

#### 448. Fritz Mayer: Derivate der Thiosalicylsäure und des Thioxanthons.

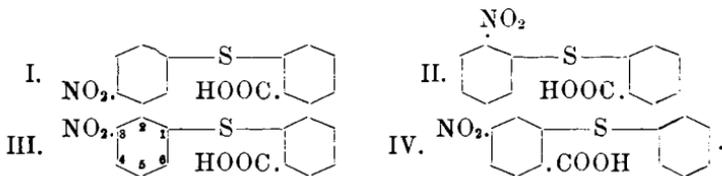
[Aus dem Chem. Laboratorium des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 26. Juli 1909.)

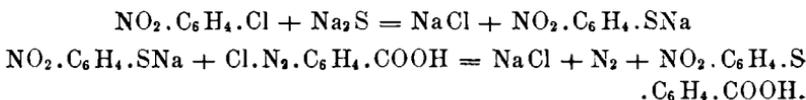
Im Anschluß an das Studium des Thioxanthons<sup>1)</sup> habe ich, wie schon dort angekündigt, eine Untersuchung seiner Derivate begonnen. Zu diesem Zwecke wurden aus verschiedenen Gründen zuerst die Nitrosubstitutionsprodukte des Thioxanthons gewählt.

Um zu Körpern zu gelangen, in welchen die Stellung des Substituenten möglichst eindeutig bestimmt ist, empfahl es sich, von substituierten Phenylthiosalicylsäuren (substituierten Diphenylsulfid-carbonsäuren),  $X.C_6H_4.S.C_6H_4.COOH$ , auszugehen und die Ringbildung durch Wasserabspaltung zu bewirken.

So habe ich zuerst die 4-Nitrodiphenyl-sulfid-2'-carbonsäure (I) aus dem mittels *p*-Chlornitrobenzol gewonnenen *p*-Nitrothiophenol und der *o*-Diazobenzoessäure dargestellt.

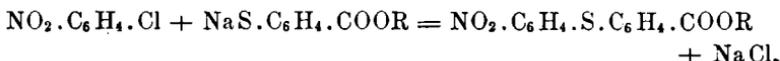


Der Verlauf der Umsetzung für die Bildung dieser Säure ist folgender:



Hier entsprach die Darstellung noch dem von Ziegler und Gräbe gewiesenen Weg.

Die 2-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure (II) konnte ich nicht aus *o*-Nitrothiophenol und *o*-Diazobenzoessäure in kristallisierbarem Zustande erhalten. Es mußte Thiosalicylsäuremethylester (die freie Säure reagiert nicht) unter Zusatz von Kupferpulver mit *o*-Chlornitrobenzol behandelt werden, eine überaus glatte und ergiebige Darstellungsweise:



<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 1132 [1909].

Bei der dritten möglichen strukturisomeren Säure, bei welcher die Nitrogruppe in variabler und die Carboxylgruppe in bestimmter Stellung an verschiedenen Benzolkernen haften, der 3-Nitro-diphenylsulfid-2'-carbonsäure (III), lagen die Verhältnisse schwieriger. Es konnte nämlich jetzt von der Reaktionsfähigkeit in *o*- oder *p*-Stellung nitrosubstituierter Chlorbenzole kein Nutzen gezogen werden. Die Umsetzung gelang, aber allerdings in sehr schlechter Ausbeute, als *m*-Jodnitrobenzol und Thiosalicylsäuremethylester unter Zusatz von Kupferpulver unter Druck erhitzt wurden.

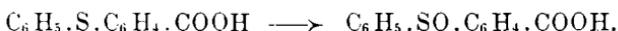
Aus später zu erörternden Gründen ist dann noch die 3-Nitro-diphenyl-sulfid-6-carbonsäure, wo also Nitro- und Carboxylgruppe am gleichen Benzolkerne haften, durch Kupplung von Thiophenol mit 1-Amido-3-nitro-benzol-6-carbonsäure gewonnen worden.

Schon Gräbe<sup>1)</sup> hatte nun aus der Phenylthiosalicylsäure durch Einwirkung von Salpetersäure die Diphenylsulfoncarbonsäure erhalten:

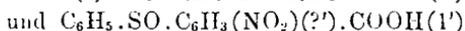


Ullmann<sup>2)</sup> gewann sie später auf anderem Wege.

Weedon und Daughty<sup>3)</sup> dagegen hatten mit Salpetersäure die Diphenylsulfoxydcarbonsäure aus Phenylthiosalicylsäure dargestellt:



Als Nebenprodukt erhielten sie außerdem eine nitrierte Säure, für deren Konstitution die Formelbilder



in Frage kamen.

Es ist nun bekannt, daß Sulfide mit Salpetersäure Sulfoxyde, mit Kaliumpermanganat Sulfone liefern. Manchmal ist die Oxydation auch abweichend verlaufen oder gar ganz infolge sterischer Hindernisse ausgeblieben<sup>4)</sup>. Nach meinen Beobachtungen gehen die untersuchten substituierten Phenylthiosalicylsäuren<sup>5)</sup> und ihre Ester bei der Oxydation in Eisessiglösung mit Chromsäure in die entsprechenden Sulfoxydcarbonsäuren über. Bei dieser Gelegenheit konnte die nitrierte

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **263**, 1.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 734 [1905].

<sup>3)</sup> Amer. Chem. Journ. **33**, 386—430.

<sup>4)</sup> Mauthner, diese Berichte **39**, 1346 [1906]; Blankema, Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 426.

<sup>5)</sup> Auch Thiosalicylsäuren, welche einen anderen Substituenten als die Nitrogruppe haben, verhalten sich so, worüber bei anderer Gelegenheit berichtet werden wird.

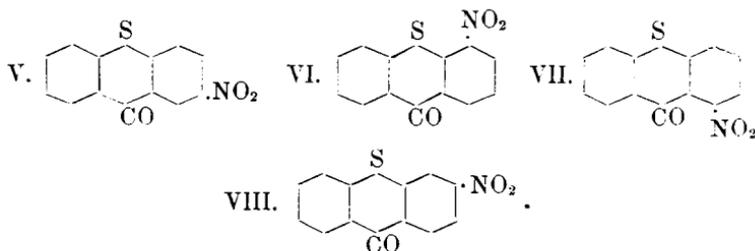
Säure, welche Weedon und Daugthy als Nebenprodukt erhalten hatten, mit der von mir erhaltenen 4-Nitrodiphenylsulfoxyd-2'-carbonsäure identifiziert werden.

Bei der Oxydation substituierter Phenylthiosalicylsäuren in anfänglich neutraler Lösung und Kaliumpermanganat wurden dagegen Sulfoncarbonsäuren erhalten.

Bei der 4-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure sind alle diese Umsetzungen zuerst und am eingehendsten unter Ausdehnung auf die Methyl- und Äthylester der Säuren studiert worden, weil sich anfänglich manche Unklarheit einstellte und viele Schwierigkeiten sich bei der Analyse ergaben.

Die Abspaltung von Wasser aus den nitrosubstituierten Säuren mittels Schwefelsäure zwecks Ringschluß zu Nitrothioxanthonen ist nicht gelungen. Die Reduktion der Nitrogruppe zur Amidogruppe behob sofort diese Unzugänglichkeit, führte aber dann zu Amidothioxanthonen. Die Nitrothioxanthane wurden deshalb über die Säurechloride der entsprechenden Sulfidcarbonsäuren gewonnen.

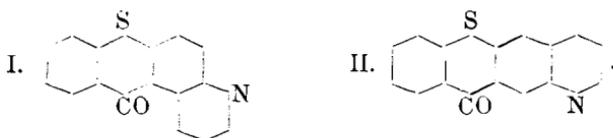
Die 4-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure (I) und die 2-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure (II) konnten beim Ringschluß nur die Nitrothioxanthane V bzw. VI liefern:



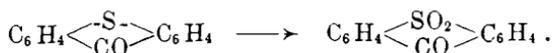
Aus der 3-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure konnte jedoch Nitrothioxanthon VII oder VIII entstehen, je nachdem die Carboxylgruppe in Haftstelle 2 oder 6 des anderen Benzolringes eingriff (vergl. Formel III). Ullmann<sup>1)</sup> hat es in einem ähnlichen Falle für wahrscheinlich erklärt, daß die Haftstelle 2 bevorzugt wird. Bewiesen habe ich es durch den Ringschluß der 3-Nitrodiphenylsulfid-6-carbonsäure, welche Nitrothioxanthon VIII liefern muß. Dies Nitrothioxanthon war nicht mit dem aus der 3-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure gebildeten identisch.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **355**, 332, 364.

Die Nitrothioxanthane<sup>1)</sup> sind prächtig krystallisierende Körper, welche, in Schwefelsäure gelöst, kaum fluorescieren. Die Amidothioxanthane dagegen zeigen starke, grüne Fluorescenz. Das 2-Amidothioxanthon, welches seiner Konstitution nach dem  $\beta$ -Amidoanthrachinon ähnlich ist, vermag weder in der Kalischmelze ein indanthrenartiges, noch beim Erhitzen mit Antimonpentachlorid in Nitrobenzollösung ein flavanthrenartiges Produkt zu liefern. Unterwirft man es der Skraup'schen Synthese, so erhält man ein Thioxanthonchinolin, für welches eine der beiden folgenden Formeln in Frage kommt:



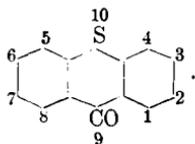
Die Wahrscheinlichkeit spricht für die Formel I, weil auch Gräbe<sup>2)</sup> dem Anthrachinonchinolin diese Konstitution zuschreibt. Die Nitrothioxanthane gehen bei der Oxydation mit Chromsäure in die Nitrobenzophenonsulfone über:



Die Bildung von Nitrobenzophenonsulfoxyden ist dabei nicht beobachtet worden. Möglich schien es aber, sie durch Ringschluß aus Nitrodiphenylsulfoxydcarbonsäuren zu erhalten. Merkwürdigerweise haben die beiden untersuchten Sulfoxydcarbonsäuren stets nur entsprechende Nitrothioxanthane geliefert, selbst dann, als an Stelle von Phosphorpentachlorid das milder wirkende Thionylchlorid verwandt wurde. Auch aus der Diphenylsulfoxydcarbonsäure konnte selbst beim Ringschluß mit konzentrierter Schwefelsäure nur Thioxanthon erhalten werden.

Die Untersuchung wird auch auf andere Derivate des Thioxanthons ausgedehnt werden, und ich bitte, mir dieses Gebiet auch fernerhin noch vorbehalten zu dürfen.

<sup>1)</sup> Die Nomenklatur der substituierten Thioxanthane ergibt sich durch Übertragung der Gräbeschen Zählweise für das Xanthon auf unsern Ring:



Die Ullmann'sche Zählweise substituirter Benzophenonsulfonderivate müßte man wohl aus Gründen der Einheitlichkeit damit in Einklang bringen, vergl. diese Berichte 38, 734 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 170 [1884].

## Experimenteller Teil.

1. Die 4-Nitro-diphenylsulfid-2'-carbonsäure und ihre Derivate (2-Nitro- und 2-Amido-thioxanthon und Thioxanthonchinolin).

*p*-Nitro-thiophenol,  $C_6H_4(SH)(NO_2)$ .

Die Darstellung dieses Körpers ist zwar schon von Willgerodt<sup>1)</sup> und Blanksma<sup>2)</sup> beschrieben. Zwecks Erzielung zufriedenstellender Ausbeuten wurde nachstehende Vorschrift ausgearbeitet.

31 g *p*-Nitro-chlor-benzol wurden in einem 2-l-Kolben mit Alkohol von 96% gerade überschichtet und ein Rückflußkühler aufgesetzt. Gleichzeitig wurden 48 g krystallisiertes Schwefelnatrium in etwa 50 ccm Wasser heiß gelöst und diese Lösung mit 30 ccm Alkohol vermischt. Diese Flüssigkeit wurde in drei Portionen durch den Rückflußkühler zu dem *p*-Nitro-chlor-benzol gegeben. Nach jeder Zugabe wurde einige Minuten kräftig umgeschüttelt; bald nach Hinzufügen der letzten Portion trat starke Erwärmung ein, die hellrote Flüssigkeit färbte sich dunkler, und das *p*-Nitro-chlor-benzol löste sich auf. Nach weiteren fünf Minuten wurde mit kaltem Wasser stark verdünnt; der ausfallende Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit wäßriger, schwefliger Säure gefällt und gerührt, bis der Niederschlag sich krystallinisch zu Boden setzte. Der am Boden sitzende Niederschlag, das *p*-Nitro-thiophenol, wurde nach dem Filtrieren mit 10-prozentiger Natronlauge und heißem Wasser gelöst, von dem unlöslichen beigemengten Dinitrodiphenyldisulfid getrennt und schnell abgekühlt. Die Lösung wurde wiederum mit schwefliger Säure gefällt und der Niederschlag zuerst oberflächlich auf Ton, dann im Vakuumexsiccator über Kali vollständig getrocknet. Aus 320 g *p*-Nitro-chlor-benzol wurden so besten Falles 75—80 g *p*-Nitro-thiophenol erhalten.

Der Methyl ester des *p*-Nitro-thiophenols ist schon von Blanksma beschrieben, aber er gibt den Schmelzpunkt mit 67° an, während ich an einem mittels Dimethylsulfat gewonnenen und aus Ligroin in gelben Blättchen krystallisierenden Produkte den Schmelzpunkt 71—72° fand. Deshalb wurde die Verbindung analysiert. Ihre Farbe ist heller als die der später beschriebenen Orthoverbindung.

I. 0.1422 g Sbst.: 0.2594 g CO<sub>2</sub>, 0.0559 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.0780 g Sbst.: 0.1446 g CO<sub>2</sub>, 0.0310 g H<sub>2</sub>O.

$C_7H_7NO_2S$ . Ber. C 49.70, H 4.14.  
Gef. » I. 49.79, II. 50.55, » 3.47, 4.41.

4-Nitro-diphenylsulfid-2'-carbonsäure,  
 $NO_2.C_6H_4.S.C_6H_4.COOH$ .

9.2 g Anthranilsäure wurden mit 16 ccm roher Salzsäure und 5.5 g Natriumnitrit und wenig Wasser diazotiert. Gleichzeitig wurden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 331 [1885].

<sup>2)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 20, 400.

10.4 g *p*-Nitro-thiophenol in einer Auflösung von 38 g Natron in 150 ccm Wasser zur Lösung gebracht. In diese fast zum Sieden erhitzte Flüssigkeit ließ man langsam unter beständigem Umschwenken die Diazolösung einlaufen, wobei sofort Kupplung unter gleichzeitiger Stickstoffabspaltung eintrat. Nach Beendigung der Reaktion erhitze man noch einige Zeit zum Sieden. Ein sofortiges Fällen der gebildeten neuen Säure erwies sich als unvorteilhaft.

Beim Erkalten schied sich nämlich das Natriumsalz der Säure ziemlich rein aus, gemengt mit etwas Dinitrodiphenyldisulfid. Es wurde über Asbest abgesaugt und mit heißem Wasser zur Lösung gebracht. Durch Filtration dieser Lösung des Natriumsalzes konnte man es leicht von beigemengten Verunreinigungen trennen. Sodann wurde die klare Lösung mit Salzsäure gefällt, wobei sich die neue Säure in sehr feinpulvrigem Zustande ausschied.

Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol schmilzt die Säure bei 229—231°, unter Erweichen bei 210°. Sie bildet gelbe, flache Prismen, ist in Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroin fast unlöslich und in Alkohol und Eisessig mäßig in der Hitze löslich. Die Lösung des Natriumsalzes ist dunkelrot gefärbt.

0.1296 g Sbst.: 0.2675 g CO<sub>2</sub>, 0.0397 g H<sub>2</sub>O. — 0.2240 g Sbst.: 10.71 ccm N (17°, 741 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>SN. Ber. C 56.72, H 3.27, N 5.09.  
Gef. » 56.30, » 3.40, » 5.10.

Der Methylester wurde mittels Methylalkohol und Schwefelsäure gewonnen und bildet gelbe, quadratische Krystalle, aus Methylalkohol umkrystallisiert. Er schmilzt bei 131½° unter vorherigem Erweichen.

0.1954 g Sbst.: 0.4160 g CO<sub>2</sub>, 0.0751 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 58.13, H 3.80.  
Gef. » 58.06, » 4.27.

Auf die gleiche Weise wurde der Äthylester gewonnen. Er scheidet sich beim Erkalten der äthylalkoholischen Lösung in feinen, gelben Nadeln ab und krystallisiert aus Ligroin in ebensolcher Form. Der Schmelzpunkt liegt bei 127°.

0.2058 g Sbst.: 0.4519 g CO<sub>2</sub>, 0.0853 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 59.48, H 4.29.  
Gef. » 59.89, » 4.61.

#### 4-Nitro-diphenylsulfoxyd-2'-carbonsäure, NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>H.

a) 3 g Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure wurden mit 40 ccm konzentrierter Salpetersäure und 65 ccm Wasser bis zur Lösung gekocht. Einige braungefärbte Flocken blieben in der Flüssigkeit ungelöst. Die heiß filtrierte Lösung ließ beim Erkalten Krystalle fallen, welche ge-

sammelt und aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 216—217° unter vorherigem Erweichen. Der Schmelzpunkt stimmt mit der Angabe von Weedon und Doughty<sup>1)</sup> überein, welche für eine der Analyse nach als Nitrodiphenylsulfoxycarbonsäure aufzufassende Säure den gleichen Schmelzpunkt fanden.

Die Säure bildet schwach gelb gefärbte Blättchen und ist in Eisessig ziemlich schwer, in Alkohol leichter löslich.

b) 1.45 g (3 Mol.) Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure wurde in Eisessig gerade heiß gelöst und mit einer wäßrig-essigsäuren Lösung von 0.8 g (4 Mol.) Chromsäure einige Minuten gekocht. Die Menge Chromsäure war auf den Eintritt zweier Sauerstoffatome berechnet, der Versuch zeigte, daß trotzdem nur ein Atom Sauerstoff eingetreten ist. Das gebildete Oxydationsprodukt wurde mit Wasser ausgefällt.

Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig zeigte das Produkt gleiche Krystallform und den gleichen Schmelzpunkt wie das unter a) erhaltene. Auch der Schmelzpunkt einer Mischprobe von a) und b) war 216—217°. Somit sind beide Körper identisch.

I. 0.1762 g Sbst.: 0.3511 g CO<sub>2</sub>, 0.0546 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1944 g Sbst.: 0.3848 g CO<sub>2</sub>, 0.0589 g H<sub>2</sub>O. — 0.1264 g Sbst.: 5.4 ccm N (13.5°, 767.5 mm). — 0.1992 g Sbst.: 0.1636 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>SN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 53.62, H 3.09, N 4.81, S 11.00.

Gef. I. » 54.34, » 3.44, » —, » —.

» II. » 53.99, » 3.36, » 5.09, » 11.25.

#### Methylester der 4-Nitro-diphenylsulfoxyd-2'-carbonsäure.

2 g des Methylesters der Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure wurden in Eisessig heiß gelöst und mit 1 g Chromsäure oxydiert. Das Reaktionsprodukt wurde aus Eisessig und Ligroin umkrystallisiert. Es zeigt den Schmelzpunkt 143.5° und besteht aus feinen Nadeln.

0.1708 g Sbst.: 0.3470 g CO<sub>2</sub>, 0.0598 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>SN. Ber. C 55.08, H 3.60.

Gef. » 55.41, » 3.89.

Ein wenig des Esters wurde mit wäßrigem Alkali bis zur Lösung gekocht und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene Säure wurde aus Eisessig umkrystallisiert; der Körper schmolz bei 216—217° und erwies sich als identisch mit der beschriebenen Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure. Es entsteht also sowohl bei Oxydation der freien Sulfidsäure, wie ihres Esters nur die Sulfoxysäure.

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1905, I, 1396; Amer. Chem. Journ. 33, 386—430.

Der Äthylester wurde aus dem Silbersalz der Sulfoxydsäure gewonnen und aus Ligroin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei  $107-107\frac{1}{2}^{\circ}$ . Der Ester besteht aus fast weißen, warzenförmigen Krystallen.

0.1016 g Stbst.: 0.2121 g  $\text{CO}_2$ , 0.0428 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1830 g Stbst.: 7.7 ccm N ( $17.5^{\circ}$ , 755 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{NS}$ . Ber. C 56.42, H 4.05, N 4.38.  
Gef. » 56.93, » 4.59, » 4.82.

Oxydation eines Esters der *p*-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure mit einem großem Überschuß von Chromsäure.

Auch bei der Oxydation mit einem Überschuß von Chromsäure tritt nur ein Sauerstoffatom an die Sulfidgruppe.

0.8 g Sulfidsäure-äthylester wurden mit 0.8 g Chromsäure (fast die doppelte Menge als die, welche für den Eintritt von zwei Sauerstoffatomen erforderlich ist) in Eisessig-Lösung längere Zeit gekocht. Die Rohausbeute betrug 0.8 g eines bei  $93^{\circ}$  schmelzenden Körpers. Nach einmaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf  $105\frac{1}{2}^{\circ}$ , nach zweimaligem auf  $107\frac{1}{2}^{\circ}$ . Der Körper war identisch mit dem Äthylester der 4-Nitro-diphenylsulfoxyd-2'-carbonsäure.

Auch beim Verseifen des bei  $93^{\circ}$  schmelzenden Rohproduktes konnte nur eine Säure erhalten werden, welche bei  $208^{\circ}$  (roh) schmolz. Nach einmaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf  $216-217^{\circ}$ . Das Produkt erwies sich mit der Sulfoxydsäure identisch.

Somit ist bewiesen, daß auch bei der Oxydation mit einem großen Überschusse von Chromsäure nur die Sulfoxydsäure entsteht.

4-Nitro-diphenylsulfon-2'-carbonsäure,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ .

6 g Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure wurden mit Sodalösung gerade neutralisiert, sodann mit einem Überschusse von Kaliumpermanganatlösung (ca. 5 g in 40 ccm Wasser gelöst) versetzt. Die Mischung wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach dem Filtrieren und Erkalten wurde zur Entfärbung mit einer Lösung von schwefliger Säure versetzt und dann das Oxydationsprodukt mit Salzsäure gefällt.

Es bestand aus weißen, sehr voluminösen Flocken und wurde aus Alkohol und Wasser, dann aus Eisessig umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei  $196.5^{\circ}$ .

Die Säure bildet schwach gelb gefärbte, derbe Würfel. Sie ist in Alkohol und Eisessig leicht, schwer in Benzol löslich.

0.1094 g Stbst.: 0.2054 g  $\text{CO}_2$ , 0.0338 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{NS}$ . Ber. C 50.81, H 2.93.  
Gef. » 51.20, » 3.43.

Der Methylester wurde mittels Dimethylsulfat gewonnen. Aus Methylalkohol zweimal umkrystallisiert, schmilzt der Ester bei 136°. Er bildet gelbe, glänzende Nadeln.

0.1141 g Sbst.: 0.2179 g CO<sub>2</sub>, 0.0375 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>NS. Ber. C 52.33, H 3.42.  
 Gef. » 52.09, » 3.65.

Der Äthylester wurde aus dem Silbersalze mit Jodäthyl gewonnen. Er schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Ligroin bei 101°.

0.1088 g Sbst.: 0.2151 g CO<sub>2</sub>, 0.0392 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>NS. Ber. C 53.73, H 3.88.  
 Gef. » 53.92, » 4.00.

4-Amido-diphenylsulfid-2'-carbonsäure,  
 NH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>H.

1.3 g Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure wurden mit Alkohol ange- rührt und mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Unter Erwärmen wurde zu dieser Mischung nach und nach 1 g Zinn in Stanniolform gegeben. Im Verlaufe der Reduktion schied sich ein grau gefärbtes Salz ab. Nachdem die Flüssigkeit fast farblos geworden war, wurde zur Trockne eingedampft, in Wasser gelöst und das Zinn heiß durch Schwefelwasserstoff gefällt. Der Zinnsulfidniederschlag mußte mehrfach mit Wasser ausgekocht werden, alle Filtrate wurden sodann zum Einengen aufs Wasserbad gegeben. Aus der konzentrierten Mutter- lauge schied sich das Chlorhydrat der gebildeten Amidosäure in schönen, rein weißen, verfilzten Nadeln ab. Der Zersetzungspunkt liegt bei 260°. Aus den Mutterlaugen konnten noch weitere Mengen gewonnen werden. Aus 13 g Nitroverbindung wurden in einem Falle etwa 10 g Chlorhydrat erhalten.

Zur Darstellung der freien Säure wurden 1.5 g Chlorhydrat ge- rade in heißem Wasser gelöst und 0.7 g krystallisiertes Natrium- acetat zugegeben, worauf sich beim Aufkochen die freie, in Wasser fast unlösliche Amidosäure abschied.

Sie ließ sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren, bildet schöne Blätter oder Spieße von rein weißer Farbe und schmilzt bei 193° unter vorherigem Erweichen.

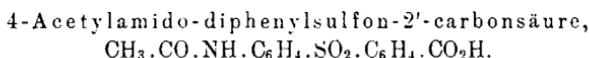
0.1974 g Sbst.: 0.4612 g CO<sub>2</sub>, 0.0861 g H<sub>2</sub>O. — 0.1330 g Sbst.: 6.9 ccm N (20°, 749 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 63.67, H 4.84, N 5.71.  
 Gef. » 63.72, » 4.84, » 5.82.

Die Acetylverbindung wurde mittels Essigsäureanhydrid erhalten. Sie wurde aus Eisessig umkrystallisiert, schmilzt bei 236—237° und besteht aus feinen, weißen Nadelchen.

0.1252 g Sbst.: 0.2907 g CO<sub>2</sub>, 0.0545 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. C 62.72, H 4.52.  
 Gef. » 63.32, » 4.83.

Die Oxydation der Acetylamidosäure lieferte mit Chromsäure nur Schmier-  
ren, mit Kaliumpermanganat dagegen das folgende Produkt.



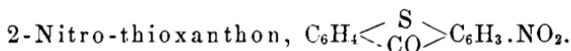
3.2 g Acetylamido-diphenylsulfid-carbonsäure wurden mit 2.2 g Kalium-  
permanganat in wäßriger Lösung oxydiert. Man erhielt einen weißen Kör-  
per, welcher, aus Eisessig umkrystallisiert, bei  $215^\circ$  schmolz.

Die Säure besteht aus flachen, wohl ausgebildeten Tafeln und ist in  
Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig schwer löslich.

0.1857 g Sbst.: 0.3873 g  $\text{CO}_2$ , 0.0781 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{NS}$ . Ber. C 56.42, H 4.08.

Gef. » 56.80, » 4.67.



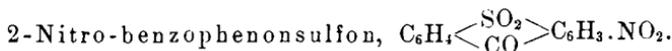
Da sich die Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure mit konzentrierter  
Schwefelsäure nicht in das 2-Nitro-thioxanthon verwandeln ließ, wurde  
die Ringschließung mit Phosphorpentachlorid durchgeführt. 2 g scharf  
getrocknete Sulfidcarbonsäure wurden mit 2 g Phosphorpentachlorid  
gemischt und in einem kleinen Fraktionierkolben im Schwefelsäure-  
bade langsam erhitzt. Unter Aufschäumen wurde die Masse flüssig,  
und das gebildete Phosphoroxychlorid destillierte ab.

Die Temperatur wurde zwecks Salzsäure-Abspaltung auf  $160\text{--}170^\circ$   
gesteigert. Leichter verläuft die Reaktion bei  $220\text{--}230^\circ$ , jedoch sind  
die erhaltenen Produkte etwas dunkler. Nach Beendigung der Salz-  
säure-Entwicklung löste man die erkaltete, krystallinische Masse in  
heißem Eisessig, in welchem sie sehr schwer löslich ist. Nach mehr-  
fachem Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt das erhaltene Produkt  
bei  $219\text{--}221^\circ$  und krystallisiert in Blättern von hell- bis dunkel-  
brauner Farbe, je nach Darstellung. Das Nitrothioxanthon ist in  
Alkohol sehr schwer, in Benzol und Eisessig schwer löslich.

0.1807 g Sbst.: 0.4001 g  $\text{CO}_2$ , 0.0483 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$ . Ber. C 60.70, H 2.72.

Gef. » 60.39, » 2.97.



0.7 g Nitrothioxanthon (3 Mol.) wurden mit 0.4 g Chromsäure  
(4 Mol.) in Eisessiglösung oxydiert. Nach wenigen Minuten ist die  
Oxydation beendet. Das schwach gelbgefärbte Reaktionsprodukt  
wurde aus Eisessig umkrystallisiert; es schmilzt bei  $254\text{--}255^\circ$  und  
besteht aus flachen Tafeln, welche leicht in Chloroform, mäßig in  
Benzol und schwer in Alkohol löslich sind.

0.2094 g Sbst.: 0.4118 g CO<sub>2</sub>, 0.0578 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>SN. Ber. C 53.98, H 2.42.

Gef. » 53.63, » 3.07.

2-Amido-thioxanthon, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>< $\begin{matrix} \text{S} \\ \text{CO} \end{matrix}$ >C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH<sub>2</sub>.

Die Reduktion des Nitro-thioxanthon ist durch seine geringe Löslichkeit erschwert.

Auch die Verwendung von Schwefelnatrium lieferte recht schlechte Ausbeuten:

1.5 g Nitrothioxanthon wurden mit 6 g Schwefelnatrium (kryst.) und 30 ccm Wasser 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die Flüssigkeit hatte so starken Siedeverzug, daß zur Erzielung geregelter Kochens ein Wasserstoffstrom durchgeleitet werden mußte. Nach dem Erkalten wurde filtriert und der Rückstand mehrfach mit konzentrierter Salzsäure ausgezogen. Aus dem heißen Salzsäure-Filtrat krystallisierte eine äußerst geringe Menge des Chlorhydrates des Amidothioxanthon aus, welches aus weißen, an der Luft sich bald gelb färbenden, feinen Nadeln besteht. Das Chlorhydrat ließ sich aus verdünntem Alkohol unter Hinzufügen von etwas Salzsäure umkrystallisieren.

Es zeigt den Zersetzungspunkt 230°, wird aber, auf dem Wasserbade getrocknet, schnell gelb, wohl infolge Zersetzung in Base und Salzsäure. Die Substanz ist hygroskopisch, so daß die Analysen des nur im Vakuum getrockneten Materials nicht völlig stimmen.

0.1387 g Sbst.: 0.2992 g CO<sub>2</sub>, 0.615 g H<sub>2</sub>O. — 0.1657 g Sbst.: 0.3527 g CO<sub>2</sub>, 0.0657 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>NSOCl. Ber. C 59.20, H 3.79.

Gef. » 58.83, 58.05, » 4.93, 4.40.

Aus dem salzsauren Salz ließ sich durch Zersetzung mit Ammoniak eine gelbe, pulverige Substanz fällen: das Amido-thioxanthon.

Besser gelang die Reduktion, wenn 0.6 g Nitrothioxanthon in Eisessiglösung mit 2.0 g Zinnchlorür eine halbe Stunde gekocht wurden. Sodann wurde in Wasser gegossen und mit Alkali bis zur Lösung der Zinnsalze übersättigt. Auf diese Weise erhielt man 0.5 g Amido-thioxanthon, dessen Krystallisation anfänglich nicht gelang. Erst im Nitrobenzol wurde ein Krystallisationsmittel gefunden. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel konnte das Amido-thioxanthon auch aus anderen Lösungsmitteln, z. B. Eisessig oder Alkohol, umkrystallisiert werden. Die Base ist in Chloroform und Eisessig ziemlich leicht, schwerer in Benzol und sehr schwer in Alkohol löslich; sie fluoresciert in Schwefelsäurelösung mit grüner Farbe und krystallisiert in gelb bis braun gefärbten Blättchen (vom Schmp. 221—222°.

0.1675 g Subst.: 0.4175 g CO<sub>2</sub>, 0.0663 g H<sub>2</sub>O. — 0.2106 g Subst.: 11.9 ccm N (16°, 749 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ONS. Ber. C 68.72, H 3.96, N 6.16.  
Gef. » 67.98, » 4.39, » 6.46.

Diese Base läßt sich auch aus der 4-Amido-diphenylsulfid-2'-carbonsäure erhalten:

1 Teil dieser Säure wurde mit 9 Teilen konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung in Wasser gegossen und alkalisch gemacht. Nach einmaligem Aufkochen und Erkalten wurde filtriert, der Niederschlag getrocknet und aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

Mit Essigsäureanhydrid wird das 2-Acetylamido-thioxanthon erhalten; es wurde aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert und krystallisiert in glänzenden Blättchen vom Schmp. 236—237°.

0.1280 g Subst.: 0.3136 g CO<sub>2</sub>, 0.0496 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 66.90, H 4.08.  
Gef. » 66.82, » 4.30.

#### Ringbildung aus der 4-Nitro-diphenylsulfoxyd-2'-carbonsäure.

Wie aus der Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure das Nitrothioxanthon entsteht, so hätte man aus der Sulfoxydsäure die Bildung des Nitrobenzophenonsulfoxyds erwarten dürfen. Der Versuch verlief jedoch auf abweichende Weise.

2 g der Sulfoxydsäure wurden, wie oben beschrieben, mit Phosphorpentachlorid verschmolzen. Das Reaktionsprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisiert, der Schmelzpunkt blieb bei 210.5° stehen.

0.1540 g Subst.: 0.3423 g CO<sub>2</sub>, 0.0416 g H<sub>2</sub>O. — 0.1182 g Subst.: 0.2587 g CO<sub>2</sub>, 0.0311 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>< $\begin{smallmatrix} \text{SO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ >C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NO<sub>2</sub>. Ber. C 57.14, H 2.56.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>< $\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ >C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NO<sub>2</sub> » » 60.70, » 2.72.

Gef. » 60.60, 59.68, » 3.00, 2.92.

Da die Analysenzahlen auf 2-Nitro-thioxanthon deuteten, wurde der Versuch wiederholt und das entstandene Produkt dreimal aus Eisessig und einmal aus Benzol umkrystallisiert, wodurch der Schmelzpunkt auf 218° unter Erweichen bei 215° stieg. Die Analyse ergab:

0.1418 g Subst.: 0.3145 g CO<sub>2</sub>, 0.0370 g H<sub>2</sub>O. — 0.1955 g Subst.: 0.4362 g CO<sub>2</sub>, 0.0488 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>OSN (Nitrothioxanthon) Ber. C 60.70, H 2.72.  
Gef. » 60.49, 60.80, » 2.90, 2.77.

Die Vergleichung der Schmelzpunkte ergab das folgende Resultat: Das neue Produkt schmolz bei 222° unter Erweichen bei 218°. Nitrothioxanthon anderer Herkunft schmolz bei 219—222°. Die Mischprobe schmolz bei 219—222°. Damit war die Identität endgültig erwiesen.

Da das Phosphorpentachlorid auf Keto- und Oxygruppen einwirkt, sowie auch eine Einwirkung auf die Sulfoxydgruppe nicht ausgeschlossen erschien, wurde es, in der Hoffnung, Nitrobenzophenonsulfoxyd zu erhalten, durch Thionylchlorid<sup>1)</sup> ersetzt.

a) 2 g Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure wurden mit einem Überschuß von Thionylchlorid auf dem Wasserbade zur Lösung gebracht und das Thionylchlorid abgedampft. Der Rückstand wurde im Schwefelsäurebad auf 160—170° bis zur Beendigung der Salzsäureabspaltung erhitzt und aus Eisessig umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 218°. Das Produkt erwies sich als 2-Nitro-thioxanthon.

b) 1 g Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure wurde in Benzol suspendiert und mit einem Überschuß von Thionylchlorid zum Sieden erhitzt. Dann wurde etwas käufliches Aluminiumchlorid zugefügt, wobei unter lebhaftem Aufsieden Salzsäure-Entwicklung eintrat. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure zersetzt, mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Er schmolz bei 219—221° und erwies sich als 2-Nitro-thioxanthon. Nur war es in der Farbe viel heller als alle bisher erhaltenen Produkte.

#### Thioxanthon-1.2- (oder -2.3-)chinolin.

Darstellung analog D. R. P. 189234 vom 31. 1. 1905 der Farbwerke vorm Meister, Lucius & Brüning in Höchst am Main (Verfahren zur Darstellung nicht hydroxylierter Chinolinderivate der Anthrachinon-Reihe).

3 g Amidothioxanthon wurden in 21 g Schwefelsäure von 60 Bé suspendiert und 2.6 g Glycerin zugegeben, sodann eine Lösung von 1 g Nitrobenzol in 3.7 g Schwefelsäure von 20 % Anhydridgehalt hinzugefügt.

Diese Mischung wurde eine Stunde auf 140—150° (Temperatur im Reaktionsgemisch gemessen), sodann noch etwa 10 Minuten auf 170° erhitzt. Die dunkel gefärbte Schmelze wurde auf zerstoßenes Eis gegossen, wobei sich dunkelgrüne Flocken abschieden. Nach dem Filtrieren wurde der Niederschlag mit Sodalösung verrieben, ausge-

<sup>1)</sup> Selbst die Schwefelsäure greift beim Ringschluß die Sulfoxydgruppe an, wie folgender Versuch beweist. Diphenylsulfoxyd-carbonsäure (dargestellt aus Phenylthiosalicylsäure mittels Chromsäure),  $C_6H_5.SO.C_6H_4.CO_2H$ , wurde mit Schwefelsäure 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Es konnte im Reaktionsprodukt nur Thioxanthon nachgewiesen werden.

waschen und getrocknet. Er bestand aus einem schwarzen, körnigen Pulver, welches an siedendes Benzol einen krystallisierenden Körper abgab.

Die neue Base ließ sich aus Ligroin oder Eisessig umkrystallisieren und bildet glänzende, gelbe Blätter, welche bei 167° schmelzen. Sie ist in Wasser unlöslich, in Äther und Alkohol ziemlich leicht löslich. Ausbeute: 1 g Base.

0.1180 g Sbst.: 0.3143 g CO<sub>2</sub>, 0.0419 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>ONS. Ber. C 73.00, H 3.42.  
 Gef. » 72.64, » 3.94.

Wurde die Base in verdünnter Natronlauge suspendiert und Zinkstaub unter Erwärmen zugegeben, so ging sie mit gelbgrüner Farbe in Lösung. Die filtrierte Lösung schied beim Erkalten und Stehenlassen an der Luft die Base wieder aus. Genau so verhält sich Anthrachinon-chinolin<sup>1)</sup>.

#### Chlorhydrat des Thioxanthon-chinolins.

Die Base wurde in viel Ligroin aufgelöst und Salzsäuregas eingeleitet; es fiel das Chlorhydrat aus, welches sich aus Eisessig umkrystallisieren ließ und feine, gelbe Nadeln bildet.

Es zersetzt sich in heißem Wasser unter Abscheidung der Base, ist in Eisessig und Alkohol in der Hitze leicht, in Benzol schwer löslich. Der Zersetzungspunkt liegt zwischen 240° und 260° je nach Erhitzen.

Zur Analyse wurde das Chlorhydrat in wenig heißem Eisessig gelöst und die Base mit Ammoniak gefällt.

0.3343 g Sbst.: 0.2940 g Base, 0.1495 g AgCl.  
 C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>ONS Cl. Ber. C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>ONS 87.94, HCl 11.85.  
 Gef. » 87.80, » 11.05.

## 2. Die 2-Nitro-diphenylsulfid-2'-carbonsäure und ihre Derivate (4-Nitro- und 4-Amido-thioxanthon).

### 2-Nitro-diphenylsulfid-2'-carbonsäure, NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.COOH.

Die bei der 4-Nitro-diphenylsulfid-2'-carbonsäure beschriebene Darstellungsweise<sup>2)</sup> führte zu Produkten, deren Reinigung nicht gelang.

<sup>1)</sup> Gräbe, Ann. d. Chem. **201**, 349 ff.

<sup>2)</sup> Das bei dieser Gelegenheit dargestellte *o*-Nitro-thiophenol, das schon von Blanksma (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 400) beschrieben ist, war wie beim *p*-Derivat angegeben gewonnen worden. Ich fand jedoch den Schmp. 56° (Blanksma 46°) und ließ deshalb den bei 63—64° schmelzenden Methyl ester analysieren.

0.1049 g Sbst.: 0.1901 g CO<sub>2</sub>, 0.0363 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 49.70, H 4.14.  
 Gef. » 49.42, » 3.84.

Da eine Abänderung der Versuchsbedingungen keinen Nutzen brachte, wurden 8.4 g Thiosalicylsäuremethylester und 7.8 g *o*-Chlornitrobenzol in Xylol gelöst und eine Lösung von 1.15 g Natrium in Methylalkohol, sowie etwas Kupferpulver hinzugefügt. Diese Mischung, welche sich von selbst erwärmte, wurde mehrere Stunden im Ölbade auf 140° erhitzt. Sodann wurde mit Wasserdampf alles Flüchtige abgeblasen, das zurückgebliebene Öl mit Kalilauge verseift, die wäßrige Lösung kurze Zeit mit Tierkohle gekocht und mit Salzsäure gefällt. Die Fällung erstarrte bald krystallinisch, es war die gesuchte Säure.

Noch reinere Produkte wurden erhalten, wenn nach dem Erhitzen im Ölbade durch weiteres Erwärmen bis auf 200° alle flüchtigen Produkte abdestilliert wurden. Der Rückstand wurde mit heißem Ligroin ausgezogen. Beim Erkalten fiel der Methylester der neuen Säure sehr rein aus. Durch Verseifen dieses Esters wurde die Säure erhalten.

Sie krystallisiert aus Eisessig in gelben, warzenförmigen Krystallen und schmilzt bei 165—166°. In Alkohol ist sie ziemlich leicht, in Chloroform mäßig, in Toluol schwer und in Ligroin unlöslich.

0.1598 g Sbst.: 0.3350 g CO<sub>2</sub>, 0.0539 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 56.72, H 3.27.

Gef. » 57.27, » 3.74.

Der Methylester ließ sich aus Methylalkohol oder Ligroin umkrystallisieren und bildet gelbe Krystalle, welche bei 92° schmelzen.

0.1145 g Sbst.: 0.2447 g CO<sub>2</sub>, 0.0424 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 58.13, H 3.80.

Gef. » 58.28, » 4.11.

Der Äthylester wurde mit absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Er krystallisiert aus Ligroin oder Alkohol und bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 75—76°.

0.1200 g Sbst.: 0.2612 g CO<sub>2</sub>, 0.0487 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 59.40, H 4.29.

Gef. » 59.36, » 4.51.

2-Nitro-diphenylsulfoxyd-2'-carbonsäure,  
NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.COOH.

Am besten erhält man die Säure durch Oxydation eines Sulfid-säureesters mit Chromsäure in Eisessiglösung und Verseifen des Oxydationsproduktes. Auch aus der freien Sulfidsäure läßt sie sich in sehr schlechter Ausbeute gewinnen.

Sie schmilzt, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 277° und bildet glänzende, schwach gelb gefärbte Blättchen.

Die Säure ist in Alkohol schwer, in Chloroform und Benzol unlöslich, in Nitrobenzol jedoch leicht löslich.

0.1296 g Sbst.: 0.2522 g CO<sub>2</sub>, 0.0376 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>NS. Ber. C 53.62, H 3.09.

Gef. » 53.07, » 3.22.

Der Methylester wurde aus dem Ester der Sulfid-carbonsäure mit Chromsäure erhalten und bildet gelb schimmernde Blättchen, welche, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 147–148° schmelzen.

0.1370 g Sbst.: 0.2774 g CO<sub>2</sub>, 0.0473 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>SN. Ber. C 55.08, H 3.60.

Gef. » 55.22, » 3.83.

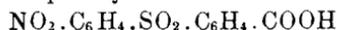
Der Äthylester wurde genau so gewonnen; er bildet, aus Ligroin umkrystallisiert, weiße Nadeln vom Schmp. 120°.

0.1367 g Sbst.: 0.2847 g CO<sub>2</sub>, 0.0519 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>NS. Ber. C 56.42, H 4.05.

Gef. » 56.80, » 4.21.

### 2-Nitro-diphenylsulfon-2'-carbonsäure,



und Methylester dieser Säure.

1.6 g Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure wurde mit Sodalösung gerade neutralisiert, die Flüssigkeit heiß mit einer Lösung von 1.2 g Kaliumpermanganat in Wasser versetzt und 1 Stunde stehen gelassen. Nach Entfernung des Braunsteins fiel beim Ansäuern eine gelbe, bald erstarrende Masse aus, aus der durch Umkrystallisieren aus Eisessig ein wenig der oben beschriebenen Sulfoxyd-carbonsäure vom Schmp. 277° isoliert werden konnte. Es war also hier auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ein wenig der niedereren Oxydationsstufe gebildet worden.

Zur Trennung wurde deshalb das rohe Oxydationsprodukt mit Dimethylsulfat in den Methylester verwandelt. (1.7 g Säure, 12 ccm *n*-Kalilauge und 1.5 g Dimethylsulfat.) Der Ester war ölig, erstarrte über Nacht und wurde zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Er schmilzt dann konstant bei 127°. In den Mutterlaugen bleiben die geringen Mengen des Methylesters der Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure gelöst.

Der Sulfon-carbonsäure-methylester krystallisiert in prächtigen, feinen, weißen Nadeln, welche verfilzt sind.

0.1268 g Sbst.: 0.2450 g CO<sub>2</sub>, 0.0400 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>NS. Ber. C 52.33, H 3.42.

Gef. » 52.69, » 3.50.

Die freie Säure, welche durch Verseifung dieses Esters erhalten wird, bildet feine Nadeln vom Schmp. 197–199° und ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol und sehr leicht in Eisessig löslich.

0.1267 g Sbst.: 0.2332 g CO<sub>2</sub>, 0.0389 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>NS. Ber. C 50.81, H 2.93.  
 Gef. » 50.20, » 3.41.

2'-Amido-diphenylsulfid-2'-carbonsäure,  
 NH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.COOH.

Da die Reduktion der Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure mit Zinn und Salzsäure kein günstiges Resultat ergab, wurde 1 Teil der Säure mit wäßrigem Ammoniak in Lösung gebracht und zu einer Reduktionsflüssigkeit, bestehend aus 7 Teilen Ferrosulfat (in Wasser gelöst und heiß mit überschüssigem Ammoniak gefällt), gegeben. Die Mischung wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade stehen gelassen und vom Ferrihydroxyd abfiltriert. Nach dem Auskochen des Niederschlags und Vereinigen der Filtrate wurde eingedampft und aus der konzentrierten Lösung die Amidosäure mit wenig Essigsäure gefällt.

Die neue Säure läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren. Sie schmilzt bei 156—157 1/2° und bildet weiße Krystallwarzen.

0.1207 g Sbst.: 0.2838 g CO<sub>2</sub>, 0.0509 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 63.67, H 4.45.  
 Gef. » 64.12, » 4.67.

Die Acetylverbindung wurde mittels Essigsäureanhydrid in schwach rosa gefärbten Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt sehr unscharf zwischen 188° und 196°.

Sie ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Benzol und Ligroin.

0.1180 g Sbst.: 0.2712 g CO<sub>2</sub>, 0.0470 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. C 62.72, H 4.52.  
 Gef. » 62.60, » 4.42.

4-Nitro-thioxanthon, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>< $\begin{matrix} S \\ CO \end{matrix}$ >C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NO<sub>2</sub>.

Die Darstellung war genau die gleiche wie beim 2-Nitrothioxanthon (S. 3055) beschrieben. Das Reaktionsprodukt wurde aus Benzol umkrystallisiert und bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 215°. Es ist dunkler als das 2-Nitrothioxanthon gefärbt. In Alkohol ist die Verbindung sehr schwer, in Benzol und Eisessig schwer löslich.

0.1828 g Sbst.: 0.4078 g CO<sub>2</sub>, 0.0484 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>ONS. Ber. C 60.70, H 2.72.  
 Gef. » 60.84, » 2.94.

4-Nitro-benzophenonsulfon, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>< $\begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix}$ >C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NO<sub>2</sub>.

Die Einwirkung der Chromsäure auf das 4-Nitrothioxanthon in Eisessiglösung erfolgte viel schwerer als beim 2-Nitrothioxanthon.

Es war nötig, einige Zeit (1—2 Stunden) mit einem starken Überschuß von Chromsäure am Rückflußkühler zu kochen, um das Oxydationsprodukt zu erhalten.

Es bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, prachtvolle weiße Nadeln vom Schmp. 240° und ist in Alkohol gar nicht, in Benzol schwer löslich.

0.2141 g Sbst.: 0.4247 g CO<sub>2</sub>, 0.0471 g H<sub>2</sub>O.

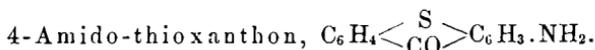
C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>NS. Ber. C 53.98, H 2.42.

Gef. » 54.10, » 2.45.

Ringschluß der 2-Nitro-diphenylsulfoxyd-2'-carbonsäure.

Die Behandlung dieser Säure mit Phosphorpentachlorid ergab ein Produkt, welches sich in Aussehen und Krystallform von dem 4-Nitro-thioxanthon nicht unterschied.

Nur der Schmelzpunkt lag um etwa 10° zurück, eine Beobachtung, welche schon beim 2-Derivat gemacht wurde und dort anfänglich zu Irrtümern Veranlassung gab. Die Mischprobe mit 4-Nitrothioxanthon anderer Herkunft schmolz jedoch nur wenige Grade unter dem richtigen Schmelzpunkt. Es war also auch hier kein Sulfoxyd entstanden.



1 Teil Amido-diphenylsulfid-carbonsäure wurde mit 9 Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade 1 Stunde erhitzt, die Masse dann in kaltes Wasser gegossen, filtriert und der Niederschlag getrocknet. Aus Benzol umkrystallisiert, bildet der Körper glänzende Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 202—203°. In Schwefelsäurelösung fluoresciert er mit grüner Farbe.

0.2070 g Sbst.: 0.2219 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ONS. Ber. S 14.09. Gef. S 14.69.

Durch Reduktion des 4-Nitrothioxanthon konnten keine krystallisierenden Produkte erhalten werden.

Beim Kochen des durch Reduktion des 4-Nitrothioxanthon entstandenen braunen Pulvers mit Essigsäureanhydrid erhielt man das hellgelb gefärbte Acetylderivat, welches aus Eisessig umkrystallisiert wurde.

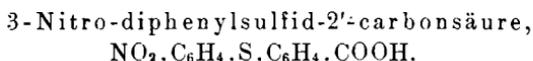
Der Schmelzpunkt lag bei mäßig schnellem Erhitzen bei 233—234°.

0.0583 g Sbst.: 0.1395 g CO<sub>2</sub>, 0.0226 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 66.9, H 4.08.

Gef. » 66.77, » 4.30.

3. Die 3-Nitro-diphenylsulfid-2'-carbonsäure  
und ihre Derivate (1-Nitro- und 1-Amido-thioxanthon).



6 Teile *m*-Jodnitrobenzol (aus *m*-Nitrانilin) wurden mit 4.5 Teilen Thiosalicylsäuremethylester und 0.6 Teilen Natrium in Methylalkohol gelöst und mit etwas Kupferpulver und wenig Xylol 6 Stunden auf 160—170° unter Druck erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasserdampf abgetrieben und dann mit Alkali verkocht, sodann filtriert und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die ausgeschiedene braune Masse wurde scharf getrocknet und bis zur Erschöpfung mit Benzol ausgekocht. Der in das Benzol übergegangene gelbe Körper ist die gesuchte Säure, welche sich aus Eisessig umkrystallisieren ließ.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 168—169°. Sie krystallisiert in Warzen und ist in Alkohol und Eisessig in der Hitze leicht, in Benzol schwerer löslich.

0.1536 g Subst.: 0.3206 g  $\text{CO}_2$ , 0.0460 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{NS}$ . Ber. C 56.72, H 3.27.

Gef. » 56.92, » 3.33.

Der Methylester besteht aus gelben, schön ausgebildeten Rechtecken und schmilzt bei 112—114°.

Methylester und freie 3-Nitro-diphenylsulfoxyd-2'-carbonsäure,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ .

Oxydiert man den Methylester der Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure mit Chromsäure in Eisessiglösung, so erhält man den Ester der Sulfoxydsäure in Form weißer Nadeln vom Schmp. 137—138°, aus Eisessig umkrystallisiert.

0.1122 g Subst.: 0.2270 g  $\text{CO}_2$ , 0.0411 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NS}$ . Ber. C 55.08, H 3.60.

Gef. » 55.18, » 4.07.

Durch Verseifen dieses Esters erhält man die freie Säure, die man auch durch direkte Oxydation der freien Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure erhalten kann. Sie krystallisiert aus Eisessiglösung in gelb schimmernden Nadeln vom Schmp. 222—223° unter vorherigem Erweichen.

0.1102 g Subst.: 0.2168 g  $\text{CO}_2$ , 0.0364 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_5\text{NS}$ . Ber. C 53.62, H 3.09.

Gef. » 53.65, » 3.67.

3-Nitro-diphenylsulfon-2'-carbonsäure,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ .

2 g Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure wurden mit 3 g Kaliumpermanganat oxydiert. Das Oxydationsprodukt, die gesuchte Säure, ließ sich aus Eisessig umkrystallisieren und zeigte den Schmp. 190°.

0.1230 g Sbst.: 0.2298 g  $\text{CO}_2$ , 0.0351 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{NS}$ . Ber. C 50.81, H 2.93.

Gef. » 50.95, » 3.17.

3-Amido-diphenylsulfid-2'-carbonsäure,  
 $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ .

1 Teil Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure wurde mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak zur Lösung gebracht und durch Zugabe von 7 Teilen Ferrosulfat, wie früher beschrieben, reduziert. Die entstandene Amidosäure ließ sich aus Alkohol oder verdünntem Eisessig umkrystallisieren und bildet schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 159—160°.

0.0973 g Sbst.: 0.2273 g  $\text{CO}_2$ , 0.0422 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ . Ber. C 63.67, H 4.64.

Gef. » 63.71, » 4.81.

1-Nitro-thioxanthon,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2$ .

5 g Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure wurden mit 50 g Benzol und einigen ccm Thionylchlorid erhitzt, mit 2.5 g Aluminiumchlorid versetzt und das Benzol nach der Salzsäure-Abspaltung mit Wasserdampf abgeblasen. Es hinterblieb ein harziger Körper, welcher mit Eisessig verrieben wurde. Dann ließ er sich aus heißem Eisessig oder Benzol umkrystallisieren; er bildet strohgelbe Nadeln vom Schmp. 237° und ist in Eisessig und Benzol schwer, in Alkohol kaum löslich.

0.1510 g Sbst.: 0.3363 g  $\text{CO}_2$ , 0.00388 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{ONS}$ . Ber. C 60.70, H 2.72.

Gef. » 60.74, » 2.85.

1-Amido-thioxanthon,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$ .

Bei der Wasserabspaltung aus der Amido-diphenylsulfid-carbonsäure mittels Schwefelsäure wurde ein schlecht krystallisierendes Präparat erhalten.

Mittels Essigsäureanhydrid wurde deshalb daraus das Acetyl-derivat dargestellt, welches aus Eisessig in prachtvollen, verfilzten Nadeln krystallisiert und bei 273° schmilzt.

Das Amido-thioxanthon läßt sich durch Eintragen des Acetyl-derivats in konzentrierte Schwefelsäure, Zufügen von wenig Wasser, Kochen und Fällern mit Ammoniak wiedergewinnen. Es hat nun seine gelbe Farbe verloren und krystallisiert in graubraunen Nadeln vom Schmp. 249—250°. Es zeigt in Schwefelsäurelösung grüne Fluoreszenz.

0.1050 g Sbst.: 0.2630 g CO<sub>2</sub>, 0.0417 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ONS. Ber. C 68.72, H 3.96.

Gef. » 68.31, » 4.41.

4. Die 3-Nitro-diphenylsulfid-6-carbonsäure und ihre Derivate (3-Nitro- und 3-Amido-thioxanthon).

3-Nitro-diphenylsulfid-6-carbonsäure,  
(NO<sub>2</sub>)(COOH)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.S.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

2-Amido-4-nitrotoluol wurde acetyliert, oxydiert und die gebildete 2-Acetamido-4-nitrobenzol-1-carbonsäure entacetyliert<sup>1)</sup>.

16 g der Amidosäure wurden mit 20 ccm roher Salzsäure 6.0 g Nitrit und 60 ccm Wasser diazotiert und in eine auf 70° erwärmte Lösung von 10.2 g Thiophenol in 18 g Kalilauge und 90 ccm Wasser eingetröpfelt. Nach dem Aufkochen und Filtrieren wurde angesäuert und die ausgeschiedene Masse aus Eisessig umkrystallisiert. Die neue Säure schmilzt bei 210—211° unter vorherigem Erweichen und krystallisiert in gelben Warzen.

Sie ist leicht in Eisessig und Alkohol löslich, fast unlöslich in Ligroin und Benzol.

0.1013 g Sbst.: 0.2102 g CO<sub>2</sub>, 0.0343 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 56.72, H 3.27.

Gef. » 56.59, » 3.82.

3-Amido-diphenylsulfid-6-carbonsäure,  
(NH<sub>2</sub>)(COOH).C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.S.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Sie wurde bei der Reduktion mit Ferrosulfat erhalten und krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in derben Würfeln oder glänzenden Blättchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 200—201°. Sie ist leicht in Eisessig, Alkohol und Methylalkohol löslich.

0.1166 g Sbst.: 0.2728 g CO<sub>2</sub>, 0.0480 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 63.67, H 4.45.

Gef. » 63.81, » 4.57.

<sup>1)</sup> Wheeler und Barnes, Amer. Chem. Journ. 20, 219 ff.

3-Nitro-thioxanthon,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} S \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_3.NO_2$ .

0.75 g Säure wurden, wie beim 1-Nitrothioxanthon beschrieben, in das 3-Nitrothioxanthon verwandelt. Der Schmelzpunkt des aus Eisessig umkrystallisierten Produktes liegt bei 247°. Es bildet glänzende Blättchen.

0.1215 g Sbst.: 0.2693 g CO<sub>2</sub>, 0.0316 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. C 60.70, H 2.72.  
 Gef. » 60.45, » 2.88.

Die Entscheidung über die Konstitution des aus 3-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure entstandenen, bei 237° schmelzenden Nitrothioxanthon war damit gefallen. Es ist von dem hier beschriebenen verschieden und danach 1-Nitrothioxanthon. Die Mischprobe beider Nitrothioxanthe schmolz bei 215°.

3-Amido-thioxanthon,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} S \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_3.NH_2$ .

Es wurde aus der 3-Amidodiphenylsulfid-6-carbonsäure gewonnen und krystallisiert aus Eisessig in grauen, sehr schlecht ausgebildeten Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 246°. Das Acetylderivat schmilzt bei 267°. Der Vergleich mit dem Schmelzpunkte des dadurch in seiner Konstitution bestimmten 1-Amidothioxanthon und seines Acetylderivates bestätigte die Ergebnisse beim Vergleich der Nitrothioxanthe.

0.0600 g Sbst.: 0.1499 g CO<sub>2</sub>, 0.0234 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ONS. Ber. C 68.72, H 3.96.  
 Gef. » 68.13, » 4.33.

#### 449. Hermann Leuchs und Walter Geiger: Über die Gewinnung von Brucin-sulfosäuren und die Ursache der Brucin-Salpetersäure-Reaktion.

(VI. Mitteilung über Strychnos-Alkaloide.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. August 1909.)

Die große chemische Ähnlichkeit des Brucins mit dem Strychnin zeigt sich auch in seinem Verhalten gegen Braunstein und schweflige Säure. Es reagiert damit gleichfalls in sehr glatter Weise unter Bildung von Sulfosäuren, und zwar gelang es auch hier, deren drei zu isolieren. Sie sind als solche charakterisiert durch