

saigneschen Methode sowohl bei der Peroxydase, wie bei den aus verschiedenen Pilzen gewonnenen Oxydasen, vorausgesetzt, daß man für die Reaktion nicht zu wenig metallisches Kalium (nicht Natrium!) anwendet. Warum Tschirch und Stevens bei der Laccase ein negatives Resultat erhielten, ist mir nicht klar.

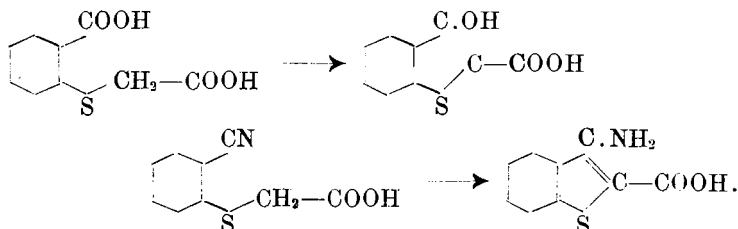
Genf. Privatlaboratorium.

### 43. A. Bezdrík, P. Friedländer und P. Koeniger: Über einige Derivate des Thionaphthens.

[Mitteilung aus d. Chem. Lab. d. K. K. technolog. Gewerbemus. in Wien.]

(Eingegangen am 16. Januar 1908.)

Vor kurzem beschrieb der eine von uns<sup>1)</sup> eine Anzahl von Verbindungen, die durch Wasserentziehung aus Phenylthioglykol-*o*-carbon-säure resp. aus *o*-Cyanphenylthioglykolsäure erhalten werden können und als Oxy- resp. Amino-thionaphthen resp. deren Carbonsäuren aufgefaßt wurden:

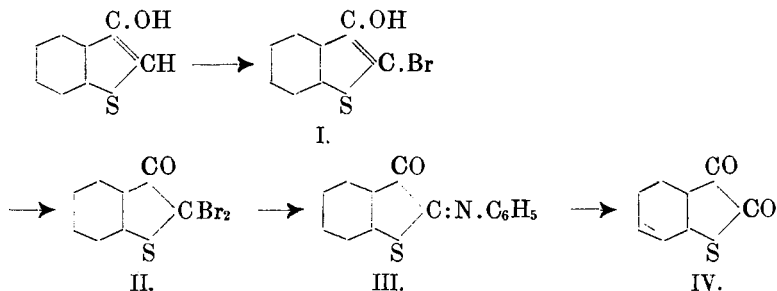


Mit dieser Auffassung harmonierte nicht nur die Bildungsweise dieser Verbindungen, sondern auch ihr ganzes Verhalten, das sowohl mit den entsprechenden Naphthalinderivaten wie mit den Verbindungen der Indoxylgruppe große Analogien aufwies. Indessen fehlte noch der strikte Nachweis für das Vorhandensein des Thionaphthenkomplexes; wir haben diese Lücke ausgefüllt und beschreiben nachstehend eine bequeme Darstellungsmethode für das bisher sehr schwer zugängliche Thionaphthen durch Reduktion des synthetischen Oxythionaphthens, dessen Konstitution hierdurch sichergestellt ist.

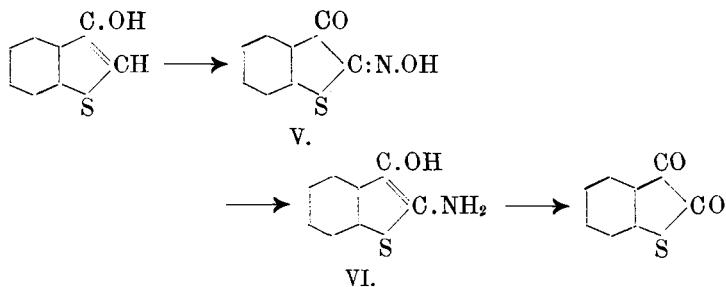
Wir haben ferner eine Reihe von Derivaten dieser Verbindung dargestellt, unter denen namentlich die Einwirkungsprodukte von Halogenen und von salpetriger Säure Beachtung verdienen. Die Substitution erfolgt hier, wie sich aus den Zersetzungen ergibt, im Thionaphthenkern. Beim Behandeln mit Brom liefert das Oxythionaphthen

<sup>1)</sup> Friedländer, diese Berichte **39**, 1060 [1906]; Ann. d. Chem. **351**, 390.

zuerst das farblose 2-Brom-3-oxy-thionaphthen (I), weiterhin das gelbe Dibromderivat, dem die Formel II eines 2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthens zukommt. In beiden Verbindungen (wie in den analogen Chlorderivaten) ist das Halogen sehr locker gebunden. Das Monobromderivat verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff, das Dibromid beim Erhitzen freies Brom; beide gehen dabei in den bereits beschriebenen *Bis*-Thionaphthenindigo (Thioindigo) über. Dementsprechend läßt sich das Halogen auch sehr leicht gegen andere Atomgruppen austauschen; so in dem Dibromid gegen Hydroxyl resp. Sauerstoff oder auch gegen Aminreste usw. Bei der Einwirkung von Anilin, das auf die Monobromverbindung Bromwasserstoff entziehend wirkt, entsteht aus dem Dibromid das entsprechende Anilid III, das bei der Hydrolyse mit Säuren Anilin abspaltet und in die Verbindung IV übergeht, die sich auch aus verschiedenen anderen Oxythionaphthenderivaten erhalten läßt.

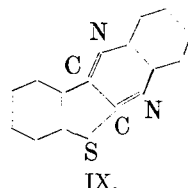
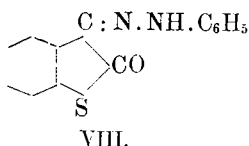
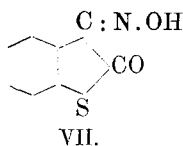


So entsteht sie, wenn man Oxythionaphthen durch salpetrige Säure in das dem  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol entsprechende (Iso)Nitroso-derivat V überführt, letzteres reduziert und das entstehende 2-Amino-3-oxy-thionaphthen VI mit Oxydationsmitteln behandelt:



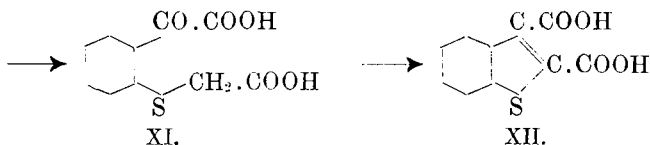
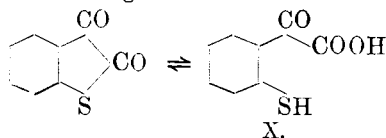
Ferner bildet sie sich bei der Einwirkung von Bleiacetat und einigen anderen Metallsalzen auf Dibromoxythionaphthen, sowie durch Hydrolyse von Nitrosooxythionaphthen mit verdünnten Mineralsäuren. Man kann sie ihrer Konstitution zufolge als 2.3-Diketodihydrothionaphthen oder kürzer als 2.3-Thionaphthenchinon bezeichnen und mit dem

$\beta$ -Naphthochinon in Parallele stellen. Wie dieses reagiert sie mit der Carbonylgruppe 3 mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin unter Bildung von Verbindungen, die mit denen aus Oxythionaphthen und salpetriger Säure resp. Diazobenzol erhaltlichen stellungsisomer sind (VII und VIII), ferner als  $\alpha$ -Diketon mit *o*-Diaminen unter Bildung von Chinazolinderivaten (IX).

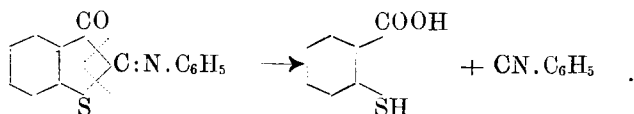


In die Augen fallender sind die Analogien, welche das Thionaphthenchinon mit dem Isatin aufweist, von dem es sich konstitutiv durch Ersatz der Imido- (resp. Stickstoff-)Gruppe durch Schwefel unterscheidet. Die Farbe des Thionaphthenderivats ist zum Unterschied vom Isatin etwas gelber, auch ist es mit Wasserdämpfen flüchtig und läßt sich sogar fast ohne Zersetzung destillieren, aber die charakteristischen Farbenreaktionen mit Thiophen (Indopheninreaktion) und Piperidin sind fast identisch; von Alkalien wird es in der gleichen Weise aufgespalten wie Isatin, und die entstehende Phenylmercaptan-glyoxalsäure X verhält sich ganz analog der *o*-Aminophenylglyoxalsäure (Isatinsäure) und geht in freiem Zustand sehr leicht wieder in ihr Anhydrid zurück.

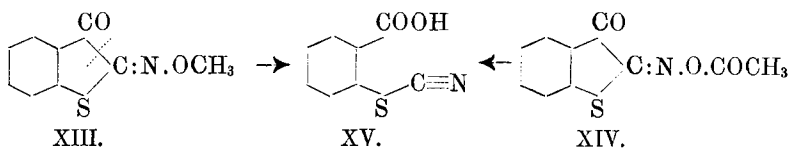
Daß die Einwirkung von Alkalien in der Tat in dieser Weise zu erklären ist, geht mit Sicherheit aus dem Verhalten der alkalischen Thionaphthenchinonlösung gegen Chloressigsäure hervor, welche hier mit der SH-Gruppe reagiert. Es entsteht zunächst ein Phenylglyoxalsäurederivat XI, das beim Erwärmen mit Natronlauge Wasser verliert und in ein Thionaphthenderivat übergeht, das als die Phthalsäure der Thionaphthenreihe, als 2.3-Thionaphthen-dicarbon-säure XII aufgefaßt werden muß.



Auffallender als das Verhalten des Thionaphthenchinons gegen Alkalien sind verschiedene, gleichfalls durch Alkalien bewirkte Spaltungsreaktionen bei einigen anderen 3-Oxythionaphthenderivaten, da sie in ganz anderem Sinne verlaufen. Bei der Einwirkung von Natronlauge auf das Thionaphthenchinon-anilid (III), macht sich der intensive Geruch des Phenylcarbylamins bemerkbar, gleichzeitig entsteht Thiosalicylsäure. Die Zersetzung:

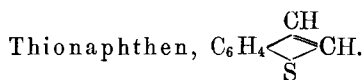


verläuft jedoch nicht sehr glatt. Fast quantitativ dagegen erfolgt die Aufspaltung des Thionaphthenringes zwischen C<sup>2</sup> und C<sup>3</sup> bei den leicht erhältlichen Methyl- oder Acetylderivaten des Nitrosooxythionaphthens (XIII, XIV). Von verdünnter Natronlauge resp. Sodaaflösung werden die intensiv gelb gefärbten Verbindungen schon bei gelindem Erwärmen aufgenommen und aus der fast farblosen Lösung scheidet sich mit Säuren *o*-Rhodanbenzoesäure ab. Die überraschend leicht eintretende Umsetzung läßt sich in folgender Weise formulieren:



Die zunächst entstehende Rhodanbenzoesäure wird je nach den Versuchsbedingungen event. weiter zu Thiosalicylsäure zersetzt.

Dies Verhalten veranlaßte das Studium der Spaltungsreaktionen bei einigen anderen, analog konstituierten Verbindungen (der Naphthalinreihe usw.), über welche später berichtet werden soll.



Die einzige, bis jetzt bekannte Methode zur Darstellung dieser Verbindung, die wir als die Muttersubstanz der nachstehend beschriebenen Körper auffassen, ist zur Gewinnung auch nur einigermaßen größerer Quantitäten wenig geeignet. G. Komppa<sup>1)</sup>, sowie L. Gattermann und A. Lockhardt<sup>2)</sup> erhielten kleine Mengen desselben

<sup>1)</sup> Chem. Zentralblatt 1897, II, 270; diese Berichte 26, 2968 [1893].

<sup>2)</sup> Ibid. 26, 2808.

aus *o*-Aminochlorstyrol durch Überführung an das entsprechende Mercaptan und Abspaltung von Salzsäure. Seit durch die technische Darstellung des »Thioindigorots« dieses Analogon des Indigoblaus leicht zugänglich geworden ist, lag es nahe, die Darstellung des dem Indol entsprechenden Thionaphthens durch trockne Destillation des Thioindigorots mit Zinkstaub zu versuchen. In der Tat resultieren hierbei, wenn auch nicht in sehr großer Menge, nach den Beobachtungen von H. Klaber ölige Destillate, welche den charakteristischen naphthalinähnlichen Geruch des Thionaphthens in ausgesprochenem Maß besitzen. Sie erwiesen sich jedoch als ein kompliziertes Gemenge mit Wasserdampf verschieden leicht flüchtiger Substanzen, und eine Trennung in einzelne charakterisierte Verbindungen gelang nicht.

Die aus den leicht flüchtigen Anteilen mit Pikrinsäure erhältlichen, in gelben Nadeln krystallisierenden Pikrate zeigten stets, auch nach wiederholtem Umkrystallisieren, unscharfe Schmelzpunkte, die unterhalb des der Thionaphthen-Pikrinsäureverbindung lagen, und die daraus durch Alkalien frei gemachten Öle konnten weder zum Erstarren gebracht werden, noch gaben sie beim Schütteln mit Bromwasser die feste, für Thionaphthen sehr charakteristische Dibromverbindung. Dieselben negativen Resultate wurden bei der Zinkstaubdestillation des dem Indoxyl entsprechenden Oxythionaphthens erhalten, und gegen wäßrige alkalische Reduktionsmittel<sup>1)</sup> erwies sich letzteres als widerstandsfähig.

Dagegen gelingt die Reduktion überraschend leicht und glatt, wenn man auf die Oxy- und Aminoderivate des Thionaphthens (3-Oxythionaphthen, Thionaphthenchinon, 2-Amino-3-oxythionaphthen usw.) saure Reduktionsmittel, namentlich Zinkstaub und Säuren, zur Einwirkung bringt. Man verfährt zweckmäßig in folgender Weise:

Oxythionaphthen oder das Natriumsalz der Oxythionaphthencarbonsäure werden in 10—15 Teilen Eisessig gelöst und mit einem Überschuß von Zinkstaub ca. 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Reduktion kann durch Zugabe kleiner Mengen Salzsäure beschleunigt werden. Man übersättigt hierauf mit konzentrierter Natronlauge und destilliert mit Wasserdampf. Etwa unangegriffenes Oxythionaphthen bleibt in der alkalischen Lösung, während Thionaphthen mit den Wasserdämpfen außerordentlich leicht übergeht und beim Abkühlen zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrt. Durch Aufstreichen auf gekühlte Tonplatten erhält man die Verbindung sofort in chemisch reinem Zustand.

<sup>1)</sup> Vergl. die Indoldarstellung aus Indoxyl mit Zinkstaub und Natronlauge usw. nach D. Vorländer und O. Apelt, diese Berichte **37**, 1134 [1904].

Die Beobachtungen, die Gattermann und Lockart, sowie Komppa an den kleinen, ihnen zur Verfügung stehenden Mengen anstellten, können wir durchaus bestätigen. Überdies war Hr. Komppa so liebenswürdig, uns zu direktem Vergleich kleine Proben seiner Präparate zukommen zu lassen, wofür wir ihm auch hier bestens danken.

Wir fanden den Schmelzpunkt bei  $32^{\circ}$ , den Siedepunkt bei  $221-222^{\circ}$  ( $4^{\circ}$  höher als den des Naphthalins). Der Geruch des Thionaphthens ähnelt außerordentlich dem des Naphthalins und entspricht vielleicht am meisten dem der unreineren Handelsprodukte. Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln wird Thionaphthen außerordentlich leicht aufgenommen. Konzentrierte oder schwach rauchende Schwefelsäure löst mit kirschroter Farbe, die beim Erwärmen unter Bildung einer wasserlöslichen Sulfosäure fast vollständig verschwindet. Im Gegensatz zu Thiophen ist die Reaktion mit Isatin in konzentrierter Schwefelsäure, wie schon Komppa bemerkt, für Thionaphthen wenig charakteristisch.

Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung:

0.2043 g Sbst.: 0.5349 g  $\text{CO}_2$ , 0.0826 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$ . Ber. C 71.65, H 4.47.

Gef. » 71.40, » 4.49.

Wie das Thiophen gibt auch das Thionaphthen eine (oder vermutlich mehrere) Verbindungen mit Quecksilberacetat. Beim Erwärmen damit in essigsaurer oder alkoholischer Lösung scheiden sich (event. nach Zusatz von etwas Wasser) sehr schwer lösliche, flimmernde Blättchen aus, denen nach einer Quecksilberbestimmung die Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_5\text{S} \cdot \text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  zuzukommen scheint.

0.1996 g Sbst.: 0.1016 g Hg.

Ber. Hg 51.02. Gef. Hg 50.91.

Es wurde versucht, mit Hilfe dieser Verbindung, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, die Frage zu entscheiden, ob Thionaphthen im Steinkohlenteer vorhanden ist. Nachdem wir festgestellt hatten, daß sich aus einer Mischung von 20 g Naphthalin und 1 g Thionaphthen letzteres fast quantitativ wiedergewinnen läßt, behandelten wir Handelsnaphthaline verschiedenen Reinheitsgrades, für die wir der Teerdestillation Heilpern & Haas, sowie den Rütgers-Werken in Angern zu Dank verpflichtet sind, in Mengen von 50 und 100 g längere Zeit mit Quecksilberacetat in heißer alkoholischer oder essigsaurer Lösung. Derselben Behandlung wurde auch eine nahezu naphthalinfreie Teerfraktion unterworfen, aus der vorher Phenole und Basen entfernt waren. Wir verdanken dieselbe dem liebenswürdigen Entgegenkommen des Dir. Dr. Russig. In allen Fällen konnte die Bildung kleiner Mengen schwer löslicher Quecksilberverbindungen konstatiert werden, aus denen auch durch Zersetzung mit Salzsäure mit

Wasserdampf flüchtige Produkte resultierten. Thionaphthen in ihnen nachzuweisen, gelang aber weder durch die Bildung der charakteristischen Dibromverbindung beim Schütteln mit Bromwasser, noch durch Überführung in Pikrate, die auch beim Umkrystallisieren keine scharfen Schmelzpunkte zeigten. Thionaphthen scheint in Steinkohlenteer, wenn überhaupt, nur in sehr kleiner Menge vorzukommen.

### 2-Brom-3-oxy-thionaphthen (Formel I, S. 228).

Die Verbindung scheidet sich in fast farblosen Nadelchen aus, wenn man eine Lösung von Oxythionaphthen in der 5-fachen Menge Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur mit der berechneten Menge Brom versetzt. Man erhält sie durch Verdunsten einer Lösung in leicht siedendem Ligroin in farblosen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt ca. 88°, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser unlöslich sind. Schon bei gewöhnlicher Temperatur färben sie sich schnell rot und gehen unter Entwicklung von Bromwasserstoff in Thioindigo über, weshalb von einer Analyse abgesehen wurde. Schneller erfolgt die Indigobildung in der Wärme, momentan bei Einwirkung säurebindender Reagenzien (Acetat usw.). Ebenso verhält sich das analoge Chlor-oxy-thionaphthen, das wir beim Chlorieren von Oxythionaphthen in Eisessig als schwierig erstarrendes Öl erhielten und nicht nachher untersucht haben.

Wesentlich beständiger ist das Einwirkungsprodukt von 2 Mol. Brom auf Oxythionaphthen, welches, wie sich aus seinen Umsetzungen ergibt, 2 Bromatome im Thiophenring enthält und daher als

### 2-Dibrom-3-keto-dihydrothionaphthen (Formel II, S. 228)

bezeichnet werden kann, womit auch die vom Monobromderivat abweichende gelbe Färbung übereinstimmt. Die Verbindung entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man Oxythionaphthen in der 10-fachen Menge Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (unter Wasserkühlung) mit der berechneten Menge Brom versetzt. Man filtriert nach dem Abkühlen die braune Krystallmasse, wäscht aus und krystallisiert aus Benzol event. unter Zusatz von Ligroin. Die Bromierung des Oxythionaphthens kann mit dem gleichen Erfolg auch in anderen, gegen Brom beständigen Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff) vorgenommen werden. Bräunlichgelbe, schön ausgebildete, dicke, tafelförmige Prismen vom Schmp. 132°, unlöslich in Wasser, schwer in Ligroin, ziemlich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1593 g Sbst.: 0.194 g AgBr.

$C_8H_4Br_2SO$ . Ber. Br 51.95. Gef. Br 51.82.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur entwickelt sich freies Brom, und die geschmolzene Verbindung erstarrt zu einer Krystallmasse von Thioindigo.

Thionaphthenchinon-anilid (Formel III, S. 228).

Die Umsetzung zwischen dem Dibromid und primären, aromatischen Basen verläuft unter starker Wärmeentwicklung, beim Eintragen in Anilin unter Zischen. Man arbeitet deshalb zweckmäßig mit einem Verdünnungsmittel. 50 g Dibromid werden unter Umschütteln in eine Lösung von 50 g Anilin (3 Mol., zur Bindung der entstehenden Bromwasserstoffsäure, die auch durch zugesetztes Acetat neutralisiert werden kann) in 500 ccm Alkohol eingetragen, wobei unter Erwärmung (auf 50°) vollständige Lösung eintritt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei rotbrauner Krystalle, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden, Ausbeute 36 g. Zur völligen Reinigung krystallisiert man nochmals aus Alkohol. Gelbrote, glänzende Blättchen vom Schmp. 150—151°, ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

0.1835 g Sbst.: 0.4723 g CO<sub>2</sub>, 0.058 g H<sub>2</sub>O. — 0.2000 g Sbst.: 10.4 ccm N (25°, 755.5 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>NSO. Ber. C 70.29, H 3.76, N 5.86.

Gef. » 70.08, » 3.51, » 5.77.

Bei Einwirkung von *p*-Toluidin auf das Dibromid wurde in analoger Weise ein Thionaphthenchinon-*p*-toluidid erhalten, das aus Alkohol in langen, feinen, braunroten Nadeln vom Schmp. 159° krystallisiert.

Beide Aldehylide besitzen schwach basische Eigenschaften und werden von starken Mineralsäuren in der Kälte ohne Veränderung mit dunkelrotbrauner Farbe aufgenommen. Schon bei gelindem Erwärmen tritt eine glatte Spaltung ein unter Aufhellen der Lösung und unter Abscheidung von

Thionaphthenchinon (Formel IV, S. 228).

Zur Darstellung der Verbindung gingen wir von rohem Dibromid (50 g) aus, führten es wie vorstehend beschrieben in das Anilid über und trugen dasselbe ohne weitere Reinigung noch feucht in 250 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:1 Vol.) ein. Nach vollständiger Lösung in der Kälte erwärmt man auf 60°, bis die Nuance der Flüssigkeit von rotbraun in hell bräunlichgelb umschlägt, saugt den krystallinischen Niederschlag nach dem Zusatz von etwas Eis ab und löst ihn nach dem Auswaschen in 300 ccm heißem Wasser unter Zugabe von etwas Natronlauge. Die filtrierte Lösung wird in der Kälte mit Essig-



säure schwach angesäuert, eventuell nochmals filtriert und schließlich das Thionaphthenchinon durch Salzsäure in völlig reinem Zustande in Form gelber Nadeln zur Abscheidung gebracht und aus 100—150 ccm Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 19 g.

Statt auf dem Umwege über das Anilid läßt sich das Chinon aus dem Dibromid auch in der Weise darstellen, daß man letzteres z. B. in Eisessig löst und mit einer essigsäuren Lösung der berechneten Menge Bleizucker erwärmt. Bleibromid scheidet sich quantitativ ab, und das entstandene Chinon kann aus der essigsäuren Lösung durch Ausfällen, Umlösen mit Natronlauge usw. wie vorstehend beschrieben gereinigt und isoliert werden.

Darstellung aus 2-Nitroso-oxy-thionaphthen. Die Verbindung wird in feiner Verteilung (wie man sie direkt aus Oxythionaphthencarbonsäure erhält, siehe unten) in der 20—30-fachen Menge heißer verdünnter Salzsäure (1:1) suspendiert und bis zur vollständigen Lösung und Entfärbung unter allmählicher Zugabe von Eisenfeile erhitzt. Aus dem farblosen Filtrat scheidet sich nach dem Erhitzen mit überschüssiger Eisenchloridlösung beim Erkalten das Chinon in krystallisiertem Zustand ab und wird wie oben weiter behandelt.

Die reine Verbindung bildet, aus Alkohol krystallisiert, schön ausgebildete, kompakte Prismen, die leicht mehrere Millimeter im Durchmesser erreichen und eine intensiv gelbe Farbe zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 121°; in kleinen Mengen destilliert sie fast ohne Zersetzung bei ca. 247°. Sie ist mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig und erteilt denselben einen charakteristischen süßlichen Geruch.

0.183 g Subst.: 0.3970 g CO<sub>2</sub>, 0.0411 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>1</sub>SO<sub>2</sub>. Ber. C 58.54, H 2.44.

Gef. » 59.16, » 2.61.

In Wasser ist das Chinon in der Hitze reichlich löslich und krystallisiert daraus in der Kälte zum größten Teil in feinen, gelben Nadeln wieder aus. Es ist schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol. Wenig löslich in Sodalösung, wird es von verdünnter Natronlauge in der Wärme leicht aufgenommen. Die intensiv orangegelbe Lösung wird beim Ansäuern mit Essigsäure in der Kälte fast farblos. Beim Stehen krystallisiert das Chinon allmählich wieder aus; schneller erfolgt die Abscheidung beim Ansäuern mit Mineralsäuren.

Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Veränderung mit orangegelber Farbe. Schüttelt man die Lösung mit thiophenhaltigem Benzol, so färbt sie sich intensiv blau, und auf Zusatz von Wasser fallen blaue Flocken aus. Die Reaktion ist ebenso empfindlich wie die

Isatin-Indopheninreaktion und von dieser in der Nuance kaum zu unterscheiden.

Reduktionsmittel wirken sehr leicht ein. Die essigsäure Lösung wird schon in der Kälte durch Zinkstaub entfärbt unter Bildung einer in weichen, weißen Nadelchen krystallisierenden Verbindung, die in Wasser leichter löslich ist und sich an der Luft wieder gelb färbt. Vermutlich liegt in ihr das noch nicht näher untersuchte 2,3-Dioxythionaphthen vor. Bei energischer Einwirkung in der Wärme oder nach Zusatz von verdünnter Mineralsäure tritt der Geruch nach Thionaphthen auf, das bei etwas längerem Kochen in fast quantitativer Ausbeute erhalten wurde.

Thionaphthenchinon-3-oxim (3-Nitroso-2-oxythionaphthen), Formel VII, S. 229).

3 g Thionaphthenchinon werden in der 10-fachen Menge Alkohol mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure kurze Zeit erwärmt und das quantitativ gebildete Oxim durch Zusatz von Wasser zur Abscheidung gebracht. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 186°, die sich schwer in Wasser, leichter in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Äther lösen.

0.2000 g Sbst.: 14.2 ccm N (25°, 750 mm).

$C_8H_5NSO_2$ . Ber. N 7.82. Gef. N 7.81.

Bei der Reduktion entsteht eine nicht näher untersuchte Aminoxyverbindung, die sich an der Luft rot färbt. Es sei hier bemerkt, daß weder dieses noch das isomere zweite Oxim (siehe unten) im Gegensatz zu den analogen 1- und 2-Naphthochinonoximen (*o*-Nitrosonaphtholen) auf Beizen färben.

Ebenso leicht wie Hydroxylamin reagiert auch Phenylhydrazin mit Thionaphthenchinon. Versetzt man eine Lösung von 3 g desselben in 25 ccm Eisessig mit einer Phenylhydrazinlösung (2 g in 10 ccm), so erwärmt sich die Flüssigkeit und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei orangeroter Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Das glatt entstandene Hydrazon (Formel VIII, S. 229) schmilzt bei 165—166°, ist fast unlöslich in Äther, verdünnten Säuren und Alkalien, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

0.2000 g Sbst.: 20 ccm N (25°, 753 mm).

$C_{14}H_{10}N_2SO$ . Ber. N 10.02. Gef. N 11.05.

Von der isomeren, durch Kombination von Benzoldiazoniumchlorid mit Oxythionaphthen erhältlichen Verbindung ist es u. a. auch durch die bei der Reduktion auftretenden Farbenerscheinungen unterschieden,

die auf die Bildung resp. Oxydation von 3-Amino-2-oxythionaphthen zurückzuführen sind.

Chinoxalinderivat (Formel IX, S. 229).

Äquivalente Mengen Thionaphthenchinon und *o*-Phenylendiamin werden in 10 Teilen Essigsäure gelöst und mit etwas konzentrierter Salzsäure erwärmt. Die Kondensation geht quantitativ vor sich, und das Chinoxalinderivat scheidet sich in feinen, farblosen Nadelchen fast vollständig aus. Zur völligen Reinigung wird einmal aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 166—167°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

0.2000 g Sbst.: 21 ccm N (26°, 753 mm).

$C_{14}H_8N_2S$ . Ber. N 11.71. Gef. N 11.64.

Thionaphthen-2,3-dicarbonensäure, (Formel XII, S. 229).

Die Umsetzung zwischen Thionaphthenchinon in alkalischer Lösung, d. h. den Salzen der Phenylmercaptan-*o*-glyoxalsäure und Chloressigsäure, erfolgt in allen Fällen leicht und quantitativ, aber je nach den Versuchsbedingungen mit verschiedenem Endresultat.

Versetzt man eine heiße Lösung des Chinons in 10-proz. Soda-lösung mit der äquivalenten Menge einer sodaalkalischen Lösung von Chloressigsäure, so tritt schnell Aufhellung der Flüssigkeit ein. Beim Ansäuern in der Kälte fällt zunächst ein ziemlich schwer lösliches (ätherunlösliches), schwach gelb gefärbtes Natriumsalz der gebildeten Phenylthioglykol-*o*-glyoxalsäure (Formel XI, S. 229) aus, das erst durch einen großen Überschuß starker Schwefelsäure (1:1) in die freie Säure übergeführt wird.

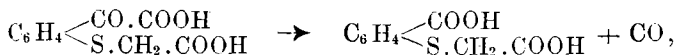
Diese wird zweckmäßig mit Äther aufgenommen, nach dem Verdampfen desselben zweimal aus wenig Wasser umkrystallisiert und auf Ton im Vakuum getrocknet. Hellgelbe Krystalle, die bei 168—169° unter Aufschäumen schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Chloroform, kaum in Benzol und Ligroin lösen.

0.263 g Sbst.: 0.501 g  $CO_2$ , 0.071 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_8SO_5$ . Ber. C 50.00, H 2.83.

Gef. » 50.43, » 2.99.

Die Säure zeigt die typischen Eigenschaften einer  $\alpha$ -Ketosäure; sie gibt mit Phenylhydrazin ein gelb gefärbtes Hydrazon und zersetzt sich beim Erwärmen mit konzentrierter oder mäßig verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlenoxyd. Sie geht dabei glatt in Phenylthioglykol-*o*-carbonsäure über:



die durch ihren Schmelzpunkt und ihre Überführbarkeit in Oxythionaphthencarbonsäure als solche charakterisiert wurde.

Eine andere Umwandlung erfährt die Säure beim Erhitzen mit starken Alkalien. Kocht man sie kurze Zeit mit starker Natronlauge so erstarrt die Lösung plötzlich zu einem Brei haarfeiner, weißer Nadelchen, die sich leicht in reinem Wasser lösen; auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich eine neue, schwer lösliche Säure aus, die durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser in farblosen, kleinen Nadeln erhalten wird. Sie schmilzt bei 249—251° und ist in Alkohol leicht, in Äther, Chloroform und heißem Wasser schwer, in Benzol und Ligroin sehr schwer löslich.

0.1495 g Sbst.: 0.298 g CO<sub>2</sub>, 0.033 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. C 54.05, H 2.70.

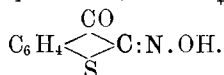
Gef. » 54.36, » 2.49.

0.215 g verbrauchten zur Neutralisation 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Ber. für 2 Mol. NaOH 19.4.

Die Säure besitzt daher die Zusammensetzung und die Acidität einer Thionaphthendicarbonsäure, womit auch ihre Eigenschaften übereinstimmen. Beim Erhitzen mit Natronkalk tritt der Geruch nach Thionaphthen auf, und beim Zusammenschmelzen mit Dimethyl-*m*-aminophenol liefert sie analog der Phthalsäure einen rhodaminartigen Farbstoff.

2-Nitroso-3-oxy-thionaphthen (Thionaphthenchinon-2-oxim),



Zur Darstellung der Verbindung löst man Oxythionaphthen in verdünnter Natronlauge oder einfacher oxythionaphthencarbonsaures Natrium in Wasser, setzt die berechnete Menge Natriumnitrit zu und gießt sie in kalte, verdünnte Salzsäure. Die quantitativ entstehende Nitroverbindung scheidet sich als eigelber voluminöser Niederschlag ab und wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol sofort rein erhalten. Kompakte, gut ausgebildete, nadelförmige Krystalle von gelbroter bis braunroter Farbe, sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Pyridin, ziemlich leicht in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroin.

0.1757 g Sbst.: 11.5 ccm N (21°, 754 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>S. Ber. N 7.82. Gef. N 7.39.

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei ca. 172°. Von Alkalien und kohlen-sauren Alkalien wird sie ohne Zersetzung mit gelbroter Farbe gelöst. Starke Natronlauge scheidet aus der Lösung

ein gut krystallisierendes, orangegelbes Natriumsalz ab, aus welchem durch Einwirkung von Dimethylsulfat der entsprechende Methyläther (Formel XIII, S. 230) erhalten werden kann. Infolge der Alkaliempfindlichkeit dieser Verbindung ist es notwendig, die Methylierung, bei Abwesenheit von Natronlauge, in sodaalkalischer Lösung vorzunehmen. Schüttelt man eine Lösung von Nitrosooxythionaphthen in Soda mit etwas Dimethylsulfat zweckmäßig bei ca. 50°, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein sodaunlöslicher krystallinischer Niederschlag aus, der aus heißem Alkohol + Tierkohle in glänzenden, rötlichgelben, derben Nadeln krystallisiert. Aus Wasser, in dem der Methyläther in der Hitze etwas löslich ist, erhält man ihn in feinen, hellgelben Nadelchen. Schmp. 125°.

0.1501 g Sbst.: 0.3088 CO<sub>2</sub>, 0.0526 H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NSO<sub>2</sub>. Ber. C 55.96, H 3.62.

Gef. » 56.10, » 3.90.

Acetylverbindung (Formel XIV., S. 230). Man erhält dieselbe sowohl beim Schütteln einer sodaalkalischen Lösung von Nitrosooxythionaphthen mit etwas Essigsäureanhydrid als voluminösen, sodaunlöslichen, gelben Niederschlag, wie auch beim Erwärmen der trocknen Nitrosoverbindung mit Essigsäureanhydrid. Zur Reinigung wird sie zweckmäßig aus heißem Xylol umkrystallisiert, aus dem sie sich in gelben Nadeln vom Schmp. 174° abscheidet. Von dem Nitrosooxythionaphthen ist sie durch ihre hellere Färbung, Unlöslichkeit in kalten, verdünnten Alkalien und Schwerlöslichkeit in Alkohol unterschieden.

0.4378 g Sbst.: 25.5 ccm N (18°, 747 mm.)

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NSO<sub>3</sub>. Ber. N 6.34. Gef. 6.61.

Das Sulfobenzolderivat, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array}$ :N.O.SO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, scheidet sich

als brauner Niederschlag aus, wenn man Nitrosooxythionaphthen mit Benzolsulfochlorid in der ca. 6-fachen Menge Pyridin gelinde erwärmt. Es wurde nach dem Absaugen und Auswaschen aus siedendem Xylol umkrystallisiert. Gelbe Nadelchen vom Schmp. 231°, schwer löslich in Benzol, Alkohol, Äther, etwas leichter in Xylol und Eisessig. Unlöslich in verdünnter Natronlauge in der Kälte.

2-Amino-3-oxy-thionaphthen (Formel VI, S. 228).

Bei der Einwirkung der verschiedenartigsten Reduktionsmittel auf Nitrosooxythionaphthen entsteht in der ersten Phase der Reaktion die entsprechende Aminoverbindung, die aber ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen je nach den Versuchsbedingungen in andere Substanzen umgewandelt wird.

Zinkstaub wirkt sowohl bei Gegenwart von Ammoniak wie von Natronlauge schnell entfärbend; bei längerem Kochen und in Berührung mit Luft ist in der sich gelbfärbenden Flüssigkeit Thionaphthenchinon durch seinen Geruch und die Flüchtigkeit mit Wasserdampf nachweisbar. Beim Reduzieren mit Zinkstaub und Eisessig tritt ebenfalls zunächst schnell Entfärbung ein, beim Schütteln färbt sich jedoch das Filtrat an der Luft schnell grün, dann intensiv blau, und auf Zusatz von Mineralsäure fällt ein roter, krystallinischer Niederschlag aus, der aus Alkohol in feinen, verfilzten, roten Nadeln krystallisiert, die sich durch alkalisch wirkende Salze (auch Acetat) wieder blau färben. Verschiedene Analysen gaben noch kein entscheidendes Resultat, doch scheint es wahrscheinlich, daß die Farbstoffbildung durch Vereinigung zweier Moleküle Aminooxythionaphthen unter Austritt von 1 Molekül Ammoniak vor sich geht. Die Farbenercheinungen sind analog denen, die schon vor längerer Zeit an den 2-Amino- $\alpha$ -naphthol beobachtet wurden.

Von einer Isolierung des freien Aminooxythionaphthens wurde unter diesen Umständen abgesehen. Dagegen gelang es, ein beständiges Acetyl-derivat desselben in festem, krystallisiertem Zustande zu erhalten.

Nitrosooxythionaphthen wurde in der 5-fachen Menge Eisessig gelöst, die gleiche Menge Essigsäureanhydrid zugesetzt und mit Zinkstaub bis zur Entfärbung behandelt. Die mit Wasser versetzte, filtrierte Lösung wurde mit Natronlauge neutralisiert und der entstehende Niederschlag mit Äther aufgenommen. Beim Verdampfen bleibt er als schwach gefärbte Krystallmasse zurück, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Farblose Nadelchen vom Schmp. 189.5°. Die Analysen gaben einen etwas zu hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt.

0.0998 g Sbst.: 0.2147 CO<sub>2</sub>, 0.0458 H<sub>2</sub>O. — 0.0956 g Sbst.: 6.0 ccm N (19°, 742 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NSO<sub>2</sub>. Ber. C 57.97, H 4.34, N 6.76.  
Gef. » 58.6, » 5.10, » 7.04.

#### Spaltungen des Thionaphthenringes.

Während sich das 2-Nitrosooxythionaphthen gegen Alkalien selbst in der Hitze als recht widerstandsfähig erweist, zeigten sein Acetyl- und Methylderivat ein sehr auffallendes Verhalten selbst gegen verdünnte resp. kohlen-saure Alkalien.

Der in kalter, verdünnter Natronlauge unlösliche Methyläther geht schon bei gelindem Erwärmen damit, namentlich in feiner Verteilung, leicht in Lösung, wobei die Entwicklung von Ammoniak zu

konstatieren ist. Mineralsäuren scheiden aus der fast farblosen Lösung einen weißen Niederschlag ab, der, aus Wasser umkrystallisiert, in feinen, weißen Nadeln erhalten wurde. Die Säure erwies sich als stickstofffrei, schmolz bei 166° und zeigte alle Reaktionen der Thio-salicylsäure (Verhalten gegen Eisenchlorid, Überführung in Dithio-salicylsäure und Phenylthioglykolcarbonsäure). Die glatte Bildung derselben ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das Chinnoxim zunächst zu *o*-Rhodanbenzoesäure aufgespalten wird, die dann durch Ätznatron eine weitere Zersetzung erfährt.

In der Tat läßt sich die Spaltung bei der Bildung von *o*-Rhodanbenzoesäure (Formel XV, S. 230) festhalten, wenn man statt verdünnter Natronlauge Sodalösung als Agens benutzt. Allerdings ist der Methyläther dagegen ziemlich unempfindlich, das Acetylderivat des Chinnoxims wird jedoch von warmer verdünnter Sodalösung leicht unter Entfärbung aufgenommen, und aus der fast farblosen Lösung fallen Säuren eine Verbindung, die zwar mit Thio-salicylsäure große Ähnlichkeit besitzt, jedoch stickstoffhaltig ist und bei der Analyse einen auf Rhodanbenzoesäure stimmenden Stickstoffgehalt zeigte.

0.3870 g Subst.: 26.2 ccm N (20°, 745 mm).

$C_8H_5NSO_2$ . Ber. 7.82. Gef. 7.59.

Der Schmelzpunkt lag bei 166°<sup>1)</sup>, und beim Methylieren mit Dimethylsulfat in sodaalkalischer Lösung entstand ein mit Wasserdampf flüchtiger Methylester, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 77° schmolz und beim Mischen mit Rhodanbenzoesäuremethylester keine, beim Mischen mit Thio-salicylsäuredimethylester, der hier event. hätte vorliegen können, dagegen eine Schmelzpunkterniedrigung von über 20° ergab.

Wurde dagegen die Acetylverbindung durch Kochen mit Natronlauge aufgespalten, so resultierte ebenso wie aus dem Methylester Thio-salicylsäure.

Abweichend von dem Verhalten gegen wäßrige Natronlauge ist die Reaktion bei der Einwirkung von alkoholischem Natron auf eine alkoholische Lösung von Thionaphthenchinon-oximmethyläther. Hierbei tritt nämlich momentan eine intensive Blaufärbung der Flüssigkeit ein, und es scheidet sich ein blauer Farbstoff aus, der nach einigem Stehen mißfarbig rot wird.

Das isomere Thionaphthenchinon-3-oxim geht beim Erwärmen mit Natronlauge ebenfalls unter fast völliger Entfärbung in Lösung; die

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt der *o*-Rhodanbenzoesäure ist in der früheren Mitteilung (Ann. d. Chem. **351**, 400) durch ein Versehen zu niedrig angegeben. Er liegt bei 166°.

Aufspaltung des Thionaphthenringes scheint jedoch hier ebenso wie beim Thionaphthenchinon zwischen Schwefel und Kohlenstoff 2 vor sich zu gehen; aus der angesäuerten Lösung scheidet sich (in der Kälte allmählig) wieder das unveränderte Oxim aus.

#### 44. S. Gabriel: Über einige synthetisch verwertbare Derivate der Aminosäuren.

[Aus dem Berliner Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 17. Januar 1908.)

In einer vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß sich die Phthalimidofettsäuren mit Leichtigkeit einerseits in die zugehörigen Säurechloride verwandeln und andererseits leicht bromieren lassen; so konnte z. B. aus Phthalylglycin das Phthalylglycylchlorid,  $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.Cl$  und aus  $\beta$ -Phthalylalanin das  $\beta$ -Phthalyl- $\alpha$ -bromalanin,  $C_8H_4O_2:N.CH_2.CHBr.CO_2H$ , gewonnen werden. Beide Produkte sind sehr reaktionsfähig. Ich gebe im Folgenden einen kurzen Bericht über einige Umsetzungen dieser Körperklassen.

##### I. Phthalyl-glycylchlorid, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.Cl$

destilliert, wie bereits angeführt, im Vakuum unzersetzt; dagegen bei gewöhnlichem Druck unter teilweisem Zerfall.

Bei dem Studium dieser Zersetzung zeigte es sich, daß reichliche Gasmengen entweichen, welche als Kohlenoxyd erkannt wurden; aus dem dunkeln Rückstand konnte, wenn nicht zu lange erhitzt worden war, Chlormethyl-phthalimid<sup>2)</sup>,  $C_8H_4O_2:N.CH_2.Cl$ , vom Schmp. 133—134° isoliert werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 2649 [1907]. Ebenda ist 70 mm von unten 167° statt 155° als Schmelzpunkt des Phenacyl-phthalimids zu setzen.

<sup>2)</sup> Zur bequemeren Darstellung dieser bereits von F. Sachs (diese Berichte **31**, 1232 [1898] beschriebenen Verbindung löst man 2 g Oxymethylphthalimid (2 g) in rauchender Salzsäure (20 ccm) unter gelindem Erwärmen (50°) auf, worauf sich der Chlorkörper,  $C_8H_4O_2:NCH_2Cl$ , sehr schnell als Kristallbrei ausscheidet.

Analog läßt sich mit rauchender Brom- resp. Jodwasserstoffsäure das Brommethyl-phthalimid vom Schmp. 149—150° und das noch unbekanntes Jodmethyl-phthalimid,  $C_8H_4O_2:N.CH_2.J$ , darstellen. Letzteres kristallisiert, nach dem Aufstreichen des Kristallbreis auf Ton, aus Essigester in gipsähnlichen Formen vom Schmp. 153°.

0.2084 g Sbst.: 0.1698 g AgJ.

$C_9H_6NO_2J$ . Ber. J 44.25. Gef. J 44.04.