

Monatsbericht

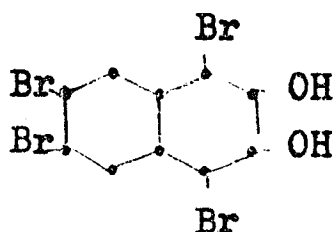
Angefertigt	3	Expl.	Monat.....	Ma	193
Verteilt an H. Dir. Dr. Schmidt	1	Expl.	Bericht des Herrn	Dr. Mittag	
..... H. Dr. Mittag	1	Expl.	vom	2. VI.	193 7
..... zu den Akten	1	Expl.	Gesehen vom:		
.....		Expl.	Abteilungsleiter		
Insgesamt 1 Manusk. & 3		Expl.	Vorstand (gez.) Dr. Schmidt.		

Zwecks Vereinfachung der Darstellung der Diphenyl-tetrasulfosäure, welche bisher erhalten wurde durch Sulfonierung von Diphenyl mit 65er Oleum, wurde versucht, zunächst 2 Sulfogruppen mit Monohydrat resp. 20er Oleum einzuführen und dann mit 70er Oleum weiterausulfonieren. Nach Aufarbeitung stellte es sich jedoch heraus, daß unter diesen Bedingungen die Sulfonierung nicht bis zu dem gewünschten Grade gegangen war. Aus dem S-Gehalt zu schließen, liegt eine Mischung von Di- und Trisulfosäure vor. Das direkte unangenehme Sulfonieren mit 65er Oleum ist also nicht zu umgehen.

2,3-Dioxy-naphtalin wurde bromiert. Zunächst wurde versucht, das unbekannte 1,-Brom-2,3-dioxy-naphtalin zu erhalten. Es entstand dabei jedoch ein Gemisch von Mono- und Dibromderivat, welches flüssig anfiel und nur schwer zum Kristallisieren zu zwingen war. Durch Umkristallisieren war keine Erhöhung des Schmelzpunktes und somit keine Reinigung zu erzielen.

Beim Einwirken von 2 Molen Brom entstand nach Zincke u. Fries ^{A:334,} 361 ff. das 1,4-Dibrom-Derivat, welches mit Diazos bemerkenswerterweise z.T. recht energisch kuppelt. Es kuppelt sogar ohne Ammoniak auf dem Dampfbad los, wenn auch dann die Kupplung nicht ganz zu Ende geht. Die Töne sind recht trüb und schmutzig und deutlich verschieden von denen des 2,3-Dioxy selbst. Mit C-Base ^{OM} kuppelt es kaum noch. Auffallend sind die Kupplungen mit GA und Diazid. Leider ist das 1,4-Dibrom-Derivat nahezu unlöslich in Wasser.

Bromiert man 2,3-Dioxy- mit überschüssigem Brom, so erhält man Mischungen verschieden weit bromierter Produkte. Isoliert man diese und läßt nochmals Brom auf sie einwirken, so entsteht glatt das 1,4,6,7-Tetrabrom-Derivat:



dessen Konstitution Zincke u. Fries (loc.cit.) festlegten. Es ist wasserlöslich, kuppelt jedoch aus alkoholischer Lösung ebenfalls leicht mit verschiedenen Diazos. Im allgemeinen verhält es sich ähnlich dem 1,4-Dibrom-Derivat. Mit Diazid und GA gibt es blauschwarze, gedeckte Töne.

Der Tetrabrom-Körper lässt sich leicht mit SnCl_2 in das 2,3-Dioxy-6,7-dibrom-naphthalin überführen:



Auch dieses liefert mit Diazos bemerkenswert dunkle und trübe Töne, ist jedoch ebenfalls zu schwer wasserlöslich.

Während die 1,4-Dibrom- und 1,4,6,7-Tetrabrom-Körper gegen Alkali - auch schon gegen Soda und Bikarbonat - recht empfindlich sind, indem sie dunkelbraun werden, ist der 6,7-Dibromkörper beständiger. Sonach ist die Unbeständigkeit erstgenannter Körper ~~mit~~ auf die 1- und 4-ständigen Bromatome zurückzuführen.

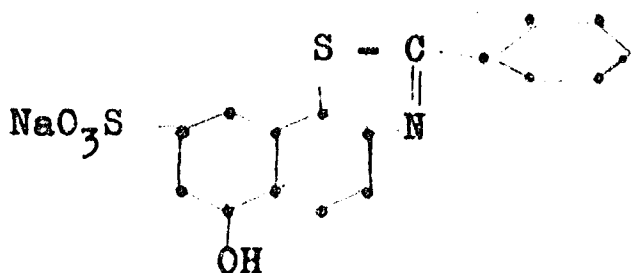
Um eine bessere Wasserlöslichkeit zu erreichen, wurde das 2,3-Dioxy-naphthalin - 6- sulfosaures Na bromiert. Merkwürdigerweise ist das Reaktionsprodukt leichter löslich als das Ausgangsmaterial. Das steht im Einklang mit anderen Literaturangaben (vgl. z.B. Haller: Z.f.angew. 41,171 ff.)

Beim Einwirken von 2 Molen Brom erhält man nach Aussalzen aus der wässrigen Lösung ein Dibromprodukt (& Analyse), bei dem die Bromatome vermutlich an 1- und 4- Stellung stehen. Es ist recht empfindlich gegen chemische Einflüsse und auch gegen Wärme. Bei einem Versuch, es umzukristallisieren, wurde die heiße Lösung dunkelbraun und entwickelte Bromdämpfe. Die Lösung kuppelt nicht mehr, aus ihr ist durch Aussalzen nichts mehr zu erhalten. Offenbar hat Ringsprengung stattgefunden, hervorgerufen durch Übersättigen des einen Kernes mit Substituenten.

Der Körper ist als Na-Salz sehr leicht wasserlöslich und kuppelt mit Diazos - vornehmlich mit GA und Diazid - recht interessant.

Zu dem oben erwähnten 2,3-Dioxy-6,7-dibrom-naphtalin ist noch nachzutragen: Es wurde versucht, dieses Produkt mit Alkali zu verschmelzen, um zu einem Tetraoxy-naphtalin zu gelangen. Die Schmelze wurde jedoch sofort schwarz. Sie enthielt keine kuppelnde Substanz mehr. Es hat weitgehende Zersetzung stattgefunden.

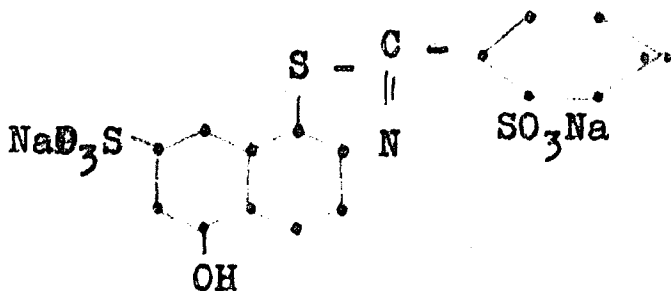
Um den Stickstoff der J-Säure, welche an sich interessant kuppelt, möglichst inaktiv und unschädlich zu machen, wurde er in einen Thiazoring eingefügt. Durch Umsetzen von J-Säure mit Na-Polysulfid und Benzaldehyd erhält man folgenden Körper:



nach Frdl. 8, 187. Beisp. 3.

Das Na-Salz ist in kaltem Wasser nicht gut löslich. In heissem gelöst, kristallisiert es beim Erkalten größtenteils aus. Kupplungseigenschaften: Die Töne sind gegenüber denen der J-Säure trüber und gedeckter. Die Farben sind z.T. blau (Blausalz), z.T. rein braun (Diazid). Die Kupplungsgeschwindigkeit ist bedeutend geringer als die der J-Säure.

Um bessere Löslichkeit zu erreichen, wurde J-Säure mit Benzaldehyd-o-sulfosäure umgesetzt. Der entstandene Körper - die Reaktion erfolgte glatt - ist in Wasser bedeutend leichter löslich.



als der obenbeschriebene. Auch hier ist die Kupplungsenergie recht gering. Nur mit Blausalz und Diazid kuppelt er aus, mit ersterem schmutzig-violett, mit letzterem Braun.

Weiter wurde, um den Einfluss einer Methoxygruppe zu studieren, J-Säure mit p-Methoxy-benzaldehyd umgesetzt. Die Löslichkeit des

erhaltenen Diazols ist erwartungsgemäß schlecht. Die Kupplungseigenschaften sind sowohl in Farben als auch in Geschwindigkeit nahezu gleich denen des oben beschriebenen unsubstituierten Produktes.

Schließlich wurde versucht, eine Methansulfosäure des 2,3-Dioxyherzustellen. Neben Ausgangsmaterial (2,3-) wurde eine wasserlösliche Substanz isoliert, welche nicht kuppelt. Anscheinend liegt ein Disubstitutionsprodukt vor.

(gez.) Dr. Mittag.