

Ein zweites krystallinisches Product habe ich aus den ersten Benzol-Auszügen in kleiner Menge und nicht ganz reinem Zustande isolirt. Dasselbe bildete in Natronlauge lösliche, farblose Nadeln vom unscharfen Schmp. 209—212°.

$C_{20}H_{11}O_3$. Ber C 80.27, H 3.67.

Gef. » 80.06, » 3.72.

Ueber seine Natur will ich einstweilen keine Meinung äussern.

Will man bei der Darstellung des Dioxynaphtalins nach Friedländer und Zakrzewski die Bildung dieser Nebenproducte möglichst vermeiden, so empfiehlt es sich, mit verdünnter Schwefelsäure 1:6 zu arbeiten.

Ullmann und Stein¹⁾ haben kürzlich mitgetheilt, dass sie das oben beschriebene 2.3-Dinaphtylendioxyd durch Erhitzen von 2.3-Dioxynaphtalin mit Bromwasserstoffsäure erhalten hätten. Sie beschreiben den Körper als bei 326° schmelzende, farblose Blättchen, deren Pyridin- und Toluol-Lösung hübsch blau fluoresciren, ohne indessen eine Analyse mitzuthellen.

Da, wie aus Vorstehendem ersichtlich, das Dinaphtylendioxyd nicht bei 326°, sondern bei 355° schmilzt und in Pyridinlösung nicht merklich fluorescirt, so scheint es, dass diese Chemiker den Körper überhaupt nicht oder wenigstens nicht in reinem Zustande in Händen gehabt haben.

Genf, 8. März 1906. Universitätslaboratorium.

157. P. Friedländer: Ueber schwefelhaltige Analoga der Indigogruppe.

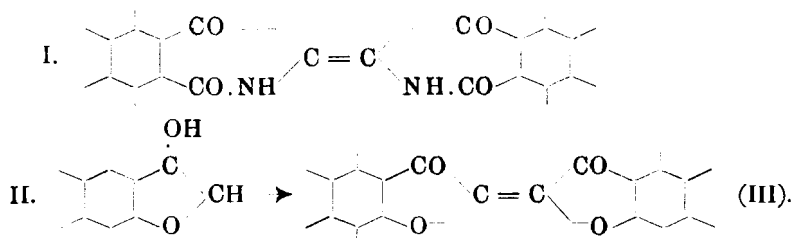
[Mittheil. aus dem chem. Labor. des K. K. technolog. Gewerbemuseums zu Wien.]
(Eingegangen am 19. Februar 1906; vorgetragen in der Sitzung am 26. Februar vom Verfasser.)

Die isolirte Stellung des Indigblaus und seiner Derivate unter den aromatischen Verbindungen hat schon wiederholt zu Versuchen Anlass gegeben, Substanzen von analoger Atomgruppierung zu synthetisiren. Als die Ursache der Färbung des Indigblaus darf man gegenwärtig unter Zugrundelegung der Baeyer'schen Formel, nach den Erfahrungen an Chinonen und ungesättigten Diketonen, den Atomkomplex $\text{CO} > \text{C} = \text{C} < \text{CO}$ betrachten, an welchem die Imidogruppen nur eine auxochrome Rolle spielen. Es schien deshalb die Möglich-

¹⁾ Diese Berichte 39, 622 [1906].

keit nicht ausgeschlossen, zu gefärbten Structuranalogen zu gelangen, wenn man die Imidgruppen bei im übrigen gleichbleibender Configuration durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt.

Versuche in dieser Richtung liegen vor von V. Kaufmann¹⁾, welcher durch Oxydation von Diketohydrinden einen rothen, indigoähnlichen Farbstoff »Indenigo« erhalten zu haben glaubte, der sich jedoch als Dioxynaphtacenchinon erwiesen hat²⁾. Erfolgreicher waren S. Gabriel und J. Colman³⁾, die durch Oxydation von Oxyisocarbostyryl einen rothen Farbstoff »Carbindigo« darstellen konnten, dessen Bildungsweise und Eigenschaften die ihm zugeschriebene Formel I äusserst wahrscheinlich machen.



Endlich erhielten P. Friedländer und J. Neudoerfer⁴⁾ in dem sogenannten Ketocumaran (II) eine Verbindung, die sich in ihrer Structur und in ihrem Verhalten in vieler Hinsicht dem Indoxyl an die Seite stellen lässt und durch alkalische Oxydationsmittel in einen rothen Farbstoff übergeht, in welchem ein stickstoffreies Analogon des Indigblaus von der Formel III vermuthet wurde. Die weitere Untersuchung dieser Verbindung und einiger Substitutionsproducte, die leider durch die Schwierigkeit der Materialbeschaffung verzögert wurde, hat diese Vermuthung bestätigt und zugleich ergeben, dass die stickstofffreien, indigoähnlichen Farbstoffe dem Indigo an Beständigkeit wesentlich nachstehen.

Angeregt durch synthetische Arbeiten auf dem Gebiet der sogenannten Schwefelfarbstoffe⁵⁾ stellte ich mir die Aufgabe, die schwefelhaltigen Analoga dieser Verbindungen darzustellen in der Erwartung, hier zu stabileren Complexen zu gelangen. Von den verschiedenen Synthesen, die sich bis jetzt schon durchführen liessen, will ich hier

¹⁾ Diese Berichte 30, 382 [1897].

²⁾ S. Gabriel und E. Leupold, diese Berichte 31, 1272 [1898].

³⁾ Diese Berichte 33, 996 [1900].

⁴⁾ P. Friedländer, diese Berichte 30, 1077 [1900]; 32, 1837 [1902].

⁵⁾ P. Friedländer und Mauthner, Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 3, 333 [1904].

nur eine mittheilen, durch die ich zuerst zu dem schwefelhaltigen Analogon des Indigblaus gelangte.

Thiosalicylsäure, die sich, ausser nach den bereits bekannten Methoden, im Laboratorium besonders bequem auch aus der leicht erhältlichen *o* Rhodanbenzoëssäure (Schmp. 154—155°, aus diazotirter Anthranilsäure, Rhodankalium und Rhodankupfer) mit Schwefelnatrium gewinnen lässt, oder deren durch Dampfdestillation leicht zu reinigender Methylester reagiren bei Gegenwart von Alkali leicht und quantitativ mit Chloressigsäure und liefern Phenylthioglykol-*o*-carbonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$, Schmp. 213° uncorr., resp. deren

Monomethylester, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$, Schmp. 151°. (Der Dimethylester schmilzt bei 52°.) Durch Einwirkung von Alkalien tritt bei allen drei Verbindungen ausserordentlich leicht unter Abspaltung von Wasser resp. Alkohol Ringschluss ein unter Bildung der Säure

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{C} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{matrix} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}$ resp. ihres alkalilöslichen, schwer verseifbaren

Methylesters. Die Säure verliert beim Freimachen aus ihren Salzen in der Hitze sehr leicht Kohlensäure und liefert die Verbindung

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{C} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{matrix} \cdot \text{CH}$, die durch Destillation mit Wasserdampf leicht in Form

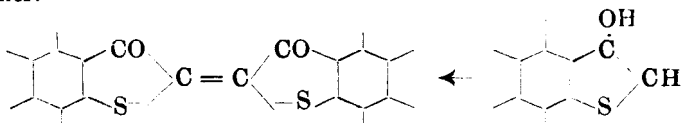
langer, farbloser Nadeln (Schmp. 71°) rein erhalten werden kann. Die Verbindung, die man als Thioindoxyl bezeichnen könnte, färbt sich bereits als solche an der Luft roth, schneller bei Gegenwart von Alkali, und auf Zusatz von Ferricyankalium zu ihrer Lösung in verdünnter Natronlauge scheiden sich sofort rothe Flocken eines Farbstoffs ab, der die Zusammensetzung $C_{16}H_8S_2O_2$ besitzt.

0.2320 g Sbst. (aus Xylol umkrystallisirt): 0.5504 g CO_2 , 0.0626 g H_2O .
— 0.3198 g $BaSO_4$.

Ber. C 64.86, H 2.70, S 21.62.

Gef. » 64.70, » 3.00, » 21.19.

Analyse wie Eigenschaften lassen es sehr wahrscheinlich erscheinen, dass hier in der That der gesuchte »Indigo«¹⁾ von der Formel:



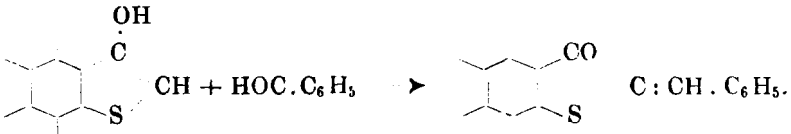
¹⁾ Die Bezeichnung »Thioindigo«, die sich der Kürze wegen empfiehlt, ist nicht ohne weiteres verständlich, da man hierbei auch an einen stickstoffhaltigen Indigo mit CS-Gruppen denken könnte. Prof. Jacobson schlug

vorliegt. Der Farbstoff ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Aus viel siedendem Xylol krystallisirt er in braunrothen, bronceglänzenden Nadelchen. Die Lösung in Chloroform ist bläulich roth, zeigt eine starke, gelbrothe Fluorescenz und ein charakteristisches Absorptionsspectrum. (Die Nuance des Farbstoffs ist auffallend wenig verschieden von der des sauerstoffhaltigen Analogons aus Ketocumaran; nach den bisherigen Erfahrungen pflegt ein Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel mit einer Nuancenverschiebung¹⁾ nach dem blauen Theil des Spectrums verbunden zu sein.) Bei höherer Temperatur ist der Farbstoff noch beständiger, als Indigblau; er sublimirt leicht in langen Nadeln und destillirt in kleinen Quantitäten fast ohne Zersetzung. Er ist ferner sehr viel widerstandsfähiger gegenüber Oxydationsmitteln. Gegen Säuren und Alkalien ist er indifferent und wird erst von rauchender Schwefelsäure in rothe wasserlösliche Sulfosäuren umgewandelt. Concentrirte Schwefelsäure löst ohne Veränderung mit intensiv blauer Farbe. Alkalische Reductionsmittel erzeugen ein alkalilösliches Reductionsproduct, dessen Lösung sich an der Luft mit einer rothen Blume bedeckt und zum Färben von Textilfasern benutzt werden kann.

Die Färbungen übertreffen die des Indigos an Lichtechtheit und Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel.

Aehnliche Analogien zeigt auch das »Thioindoxyl« mit dem Indoxyl.

Mit diesem theilt es die charakteristische, leichte Oxydationsfähigkeit zu Farbstoff; es vereinigt sich ferner mit der grössten Leichtigkeit wie Indoxyl mit aromatischen Aldehyden, Ketonen und Diketonen und liefert damit »Thioindogenide«; mit Isatin ein Thioindirubin, mit Benzaldehyd und substituirten Benzaldehyden schön krystallisirende, meist gelb gefärbte Verbindungen, die den analogen, von mir und Neudörfer²⁾ irrthümlich als Flavonderivate beschriebenen, aus Ketocumaran erhaltenen sehr ähnlich sind:



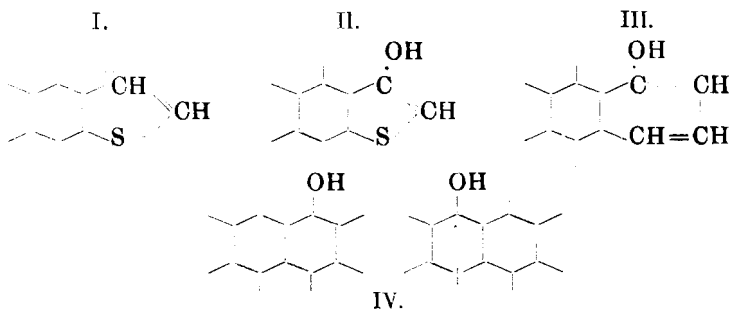
wegen der weiter unten entwickelten Beziehungen zum Thionaphten den Namen Thionaphtenindigo vor, was den Vorteil bietet, das sauerstoffhaltige Analogon als Cumaranindigo, den Gabriel'schen Farbstoff als Isochinolonindigo bezeichnen zu können. Diese Nomenclatur trifft aber leider für den bereits benannten »Naphtalinindigo« von Wichelhaus nicht zu.

¹⁾ Vergl. auch H. Bünzly und H. Decker, diese Berichte 37, 2931 [1904].

²⁾ a. a. O.

Thioindoxylcarbonsäure theilt mit der Indoxylcarbonsäure die leichte Abspaltbarkeit der Kohlensäure, die auffallend schwierige Verseifbarkeit ihres Esters.

Thioindoxyl lässt sich noch mit einer anderen Verbindung in Parallele bringen. L. Gattermann und A. Lockhardt¹⁾ erhielten aus *o*-Amido- α -chlorstyrol, $C_8H_4 \begin{matrix} \text{CH:CH.Cl} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, mittels der Leukhardt'schen Reaction das entsprechende Mercaptan, das sich durch Abspaltung von Salzsäure und Ringschluss in das sogenannte Thionaphten (I) überführen liess. Dasselbe zeigt, wie das Thiophen mit



Benzol, Aehnlichkeit mit dem Naphtalin, und es liegt nahe, von diesem Gesichtspunkt das Thioindoxyl (II) als α -Oxy-thionaphten mit dem α -Naphtol zu vergleichen. Die physikalische Aehnlichkeit zwischen beiden ist sogar sehr gross; sie documentirt sich in der Flüchtigkeit mit Wasserdampf, dem Verhalten bei höherer Temperatur, dem fast identischen charakteristischen Geruch. Das α -Naphtol (III) liefert ferner in alkalischer Lösung mit Oxydationsmitteln eine längst beobachtete Farbenreaction (Bildung eines alkaliumlöslichen Products); weniger bekannt dürfte sein, dass diese Oxydation durch das mit sauren Oxydationsmitteln (Eisenchlorid) erhältliche α - α -Dinaphtol (IV) geht, und dass letzteres als Derivat des β - β -Dinaphtyls aufzufassen ist, das daraus bei der Zinkstaubdestillation entsteht. Auch Thioindoxyl liefert mit sauren Oxydationsmitteln ein schwach gefärbtes Di-derivat.

Den α -Naphtol-*o*-azofarbstoffen in der Nuance sehr ähnlich sind ferner die Azofarbstoffe, die man mit Leichtigkeit bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Thioindoxyl erhält. Es wird von Interesse sein, sie färberisch mit einander zu vergleichen, auch hinsichtlich ihres Verhaltens beim Nachchromiren.

Für die Synthesen von Thioindoxyl- und Thioindigo-Verbindungen aus Arylthioglykolsäuren war bisher die Beschaffung der betreffen-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2808 [1893]

den Mercaptane Vorbedingung. Zwar reagiren diese mit Chloressigsäure fast ausnahmslos leicht und glatt, aber das Arbeiten mit Mercaptanen ist sehr unfreulich, und die Darstellungsmethoden sind, trotz ihrer anscheinend grossen Mannigfaltigkeit (Reduction von Sulfinsäuren resp. Sulfochloriden, Ersatz von NH_2 durch SH) in vielen Fällen nicht anwendbar und liefern in anderen sehr ungenügende Ausbeuten. Ich suchte deshalb, zusammen mit Hrn. A. Chwala¹⁾, nach bequemeren Methoden. Wir fanden, dass sich Diazoverbindungen mit Thioessigsäure, $\text{CH}_3\text{CO.SH}$, zu gut charakterisirten, schwer löslichen Substanzen vereinigen, z. B. entsteht aus *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid eine schön krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $\text{NO}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{S.COCH}_3$. Die Zersetzung dieser Verbindungen konnte aber ebenso wenig einheitlich geleitet werden, wie bei den von Hantzsch und Bamberger untersuchten, aus Diazokörpern und Schwefelwasserstoff. Nur beim Erwärmen mit Thioessigsäure trat eine ziemlich glatte, aber unerwartete Umsetzung ein. Die Reactionsproducte erwiesen sich als verschieden hoch acetylrte Phenylhydrazine (aus $\text{NO}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{S.COCH}_3$ Diacetyl- und Triacetyl-Nitrophenylhydrazin).

Auch mit Thioglykolsäure, $\text{HS.CH}_2\text{.COOH}$, reagiren aromatische Diazoverbindungen mit grosser Leichtigkeit; es gelingt unter geeigneten Bedingungen, mit quantitativer Ausbeute Verbindungen zu erhalten, welche die Zusammensetzung $\text{X.N}_2\text{S.CH}_2\text{.COOH}$ besitzen, sich ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen und gut charakterisirte Salze liefern, die man trocken monatelang unzersetzt aufheben kann. Erst bei höherer Temperatur tritt Stickstoffentwicklung ein, und das Resultat der Zersetzung sind die entsprechenden Arylthioglykolsäuren, $\text{X.S.CH}_2\text{.COOH}$, die auf diesem einfachen Wege in meist sehr befriedigender Ausbeute gewonnen werden.

Eine weitere, allerdings nur in Specialfällen anwendbare Darstellungsmethode besteht in der Umsetzung von aromatischen Nitro- oder Halogen-Derivaten mit reactionsfähigen Nitro- und Halogen-Gruppen mit Thioglykolsäure bei Gegenwart von Alkalien oder alkalisch wirkenden Salzen. So entsteht beispielsweise aus Dinitrochlorbenzol und Thioglykolsäure schon bei Gegenwart von Natriumacetat in alkoholischer Lösung bei gelindem Erwärmen glatt Dinitrophenyl-thioglykolsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{S.CH}_2\text{.COOH}$, die in langen gelblichen Nadeln vom Schmp. 167—168° krystallisirt. Aus *o*-Nitrochlorbenzol, Thioglykolsäure und Kali resultirt die entsprechende *o*-Nitrophenyl-thioglykolsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{S.CH}_2\text{.COOH} \\ \text{NO}_2 \end{array} \right.$, die nach derselben Reaction auch aus *o*-Dinitrobenzol erhalten werden kann

¹⁾ Inaugur.-Diss., Zürich 1905.

und bei der Reduction in saurer Lösung in das bereits bekannte innere Anhydrid der Amidosäure, $C_6H_4 \begin{matrix} S & CH_2 \\ \diagdown & \diagup \\ & NH.CO \end{matrix}$, übergeht.

Nach obigen beiden Methoden wurden eine grössere Anzahl von Arylthioglykolsäuren dargestellt und auf ihre Fähigkeit zur Ringschliessung untersucht.

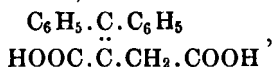
Die bisher übliche Darstellungsmethode der für obige Reactionen erforderlichen Thioglykolsäure aus Chloressigsäure und Natriumhydro-sulfid liefert wegen gleichzeitiger Bildung von Thiodiglykolsäure, $HOOC \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$, unbefriedigende Ausbeute. Glatter, aber auf wesentlich umständlicherem Wege erhält man die Säure nach B. Holmberg¹⁾ aus Chloressigsäure und xanthogensaurem Kalium und Zersetzung der entstehenden Alkylxanthogenessigsäure mit Alkalien oder Ammoniak. Ich fand, dass man Thioglykolsäure in beliebiger Menge fast quantitativ erhalten kann, wenn man die durch Umsetzung von chloressig-saurem Natrium auf Natriumdisulfid in wässriger Lösung glatt entstehende Dithioglykolsäure, $HOOC \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$, ohne sie zu isoliren mit Reductionsmitteln, z. B. Säure und Zinkstaub, behandelt. Die Abscheidung erfolgt aus neutraler Lösung durch Kochsalz fast vollständig.

Die hier skizzirten Versuche hoffe ich bald ausführlicher an anderer Stelle beschreiben zu können, und wäre den Fachgenossen zu Dank verpflichtet, wenn ich mir das Gebiet noch einige Zeit reserviren dürfte.

158. Hans Stobbe und Ferdinand Gollücke:
Indonisierungen und Anhydrisierungen (3. Abhandlung über
Indon-essigsäuren)²⁾.

(Eingegangen am 12. März 1906.)

Die Diphenylitaconsäure,



spaltet beim Auflösen in Acetylchlorid oder concentrirter Schwefel-säure in verschiedener Weise Wasser ab. Im ersten Falle entsteht ihr normales farbloses Anhydrid³⁾, im anderen Falle die gelbe

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 71, 264. Inzwischen ist ein ebenfalls quantitativ verlaufendes Verfahren von P. Clason und T. Carlson, diese Berichte 39, 732 [1906] beschrieben worden.

²⁾ Die beiden früheren Mittheilungen: Diese Berichte 35, 1727 [1902]; 37, 1619 [1904]. ³⁾ Ann. d. Chem. 308, 98 [1899].