

so erhält man, ebenso wie aus dem Brom-oxy- $\alpha$ -naphthochinon, reichliche Mengen von Naphthalin, während das  $\alpha$ -Bromcarmin und das Dibrom-diketohydrinden Naphthalin auch nicht in Spuren liefern<sup>1)</sup>. Wir sind daher der Ansicht, daß die beobachteten Abweichungen sämtlich auf die Substituenten im 2. Kern des  $\beta$ -Bromcarmins zurückgeführt werden müssen und weisen bezüglich des Einflusses, welchen derartige Verhältnisse haben können, beispielsweise darauf hin, daß  $\alpha$ -Methylnaphthalin im Gegensatz zum  $\beta$ -Bromcarmin (das Naphthalin liefert, vergl. oben) bei der Zinkstaub-Destillation seine Methylgruppe nicht abspaltet<sup>2)</sup>.

Dem Vorstände des Organisch-chemischen Laboratoriums der Kgl. Techn. Hochschule München, Hrn. Prof. Dr. Andreas Lipp, möchten wir auch an dieser Stelle für die gütige Überlassung von Carminsäure unsern verbindlichsten Dank aussprechen.

## 221. Rudolf Pummerer: Über Isatin-anile.

### II. Derivate des Thionaphthenchinons<sup>3)</sup>.

[Mittel. aus dem Laborat. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 4. April 1910.)

#### Darstellung und Reaktionsfähigkeit der Thionaphthenchinon-2-anile.

Noch glatter als beim Indoxyl<sup>4)</sup> reagiert die Methylengruppe des 3-Oxy-1-thionaphthens mit aromatischen Nitroverbindungen, trotz der Verwendung von stärkerem Alkali bleibt nämlich hier die dort beobachtete Nebenreaktion (Bildung von Indigrot-2-anil) aus. Es entstehen neben sehr wenig Thioindigo die 2-Anile des Thionaphthenchinons, die bisher nur auf dem Umweg über das 2-Di-

<sup>1)</sup> Vergl. Dorf Müller, Dissertation S. 26 und 27.

<sup>2)</sup> Vergl. Dorf Müller, Dissertation S. 26.

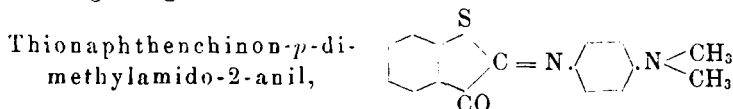
<sup>3)</sup> Bezdrík, Friedländer und Königer haben das Thionaphthenchinon beschrieben, diese Berichte **41**, 227 [1908]. Ich hatte mich in der Badischen Anilin- und Sodafabrik ebenfalls mit diesem Gegenstand beschäftigt: Amer. Pat. 876839 (R. Pummerer) [14. 1. 1908]. Vergl. hierzu auch noch folgende Patente der genannten Firma: Engl. Pat. 26190 [1906], Franz. Pat. 374287, D. R.-P. 204602, 205002, 212782, 212942, ferner 213458 und 214781. Im Einverständnis mit Hrn. Prof. Friedländer teile ich im Folgenden einige Resultate mit, welche sich in dessen Publikation nicht vorfinden.

<sup>4)</sup> R. Pummerer und M. Goettler, diese Berichte **42**, 4296 [1909].

brom-thionaphthenchinon erhalten worden sind. Die Anilgruppe ist in diesen Substanzen sehr locker gebunden: Mit Mineralsäuren kann man äußerst bequem Thionaphthenchinon darstellen, mit reaktionsfähigen Methylengruppen tritt der Anilrest schon beim Erwärmen in Eisessiglösung leicht als Arylamin aus, so erhält man bei Verwendung von Indoxyl, 3-Oxy-1-thionaphthen, Oxindol oder Acenaphthenon die entsprechenden Indigofarbstoffe<sup>1)</sup>. Das Thionaphthenchinon-2-oxim zeigt eine ähnliche Reaktionsfähigkeit, indem es mit Indoxyl neben Indigo den 2-Indol-2-thionaphthenindigo liefert.

#### Salzbildung.

Beim Isatin-*p*-dimethylamido-2-anil<sup>1)</sup> wurde ein Hydrat, ein gelbes Chlorhydrat und einige blaue Salze beobachtet, für die letzteren wurde in Anlehnung an ähnliche Erscheinungen bei Aminozokörpern nach Hantzsch eine chinoide Formel für möglich gehalten. Man hätte zur Erklärung der beiden Salzreihen immerhin auch eine Wanderung des Indolimidwasserstoffs heranziehen können, deshalb war es erwünscht, daß sich auch in der Thionaphthenreihe die Existenz beider Salztypen nachweisen ließ, allerdings nicht an der nämlichen Substanz. Das der untersuchten Isatinverbindung isologe



bildet nur ein gelbes Chlorhydrat und eine Benzolverbindung (+  $\frac{1}{2}$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), aber kein Hydrat und keine blauen Salze, nur die Kresolösung der roten Base ist auffallenderweise blauviolett. Beim Erhitzen schlägt die Farbe in Rot um, beim Erkalten kehrt sie zurück. Diese Farbenreaktion zeigt das entsprechende

#### *p*-Phenylamido-anil

nicht, dagegen wurden hier ein grünes Hydrat (+ H<sub>2</sub>O) und ein wasserhaltiges blaues Chlorhydrat (+  $\frac{1}{2}$  HCl) erhalten, das aber

<sup>1)</sup> Ähnliche Beobachtungen von P. Friedländer, vergl. Monatsh. f. Chem. 29, 362 [1908]. Vergl. auch Ges. f. Chem. Ind. Basel, Engl. Pat. 11 760 [1906]. Hier ist zum ersten Mal diese Reaktion beim Isatin-2-anil beobachtet, aber falsch gedeutet worden.

<sup>2)</sup> Von diesem ist nachzutragen, daß die wäßrige Lösung des aus Chloroform umkrystallisierten blauen Chlorhydrats zwar gegen blaues Lackmuspapier neutral reagiert, aber doch von BaCO<sub>3</sub> rasch gefällt wird. Die Umwandlung des blauen Salzes in das gelbe durch Aceton ist unter dem Mikroskop hübsch zu verfolgen, sie tritt auch schon beim Verreiben mit einem feuchten Glasstab ein.

über Kali im Vakuum die Säure abgibt. Die blaue Kresollösung des Salzes reagiert mit Benzolsulfinsäure auch beim Erwärmen nur äußerst träge unter Bildung eines komplizierten braunen Produkts, bei einer chinoiden Konstitution des Salzes sollte man eigentlich prompte Anlagerung an den Diiminrest erwarten. Die Anile des Thionaphthenchinons sind sehr viel schwächere Basen als die des Isatins, die Salze werden durch Wasser und viele Lösungsmittel sofort zerlegt, ihre Kresollösungen zeigen beim Erwärmen die Farben der freien Basen, beim Abkühlen erfolgt Wiedervereinigung der Komponenten.

Ein sicheres Urteil über die Konstitution der blauen Salze oder besser Molekularverbindungen läßt sich auch jetzt noch nicht gewinnen; jedoch verdient Beachtung, daß die Fähigkeit zur Bildung blauer Salze der Hydratbildung der freien Basen parallel zu gehen scheint.

### Experimentelles.

#### Thionaphthenchinon-2-anil.

Zur Darstellung von Thionaphthenchinon-2-anil wurden 5 g 3-Oxy-1-thionaphthen (83-prozentig) in 100 ccm heißer 10-prozentiger Natronlauge gelöst, auf 5° abgekühlt und eine Lösung von 4 g Nitrosobenzol in 50 g Sprit unter Rühren und Kühlung eingetroppt. Der Niederschlag wird nach kurzem Stehen abgesaugt und mit verdünntem Sprit gewaschen. Das Rohanil (7 g) enthält nur wenig Thioindigo (0.2 g) und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wodurch man 5.3 g erste Krystallisation vom Schmp. 151—152° erhält (= 80% d. Th.). Die Verbindung ist bereits beschrieben<sup>1)</sup>.

#### Thionaphthenchinon-*p*-dimethylamido-2-anil<sup>2)</sup>.

Darstellung. 80 g 3-Oxy-1-thionaphthen wurden in 5 l Wasser und 200 ccm Natronlauge 40° Bé. warm gelöst, dazu wurde unter gutem Rühren bei ca. 45° eine Lösung von 100 g Nitrosodimethylanilin in 500 g Alkohol zufließen gelassen. Sofort schieden sich braune Flocken ab, die sich allmählich in ein dunkelviolettees krystallinisches Pulver verwandelten. Es wurde abgekühlt, abgesaugt, mit heißem Wasser gut ausgewaschen, dann der Niederschlag auf Ton getrocknet. Ausbeute an *p*-Dimethylamidoanil 135 g (90% der Theorie), denen noch 5 g Thioindigo (6% der Theorie) beigemischt sind, die Trennung erfolgt durch Umkrystallisieren, ist jedoch für die Darstellung von Thionaphthenchinon nicht nötig.

Aus Benzol, das heiß ziemlich leicht löst, krystallisiert das Anil beim Abkühlen in prächtig ausgebildeten, grünrot dichroitischen

<sup>1)</sup> Bezdrík, Friedländer und Königer, diese Berichte **41**, 234 [1908]. Die Verwendung von Nitrosobenzol, siehe auch Ges. f. chem. Ind. Basel, Franz. Pat. 372 627, 5. Zusatz Nr. 10 385.

<sup>2)</sup> Dieses und die folgenden Anile siehe auch B. A. S. F.: D. R.-P. 214781.

Prismen, die  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallbenzol enthalten und wie die benzol-freie Substanz bei  $176^{\circ}$  schmelzen.

2.0385 g Subst. verloren 0.2486 g Benzol bei  $100^{\circ}$ .

$C_{16}H_{14}OSN_2 + \frac{1}{2}C_6H_6$ . Ber. Benzol 12.15, N 8.72.

Gef. » 12.19, » 8.48.

$C_{16}H_{14}OSN_2$ . Ber. C 68.09, H 5.00.

Gef. » 68.40, 68.33, » 5.00, 5.11.

Alkohol löst das Anil mit etwas blauerem Ton als Benzol, nämlich rotviolett, in der Hitze leicht, schwerer kalt. Chloroform und Eisessig lösen heiß sehr leicht, Äther löst wenig. Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt Isonitril-Geruch auf. Phenol löst blauviolett. Die Salze des Anils, das Chlorhydrat wie das Oxalat, sind gelb gefärbt.

0.0591 g des über Schwefelsäure zur Konstanz getrockneten Chlorhydrats gaben 0.0269 g AgCl.

$C_{16}H_{14}OSN_2, HCl$ . Ber. Cl 11.12. Gef. Cl 11.26.

Zur Darstellung des Chlorhydrats wird die Chloroformlösung der Base so lange tropfenweise mit ätherischer Salzsäure versetzt, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Hierzu ist ein Überschuß nötig, da Chloroform das Salz zum Teil zerlegt. Phenol löst das Salz mit grüner Farbe.

Mit 15-prozentiger Salzsäure verrieben, geht das Anil zuerst unter Salzbildung mit brauner Farbe in Lösung; nach kurzer Zeit scheidet sich die zu erwartende Menge Thionaphthenchinon in sehr reiner Form ab, die Lauge enthält *p*-Amidodimethylanilin. Diese Darstellungsmethode von Thionaphthenchinon ist äußerst bequem, da man aus alkalischen Lösungen des 3-Oxy-1-thionaphthens ohne Isolierung des letzteren das Dimethylamidoanil gewinnen kann.

Reaktion mit Methylengruppen. Kocht man eine Eisessig-lösung von *p*-Dimethylamidoanil mit 3-Oxy-1-thionaphthen, so scheidet sich sehr bald Thioindigo ab. In der gleichen Weise reagieren Indoxyl und Oxindol; die Reaktionen verlaufen annähernd quantitativ unter Bildung von 2-Thionaphthen-2-bezw.-3-indolindigo<sup>1)</sup>. Auch in indifferenten Lösungsmitteln, wie Xylol oder Naphthalin, kann man diese Kondensation vornehmen; so wurde mit Acenaphthenon als Komponente der 2-Thionaphthen-acenaphthenindigo<sup>2)</sup> erhalten. In diesen Reaktionen zeigt das Anil eine große Ähnlichkeit mit dem 2-Dibrom-1-thionaphthenchinon; es ist diesem jedoch vorzuziehen da es nicht Thioindigo als Nebenprodukt liefert, was sich bei der Dibromverbindung nur schwer vermeiden läßt.

<sup>1)</sup> Nomenklatur: P. Friedländer, diese Berichte **41**, 772 [1908].

<sup>2)</sup> Grob, diese Berichte **41**, 3331 [1908] und P. Friedländer, Monatsb. f. Chem. **29**, 386 [1908].

Das 5-Methyl-thionaphthenchinon-*p*-dimethylamido-2-anil erhält man bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf 5-Methyl-3-oxy-1-thionaphthen<sup>1)</sup> in gleicher Weise wie die nicht methylierte Verbindung. Grün metallglänzende Prismen vom Schmp. 200° aus Alkohol. Eine Benzolverbindung wurde bei diesem Anil nicht erhalten; das Chlorhydrat ist gelb.

0.1176 g Sbst.: 0.2969 g CO<sub>2</sub>, 0.0568 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>OSN<sub>2</sub>. Ber. C 68.87, H 5.45.

Gef. • 68.85, » 5.40.

Bei der Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren liefert diese Verbindung das 5-Methyl-thionaphthenchinon. Aus Alkohol, der heiß sehr leicht löst, krystallisiert das Chinon in braunen, unregelmäßig begrenzten Platten vom Schmp. 143–144°.

Nach derselben Methode über das Dimethylamidoamil wurden noch zwei weitere Derivate des Thionaphthenchinons: die 5-Chlorverbindung (Schmp. 148–149°) und das 7-Chlorderivat dargestellt (Schmp. 147°) und zur Synthese von Indigofarbstoffen verwendet<sup>2)</sup>.

#### Thionaphthenchinon-*p*-phenylamido-2-anil.

Während eine 10 % Alkali enthaltende Lösung von Indoxyl durch *p*-Nitrosodiphenylamin zu Indigo oxydiert wird und sich dort das Anil nur in schwach alkalischer Lösung bildet, erhält man aus 3-Oxy-1-thionaphthen unter den verschiedensten Bedingungen immer das Phenylamido-2-anil des Thionaphthenchinons in annähernd quantitativer Ausbeute. Das aus Benzol umkrystallisierte Rohprodukt bildet lebhaft grün schimmernde Tafeln vom Schmp. 193°; im durchfallenden Licht zeigen sie violette Farbe.

0.1131 g Sbst.: 0.3027 g CO<sub>2</sub> und 0.0449 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>OSN<sub>2</sub>. Ber. C 72.72, H 4.27.

Gef. • 72.99, » 4.44.

In organischen Lösungsmitteln löst sich der Phenylamidokörper etwas schwerer und merkwürdigerweise mit etwas gelberem Ton als die Dimethylamidoverbindung. Von dieser unterscheidet er sich durch die Bildung eines Hydrats, das man durch Umkrystallisieren aus wässrigem Aceton in metallglänzenden grünen Prismen erhält. Beim Erhitzen auf 100° (I) oder im Vakuum (II) über Schwefelsäure geben sie das Krystallwasser ab. Bei Analyse III fand eine Substanz Verwendung, die vier Wochen an der Luft gelegen war.

0.1415 (I), 0.5266 (II), 0.4427 (III) g Substanz verloren

0.0075, 0.0278, 0.0232 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>OSN<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 5.17.

Gef. (I) 5.30, (II) 5.28; (III) 5.24.

<sup>1)</sup> Dargestellt aus *p* Tölyl-thioglykolsäure mittels Chlorsulfonsäure.

<sup>2)</sup> Darstellung von Küpenfarbstoffen aus Thionaphthenchinon siehe D. R. P. 204602 [1906].

Zur Darstellung des blauen Chlorhydrates wurde die Chloroformlösung des Phenylamidoanils solange unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit mit ätherischer Salzsäure versetzt, bis die Flüssigkeit vollkommen entfärbt war, und abgesaugt. Die Analyse des über Schwefelsäure im Vakuum zur Konstanz (2 Monate) getrockneten Produkts ergab einen Gehalt von  $1\frac{1}{2}$  Mol. Salzsäure und 1 oder  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. Das Salz bildet blaue Prismen, die bei  $100^\circ$  zu sintern beginnen und gegen  $120^\circ$  Zersetzung zeigen.

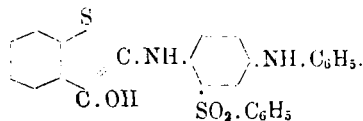
0.2398 g Sbst.: 0.1250 g AgCl.

$C_{20}H_{14}OSN_2 + 1\frac{1}{2} HCl + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Ber. Cl 12.91, Gef. Cl 12.89.

+  $1\frac{1}{2} HCl + 1 H_2O$ . Ber. Cl 13.18.

Über Kali im Vakuum verliert das Salz ganz allmählich die Säure<sup>1)</sup>. Man kann das Phenylamido-2-anil des Thionaphthenchinons sowohl als substituiertes Diphenylamin wie als substituiertes Thionaphthenchinon-2-anil auffassen. Letzteres gibt in Chloroformlösung mit etwas ätherischer Salzsäure versetzt nur eine schwache Farbvertiefung ohne merkliche Erwärmung, ersteres scheidet unter Erwärmung das Chlorhydrat ab; ein Überschuß von ätherischer Salzsäure erzeugt beim Phenylamidoanil kein mehrsäuoriges gelbes Salz, wohl aber ein solcher von ätherischer Bromwasserstoffsäure. Eine Chloroformlösung des einfachen Anils gibt nicht mit ätherischer Salzsäure, wohl aber mit ätherischer Bromwasserstoffsäure eine rote Salzfallung. Das oben beschriebene blaue Chlorhydrat löst sich in rauchender Salzsäure gelb, in *m*-Kresol blau.

Bei einer chinoiden Konstitution des blauen Salzes sollte man erwarten, daß Benzolsulfinsäure angelagert wird unter Bildung einer Verbindung von etwa folgender Formel:



Dies wäre aber eine Leukoverbindung (siehe III. Mitteilung), deren alkalische Lösung bei Luftzutritt ein Anilsulfon liefern müßte. Nun wurde sowohl das blaue Chlorhydrat wie das freie Anil in Kresollösung mit Benzolsulfinsäure behandelt. Es findet auch in der Wärme nur träge Reaktion statt, und beim Eingießen der zu verschiedenen Zeiten entnommenen Proben in starkes Alkali konnte eine hierin lösliche Leukoverbindung nie nachgewiesen werden. Aus der schließlich braunen Kresollösung wurde durch Alkohol ein schwerlösliches, braunes Produkt gefällt, das zur näheren Untersuchung nicht einlud. Jedenfalls ist der Nachweis einer chinoiden Natur der blauen Salze auf diesem Wege nicht gelungen.

#### Versuche mit Thionaphthenchinon-2-oxim.

Während die Anile sehr leicht verseifbar sind, ist das 2-Oxim des Thionaphthenchinons gegen verdünnte Mineralsäuren auch beim

<sup>1)</sup> Nach 3 Monaten war der Chlorgehalt noch 5.9%. Es wird 3—4-mal mehr Salzsäure als Wasser abgegeben.

Kochen ziemlich beständig, wenn sich auch allmählich Diketon bildet. Dieses ist jedoch gegen kochende Mineralsäuren empfindlich; die Verseifung des Oxims führt man daher zweckmäßig unter Einleiten von Wasserdampf mittels starker Säure aus: 10 g Oxim werden in 200 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, 200 ccm Wasser zugegeben und unter Einleiten von Wasserdampf gekocht, so daß noch weitere Konzentration der Säure eintritt. Vom ersten Augenblick an geht Thionaphthenchinon über, im Kühler zu zentimeterlangen Kristallen erstarrend. Ausbeute 5.3 g, entsprechend 58 % der theoretisch berechneten Menge.

Bei der schweren Verseifbarkeit des Oxims ist es auffallend, daß die Oximgruppe schon in heißer verdünnt-essigsaurer oder schwach mineralaurer Lösung augenblicklich mit Indoxyl reagiert. Dabei entsteht neben Indigo der 2-Indol-2-thionaphthenindigo, der dem Farbstoffgemisch durch heißes Benzol entzogen wird. 3-Oxy-1-thionaphthen reagiert, unter diesen Bedingungen nicht mit dem Oxim, sondern erst mit dem durch Verseifung allmählich entstehenden Thionaphthenchinon unter Bildung von 2.3-Bisthionaphthenindigo: 9 g Oxim und 7.5 g 3-Oxy-1-thionaphthen wurden in 10 l Wasser heiß gelöst, dazu 2 l konz. Salzsäure gegeben und unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers 4 Stunden gekocht. Dann waren 2.5 g des Farbstoffs abgeschieden; aus der Lauge krystallisierten beim Stehen 4.3 g unverändertes Oxim aus.

## 222. Rudolf Pummerer und Maximilian Göttler: Über Isatin-anile. III: Leukverbindungen.

[Aus d. Laboratorium d. Kgl. Bayr. Akademie d. Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 4. April 1910.)

### Isatin-anile als Küpenfarbstoffe.

Dioxindol, das erste faßbare Reduktionsprodukt des Isatins, ist in wäßriger Lösung ziemlich empfindlich gegen den Luftsauerstoff, der Isatin zurückbildet<sup>1)</sup>. Ebenso oxydieren sich die Lösungen eines Reduktionsproduktes von Isatin-dianil bei Luftzutritt wieder zum Ausgangsmaterial<sup>2)</sup>. Einen ähnlich leichten Übergang in das Isatin-anil zeigt ferner das *p*-Tolylamido-5-methyloxindol, das Duisberg als

<sup>1)</sup> Baeyer, diese Berichte **12**, 1309 [1879], sowie Baeyer und Knop, Ann. d. Chem. **140**, 1 [1866].

<sup>2)</sup> G. Heller, diese Berichte **40**, 1297 [1907].