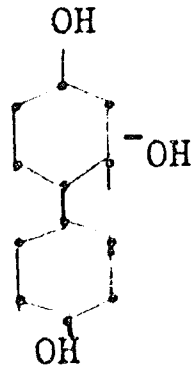
Ferner liegt trotz peinlicher Reinigung der Schmelzpunkt des aus der 2.Schmelze isolierten Oxy-diphenyls einige Grade unter dem in der Literatur für das 2,4,2',4'-Tetraoxy- angegebenen (dieser schwankt auch um 12°). Er liegt bei $208-210^\circ$.

Die Methylierung liefert ein Triacetyl-Derivat.

Die Methylierung liefert drei Methoxy-Gruppen.

Auch die Elementaranalyse stimmt auf ein Trioxy-diphenyl, dessen Entstehen aus obigem Sulfon durchaus verständlich ist.

Es liegt mit großer Wahrscheinlichkeit folgender Körper vor :



2,4,4'-Trioxy-diphenyl.

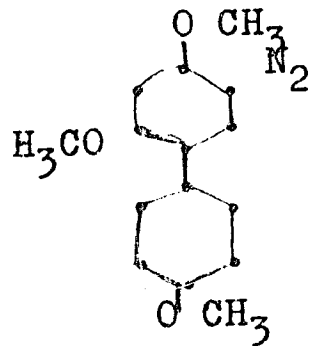
Es läßt sich aus Wasser umkristallisieren. Seine Löslichkeit in kaltem Wasser ist ausreichend. Seine Kupplungs-Farben sind sehr ähnlichen denen des aus der Benzidin-2,2'-disulfosäure gewonnenen Tetraoxy-Derivates. Die Ausbeuten konnten auf 40⁰/o bezogen auf Diphenyl gesteigert werden.

Schwierigkeiten bereitet noch die erste Alkali-Schmelze, bei welcher immer Mischungen verschieden weit verschmolzener Produkte erhalten werden. Durch fraktioniertes Kristallisieren erhält man Körper mit unterschiedlichem Schwefelgehalt.

Auch liegen Anzeichen vor, daß bei Variation der Sulfonierungsdauer verschiedene Mengen an Tetrasulfosäure resp. Sulfon-disulfosäure entstehen. Abschließendes kann noch nicht gesagt werden.

Diazo-Reihe.

Aus dem obenbeschriebenen Trioxy-Diphenyl wurde durch Methylieren, Nitrieren und Reduzieren ein primäres Amin erhalten, welches sich gut diazotieren läßt. Die Diazo wurde als Zinksalz isoliert. Vermutlich kommt ihr folgende Konstitution zu :



Sie kuppelt etwas roter als GD neu und auch nicht ganz so farbkraftig. Sie ist zur Untersuchung gegeben.

(gez.) Dr. Mittag.