

## KALLE &amp; Co. Aktiengesellschaft, Wiesbaden-Biebrich

**Monatsbericht**

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

- 1.) Es wurden systematische Reihenversuche angestellt zur Verbesserung der Ausbeuten bei der Darstellung des 2,4,2',2'-Tetraoxy-diphenyls. Wurde die Diphenyl-tetrasulfosäure im Autoklaven mit 50%iger KOH behandelt, so entstand neben wenig Tetraoxy- als Hauptprodukt die Dioxydiphenyl-disulfosäure. Selbst mit 80%iger KOH war nach 10-stündiger Behandlung bei 290° noch viel dieser Disulfosäure vorhanden. Sie bildet ein ziemlich schwerlösliches K-Salz und kuppelt langsam in gelben Tönen. Durch nochmalige Ätzkali-Schmelze ist sie in das Tetraoxy überzuführen. (s.u.)

Nach mehreren vergeblichen Versuchen wurde das Tetraoxy- direkt aus der angesäuerten Schmelze erhalten. Nachdem im offenen Gefäß gut durchgeschmolzen worden war, wurde das Reaktionsprodukt bei bestimmter Konzentration als mikrokristalliner Körper erhalten. Wenn auch die Ausbeuten noch nicht befriedigen (sie betragen 20 - 25%), so erhält man doch auf diese Weise sofort ein nahezu weißes Produkt. Ein geringer Gehalt an KCl stört nicht. Das ist von Vorteil, da ein Umkristallisieren umständlich (im SO<sub>2</sub>-Strom!) und mit Verlusten verbunden ist. Das Filtrat kann man dann noch zur Trockne eindampfen und extrahieren. Hierbei verwendet man vorteilhaft Methanol und destilliert diesen in einem schwachen SO<sub>2</sub>-Strom ab. Das Produkt wird dann nicht so schwarzbraun, wie es sonst der Fall ist. Man dampft nahezu zur Trockne ein, setzt wenig Wasser zu und läßt 24 Stunden im Eisschrank stehen.

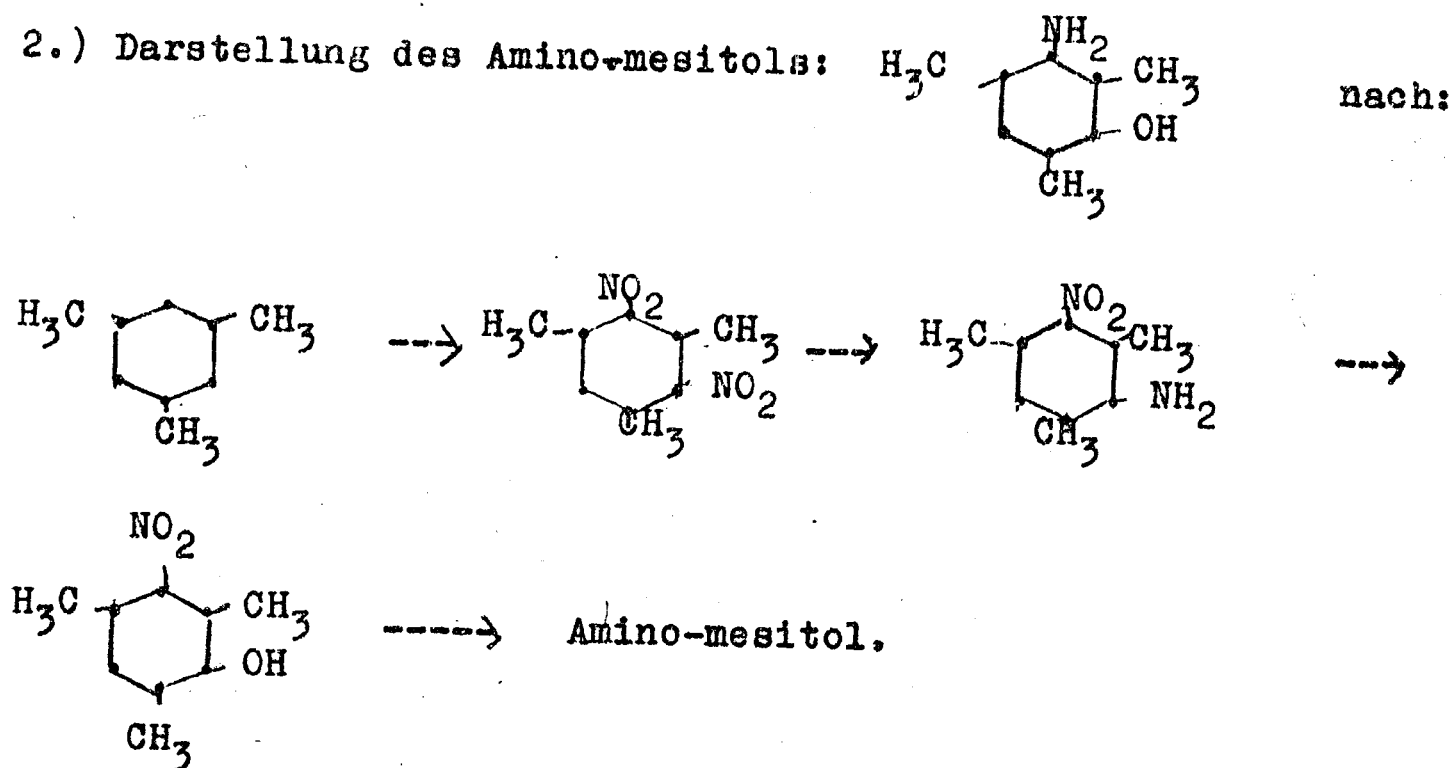
Der dicke Kristallbrei wird abgesaugt und ges. Kochsalzlösg. gewaschen. Bei diesem umständlicheren Verfahren sind die Ausbeuten besser, sie betragen 40-45%. Beim Umkristallisieren des Rohproduktes wurde ein in Wasser schwerlöslicher Körper isoliert, der aus viel Wasser umkristallisiert, bei 274-275° schmolz, nur sehr schwer kuppelte und in Alkalien löslich war. Darnach ist es das 4,4'-Dioxydiphenyl. Es ist in der Schmelze entstanden d. Abspaltung der o-ständigen Sulfogruppen. Die zur Schmelze verwendete Tetrasulfo-

säure war rein (Analyse).

Aus der oben erwähnten Dioxy-diphenyl-disulfosäure wurde das Tetraoxy- direkt mit 40% Ausbeute erhalten.

Bei der Isolierung unmittelbar aus der Schmelze ist das träge Kristallisieren des Tetraoxy- von Vorteil, welches noch gesteigert wird dadurch, daß man die Schmelze stark sauer stellt. Man dampft auf eine gewisse Konzentration ein, läßt das KCl auskristallisieren, filtriert davon ab, stumpft nun das Filtrat mit KOH ab, daß es nur mehr schwach sauer ist und läßt das Tetraoxy- in ca. 48 Std. auskristallisieren. Wenn nötig, kocht man vorher mit Tierkohle auf. Arbeitet man von vorneherein in schwach mineral-saurer Lösung, so kristallisieren schon mit dem KCl beträchtliche Mengen Tetraoxy- aus.

2.) Darstellung des Amino-mesitols:



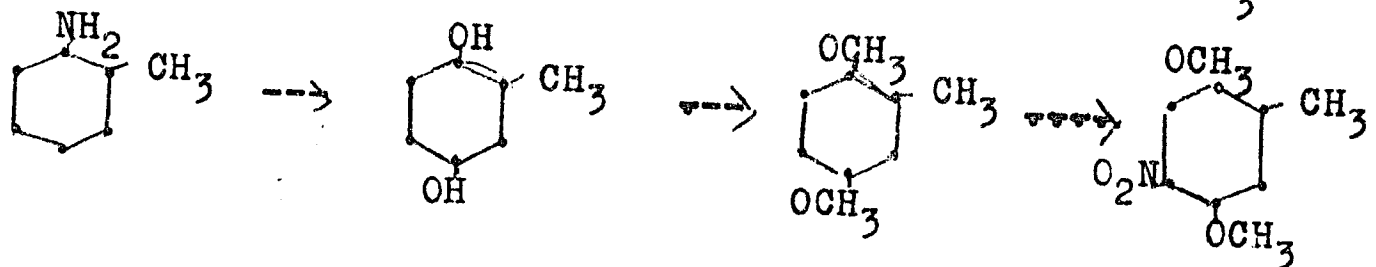
Vergl. A. 278, 213

und A. 215, 98.

Die diazotierte Substanz zeigte selbst mit P.-Entwickler nur sehr geringe Kupplung, welche auch beim Zusatz von Natronlauge nicht stärker wurde. Die benachbarten Methylgruppen wirken anscheinend auch hier stark abschimmend, wie das bei Methoxylgruppen schon beobachtet wurde.

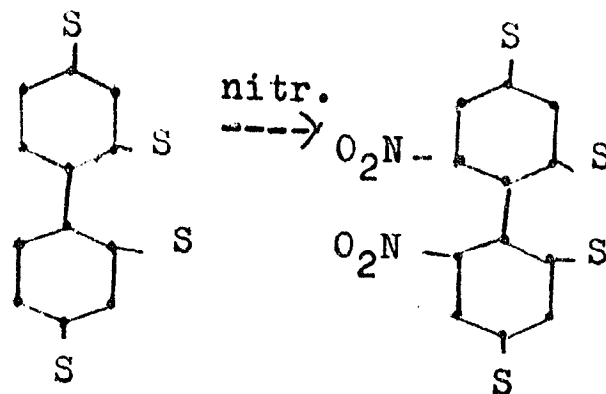
## 3.) 5-Nitro-2-methyl-hydrochinon-dimethyläther

hergestellt nach:



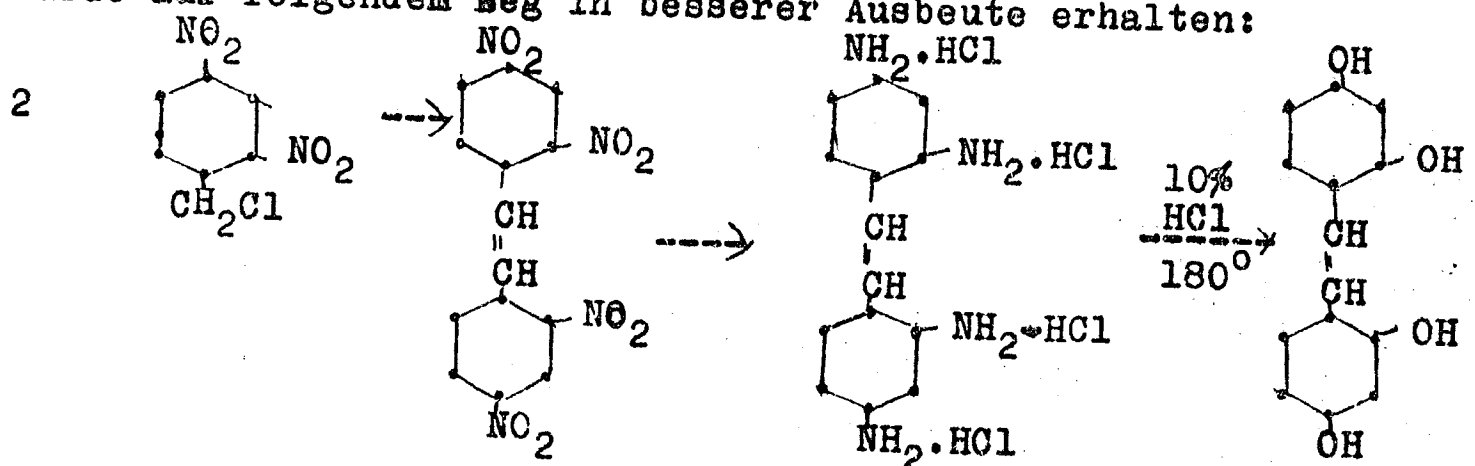
wurde mit p-Methoxy-benzaldehyd zu einem Stilbenderivat zu kondensieren versucht. Dieses sollte dann reduziert und die Diazohergestellt werden. Die Kondensation gelang weder mit Piperidin (Thiele, Escales), noch mit Methylat (Reisert). Anscheinend ist die Methylgruppe durch die p-ständige Nitrogruppe nicht genügend reaktionsfähig oder die o-ständige Methoxygruppe vermindert ihre Reaktionsfähigkeit.

## 4.) Die Reaktion:



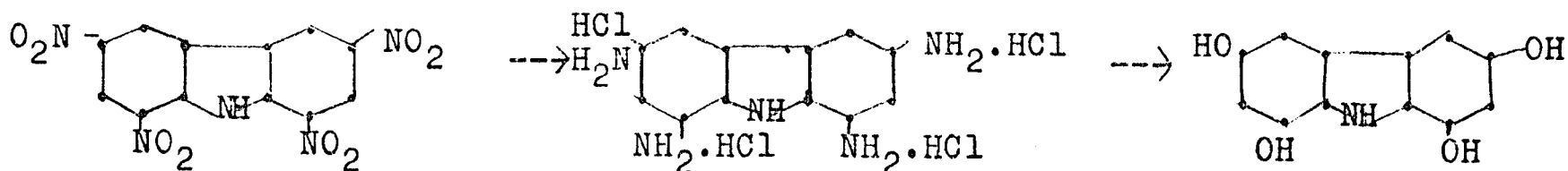
liess sich nicht verwirklichen. Unter milden Bedingungen trat keine Reaktion ein, unter scharfen entstand eine Dinitro-diphenyl-disulfone. (Analyse).

## 5.) Das im letzten Bericht erwähnte 2,4,2',4'-Tetraoxy-stilben wurde auf folgendem Weg in besserer Ausbeute erhalten:



Die schon beschriebenen Kupplungseigenschaften wurden bestätigt. Seine Löslichkeit in kaltem Wasser ist nicht gut. Besser ist die in heißem.

6.) Versuch der Darstellung des 1,3,6,8-Tetraoxy-carbazols:



nach beistehendem Schema. Das Tetra-amin ließ sich nicht glatt mit 10%iger HCl und auch nicht mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entamidieren. Zwar trat nach dem Alkalisieren starke NH<sub>3</sub>-Entwicklung auf, aber es wurde keine alkalilösliche, kuppelnde Substanz festgestellt. Das Molekül ist anscheinend zerstört worden. Ebenso verlief ein Versuch mit 5%iger HCl. Neben etwas diazotierbarem Ausgangsmaterial konnte keine kuppelnde Verbindung nachgewiesen werden, obwohl auch nach dem Alkalisieren starke NH<sub>3</sub>-Entwicklung auftrat.

(gez.) Dr. Mittag.