

kleinen Nadeln vom Schmp. 36° erstarrte. Dieselben verloren im Vakuum über Schwefelsäure, entsprechend der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_3 + H_2O$, ein Molekül Wasser unter Verflüssigung. Es lag also γ -Aceto-buttersäure vor.

Die gleichen Versuchsbedingungen wurden bei der Oxydation von 11 g β -Methylcyclohexanon innegehalten. Es resultierten 5.8 g Öl, das beim Versetzen mit 0.7 g Wasser rasch erstarrte zu den Nadeln vom Schmp. 36°. Also war auch hier γ -Acetobuttersäure entstanden.

1.0000 g Stbst. verloren 0.1204 g H_2O .

$C_6H_{10}O_3 + H_2O$. Ber. H_2O 12.16. Gef. H_2O 12.04.

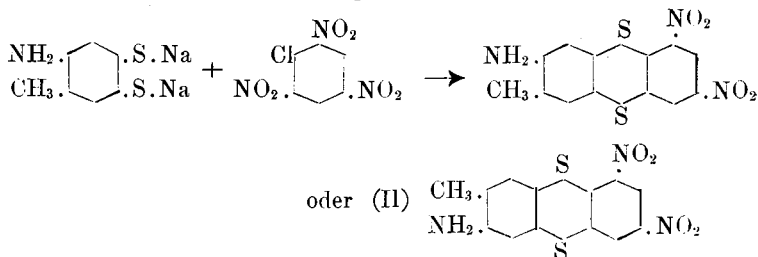
340. J. Fröhlich:

Eine Synthese unsymmetrisch substituierter Thianthrene.

(Eingegangen am 17. Mai 1907.)

Durch die Kondensation von Pikrylchlorid mit Brenzcatechin in alkalischer Lösung stellte H. W. Hillyer¹⁾ zuerst Phenoxone dar. Vor kurzem erhielt F. Mauthner²⁾ ebenfalls durch Kondensation von Monothiobrenzcatechin in alkalischer Lösung mit Pikrylchlorid den ersten Repräsentanten der Phenoxthine. Es interessierte mich nun, das von Fr. Fichter³⁾ und mir dargestellte 1-Methyl-2-amino-4.5-phenyl-dithiol auf das Verhalten gegen Pikrylchlorid zu prüfen.

In alkalisch-alkoholischer Lösung kondensieren sich molekulare Mengen von dem Dinatriumsalz des Dithiols und Pikrylchlorid mit großer Leichtigkeit zu einem Thianthrenderivat, das entweder als 1.3-Dinitro-6-methyl-7-amino- oder als 1.3-Dinitro-7-methyl-6-amino-thianthren aufgefaßt werden muß⁴⁾.



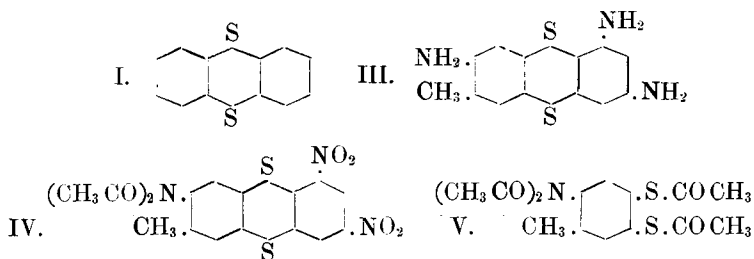
¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 125; **26**, 361.

²⁾ Diese Berichte **38**, 1411 [1905].

³⁾ Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel, Band XIX, Heft 1, 44.

⁴⁾ Im folgenden ist der Einfachheit wegen immer die Formel II benutzt.

Der Körper ist ein Derivat des von Stenhouse¹⁾ entdeckten Diphenylendisulfids (Formel I), welches von Krafft²⁾ kurz Thianthren benannt wurde.



Diese Synthese ermöglicht die bequeme Darstellung der bis jetzt unbekanntenen unsymmetrischen Substitutionsderivate des Thianthrens.

Zur Darstellung des 1,3-Dinitro-6-methyl-7-amino-thianthrens wurden 2 g (1 Mol.) des salzsauren Salzes des 1-Methyl-2-amino-4,5-phenyldithiols in 60 ccm Alkohol suspendiert, mit einer Auflösung von 3.6 g Natronlauge in etwa 10 ccm Wasser versetzt und unter gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Andererseits löst man 2.4 g (1 Mol.) Pikrylchlorid in der Wärme etwa in 80 ccm Alkohol. Diese warme, alkoholische Lösung von Pikrylchlorid wird in die noch warme, alkalische Lösung des Dithiols rasch eingegossen, tüchtig umgeschüttelt und dann einige Stunden stehen gelassen, zum Schluß in der Kälte. Es krystallisieren schön rote, kupferglänzende Blätter aus, welche, abgesaugt und mit Alkohol und Wasser nachgewaschen, sich als vollkommen rein erwiesen. Schmp. 203°. Ausbeute 3 g.

0.1685 g Sbst.: 0.2320 g BaSO₄. — 0.1509 g Sbst.: 0.2144 g BaSO₄. — 0.2014 g Sbst.: 23 ccm N (26°, 739 mm).

C₁₃H₉O₄N₃S₂. Ber. S 19.10, N 12.53.

Gef. » 18.91, 19.50, » 12.71.

Der Körper ist in heißem Alkohol, in Benzol, Chloroform, Aceton ziemlich leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Petroläther und Wasser unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelbroter Farbe auf. Er läßt sich in normaler Weise diazotieren, und die Diazolösung gibt mit β -Naphthol einen ponceauroten Azofarbstoff.

1,3,7-Triamino-6-methyl-thianthren (Formel III).

2 g des 1,3-Dinitro-6-methyl-7-aminothianthrens werden fein zerrieben, in eine kalte Mischung von etwa 10 g Zinnsalz und 40 ccm konzentrierter Salzsäure eingetragen und tüchtig geschüttelt.

¹⁾ Ann. d. Chem. **149**, 252 [1869]. ²⁾ Diese Berichte **29**, 435 [1896].

Unter Selbsterwärmung tritt Lösung und Reduktion ein. Nach dem Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz aus. Es wird abgesaugt, in Wasser aufgelöst, mit Natronlauge in Überschuß versetzt und ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge geben, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet, nach dem Abdestillieren des Äthers einen flockigen, weißen Rückstand, der, mit wenig konzentrierter Salzsäure versetzt, das salzsaure Salz in weißen Nadeln liefert. Die Base wurde wegen mangelnder Krystallisationsfähigkeit nicht untersucht.

0.1555 g Subst.: 0.1715 g Ag Cl. — 0.1714 g Subst.: 15.7 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{13}H_{16}N_3Cl_3S_2$. Ber. Cl 27.65, N 10.93.

Gef. » 27.25, » 10.75.

Das Salz ist in Alkohol löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist fast farblos mit schwach rötlichem Stich. Bei der Oxydation mit Ferricyankalium fielen rotbraune Flocken aus, welche jedoch keine Farbstoffnatur zeigten; mit Eisenchlorid und Chromsäure wurden ebenfalls dunkle Niederschläge erhalten.

1.3 - Dinitro-6-methyl-7-diacetamino-thianthren (Formel IV).

1 g 1.3-Dinitro-6-methyl-7-aminothianthren wird mit etwa 2 g entwässertem, gepulvertem Natriumacetat gemischt, mit 20 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und 3–4 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Es löst sich alles unter gelbroter Färbung auf. Das Reaktionsprodukt wird auf Eiswasser gegossen, wobei sich zuerst ein braunes Öl ausscheidet, welches nach längerem Stehen erstarrt. Das rohe Acetylderivat (1.2 g) wird unter 100° getrocknet, in Benzol gelöst und so lange mit Petroläther versetzt, als sich noch schmierige, rötliche Substanzen ausscheiden; von diesen wird abfiltriert und dann reichlich mit Petroläther vermischt. Es scheiden sich mikroskopisch kleine Krystalle von gelber Farbe aus, die bei 168° schmelzen.

0.1580 g Subst.: 0.1737 g $BaSO_4$. — 0.1855 g Subst.: 15.8 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{17}H_{13}O_6N_3S_2$. Ber. S 15.27, N 10.02.

Gef. » 15.09, » 9.66.

In Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton löslich, in Petroläther unlöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelbrot.

Die Annahme, daß hier ein Diacetaminoderivat vorliegt, gewinnt dadurch eine Stütze, daß durch längeres Kochen von 1-Methyl-2-amino-4.5-phenyldithiol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ebenfalls ein Körper entsteht, der an der Aminogruppe zweifach acetyliert ist.

1-Methyl-2-diacetamino-4.5-phenyldithiodiacetat¹⁾

(Formel V).

2 g des salzsauren 1-Methyl-2-amino-4.5-phenyldithiols werden mit etwa 20 ccm Essigsäureanhydrid und etwa 2 g entwässertem Natriumacetat 6 Stunden

¹⁾ Hr. M. Jalon wird den Körper in seiner Dissertation ausführlich beschreiben.

lang gekocht. Das beim Eingießen in Eiswasser abgeschiedene braune Öl erstarrt beim Stehen über Nacht und krystallisiert aus Alkohol in hellbraunen Täfelchen vom Schmp 112°.

0.1617 g Sbst.: 0.2286 g BaSO₄.

C₁₅H₁₇O₄S₂. Ber. S 18.88. Gef. S 19.38.

Basel, Mai 1904, Universitätslaboratorium I.

341. C. Liebermann und R. Krauss: Über die indigo-ähnlichen Gruppen von blauen Farbstoffen aus Isatin.

(Eingegangen am 1. Mai 1907; vorgetragen in der Sitzung am 29. April von Hrn. C. Liebermann.)

C. Liebermann und G. Häse¹⁾ haben schon früher darauf hingewiesen, daß es vom Isatin außer der eigentlichen Indigoblaugruppe noch drei weitere Gruppen blauer indigoartiger Abkömmlinge gibt, welche in Baeyers Indophenin und in Viktor Meyers²⁾ und Ciamician und Silbers³⁾ Pyrrolblau und in Schottens Isatinblau⁴⁾ ihre einfachsten Vertreter haben. Für alle drei Gruppen fehlte aber bisher die Kenntnis der Konstitution; und selbst die Kenntnis der Zusammensetzung dieser Farbstoffe hat erst durch die neueren Arbeiten von Oster⁵⁾ in der Indopheningruppe und von Liebermann und Häse in der Pyrrolgruppe die vor allem notwendige Erweiterung erfahren. Wir haben uns seither bemüht, die Gruppe des Pyrrolblaus durch Herstellung geeigneter und namentlich möglichst reiner Substanzen besser auszugestalten, namentlich aber auch die Gruppe von Schottens Isatinblau in demselben Sinne weiter auszubauen. Beides ist uns, nicht ohne anfänglich recht große Schwierigkeiten, jetzt doch soweit gelungen, daß wir eine Zusammenfassung unserer bisherigen Ergebnisse und den Versuch einer Konstitutionsableitung für berechtigt halten.

Im allgemeinen sind unsere Versuche, brauchbare Varianten dieser Farbstoffe durch Modifikation im basylen Teil zu erzielen, gescheitert. Nur das Piperazin konnte, und zwar auch nur an einer einzelnen Stelle (siehe den experimentellen Teil), für das Piperidin gesetzt werden. Auch vom Isatin ließen sich, abgesehen von den eigentlichen Substitutionsprodukten, fast keine Abkömmlinge mit Ausnahme des Benzoylisatins verwenden. Um so brauchbarer erwiesen sich die Brom-, Chlor- und Nitroisatine. Durch ihre Benutzung konnte eine

1) Diese Berichte **38**, 2848 [1905]. 2) Diese Berichte **16**, 2974 [1883].

3) Diese Berichte **17**, 142 [1884].

4) Diese Berichte **24**, 1369, 2604 [1891].

5) Diese Berichte **37**, 3348 [1904].