

0.1885 g Sbst.: 0.2441 g AgCl. — 0.3380 g Sbst.: 0.0817 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. —  
0.5363 g Sbst.: 0.5505 g Cs<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. — 0.4440 g Sbst.: 0.0499 g H<sub>2</sub>O.

Ber. Cl 32.13, Fe 16.87, Cs 40.12, H<sub>2</sub>O 10.88.

Gef. » 32.04, » 16.91, » 40.48, » 11.24.

### 134. M. Claasz: Der Thionylindigo.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Danzig.]

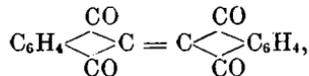
(Eingegangen am 27. März 1912.)

Der Ersatz der im Indigomolekül als auxochrom geltenden Imidgruppe durch Schwefel und Sauerstoff hat zum Thio- und Oxindigo geführt. Während der Thioindigo in Bezug auf sein färberisches Verhalten große Übereinstimmung mit dem Indigoblau zeigt, scheint der Oxindigo<sup>1)</sup> der typischen, auf Oxydation beruhenden färberischen Eigenschaften zu entbehren.

Daraus ist zu schließen, daß im Indigoblau bisher unbekannte konstitutive Momente, die mit seiner Farbstoffnatur eng zusammenhängen, vorliegen müssen.

Wäre die Annahme, daß die Farbe des Indigoblaus auf dem durch das Auxochrom vertieften Chromophor CO.C:C.CO beruhe, richtig, so ist das sowohl in Eigenfarbe als auch in Farbvermögen vom Indigoblau stark abweichende Verhalten des Oxindigos nicht gut zu erklären.

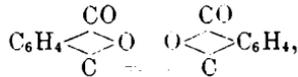
Erwägt man weiter, daß Verbindungen mit dem Chromophor CO.C:C.CO meist nur schwache, oft auch gar keine Eigenfarbe zeigen, wie z. B. das in seiner *cis*-Form farblose, in seiner *trans*-Form nur schwach gelb gefärbte Dibenzoyl-äthylen, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.CH:CH.CO C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>2)</sup>, und der rot gefärbte Indenigo<sup>3)</sup>,



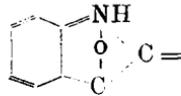
<sup>1)</sup> R. Störmer, B. 44, 315 [1911]. Siehe auch Fries und Hasselbach, B. 44, 127 [1911]. Nach einer Privatmitteilung von Hrn. Prof. Störmer, für welche ich meinen Dank abzustatten an dieser Stelle nicht unterlassen möchte, löst sich der Oxindigo in alkalischem Hydrosulfit und zwar mit etwas vertiefter Farbe auf, er wird aber aus dieser Lösung von der Faser nur in hell lichtgelben, an der Luft sich nicht vertiefenden Tönen aufgenommen.

<sup>2)</sup> Paal und Schulze, B. 33, 3795 [1900]. <sup>3)</sup> B. 30, 386 [1897].

daß ferner eine Doppelbindung zwischen zwei Kernen mitunter keine Farbe zu erzeugen vermag, wie z. B. im Diphthalyl,



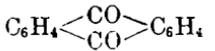
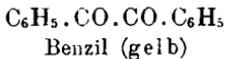
so wird man doch annehmen müssen, daß sowohl die tiefe Farbe, als besonders die Farbstoffnatur des Indigoblaus auf einem anderen, aber stärkeren Chromophor, nämlich auf chinoider Bindung beruhe. Chinoider Bindung ist aber denkbar, wenn eine gegenseitige Absättigung des ungesättigten Stickstoffes mit dem dicht gelagerten Carbonylsauerstoff stattfindet, etwa nach folgendem Schema:



Schließlich wird man die tinktoriellen Eigenschaften des Indigos in demselben Sinne zu erklären haben, wie es von Kauffmann<sup>1)</sup>, Binz<sup>2)</sup> und anderen<sup>3)</sup> in vielen anderen Farbstoffgruppen geschieht, nämlich durch chinoider Desmotropie, bei welcher das Auxochrom den Zustand des Benzolringes so modifiziert, daß ein Maximum von Doppelbindungen erreicht wird.

Eine Möglichkeit, zu dieser Frage experimentelle Unterlagen zu beschaffen, ergab sich nur aus den Versuchen, in dem Indigomolekül die Carbonylgruppen des Chromophors CO.C:C.CO durch an sich möglichst wenig (oder gar nicht) chromophore, andererseits aber zu tautomerer Umlagerung befähigte, ungesättigte Gruppen, insbesondere durch die Thionylgruppe SO, zu ersetzen.

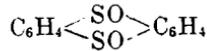
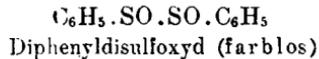
Folgender Vergleich zeigt die fehlenden (oder geringen) chromophoren Eigenschaften des Thionyls.



Anthrachinon (gelb)



Acridon (gelb).



cyclisches Diphenyldisulfoxyd  
(farblos)



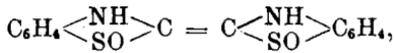
Diphenylaminsulfoxyd (farblos).

<sup>1)</sup> B. 39, 1959 [1906]. Ahrens Vorträge IX, S. 277.

<sup>2)</sup> B. 35, 4225 [1902]; 36, 3008 [1903]; 37, 727 [1904]; 45, 597 [1912]. Binz und Schröter, Z. f. Farbenindustr. 5, S. 421 [1906].

<sup>3)</sup> v. Georgievicz, Lehrbuch f. Farbenchemie [1907], S. 129.

Angenommen, die tiefe Farbe des Indigos beruht auf dem Chromophor  $\text{CO}:\text{C}:\text{CO}$ , so dürfte ein Thionylindigo,



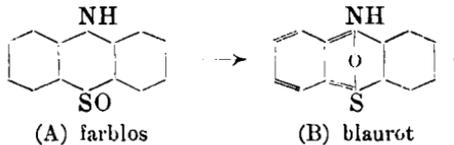
Bis-[benzthiazolin-yliden]-S,S'-dioxyd,

die gleiche tiefe Farbe nicht zeigen.

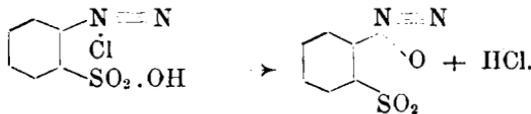
Nun steht aber der Thionylindigo an Farbe dem Indigoblau durchaus nicht nach; er stellt ein dunkel-schwarzblaues Pulver dar, das, in feuchtem Zustande gepreßt, die charakteristische kupferglänzende Oberflächenfarbe annimmt.

Im Zusammenhange mit dem oben Gesagten ist daraus zu schließen, daß die Eigenfarbe des Thionylindigos weniger durch die Atomgruppierung  $\text{SO}:\text{C}:\text{C}:\text{SO}$ , als durch die Art der Bindung bestimmt wird. Von den möglichen Bindungsarten kommt aber nur die orthochinoide in Frage.

Für derartige Überlegungen sind die von Barnett und Smiles<sup>1)</sup> am Diphenylamin-sulfoxyd gemachten Beobachtungen recht bemerkenswert. Es gelang diesen Forschern, das farblose Sulfoxyd (A) in ein tiefblaurot gefärbtes Isomeres umzulagern, für welches sie die Konstitution (B) nachgewiesen haben:



Auch die leicht wasserabspaltenden Diazobenzol-sulfosäuren (auch die *para*- und *meta*-Form), die nur als Anhydride beständig sind, zeigen den hier sogar von selbst sich vollziehenden Reaktionsverlauf einer solchen Sauerstoff-Brückenbindung:



Es liegt nun aber nahe, diese an dem Thionylindigo wahrscheinlich gemachten Verhältnisse auf den Indigo selbst zu übertragen, denn man kann wohl annehmen, daß die ungesättigte Carbonylgruppe hier gleichfalls zu tautomerer Desmotropie neigen wird. Ableiten läßt sich eine solche Annahme aus dem umgelagerten Anhydrid der

Anthranilsäure, dem Anthranil  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{CH} \end{array} \right\rangle \text{O}$ , sowie aus dem von

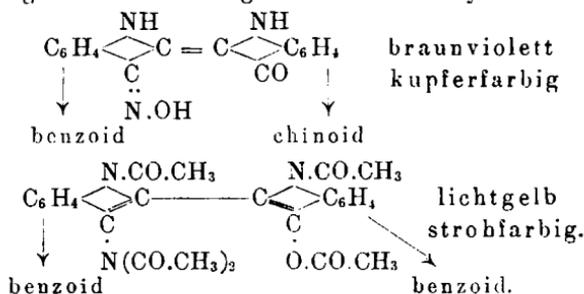
<sup>1)</sup> Soc. 97, 186 [1910]; C. 1910, II, 1600.

Bamberger<sup>1)</sup> durch geeignete Reduktion aus dem *o*-Nitro-acetophenon gewonnenen Methyl-anthranil,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ , für welche die Konstitution nachgewiesen ist.

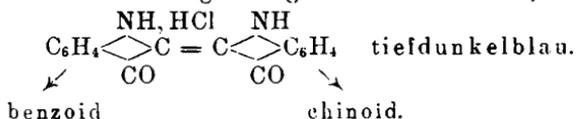
Eine zweite Frage wäre nun die, ob der Indigo symmetrisch oder unsymmetrisch ist, ob nur ein Kern oder beide chinoid sind.

Wenn auch etwas sicheres darüber vorläufig noch nicht ausgesagt werden kann, so läßt sich doch, in Verfolg der bisher am Indigo studierten Umwandlungsprodukte, Folgendes unter einen Gesichtspunkt ordnen:

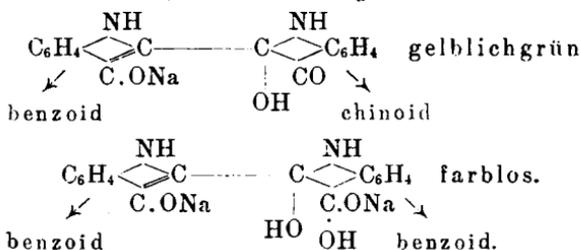
1. Indigo bildet nur ein Monoxim<sup>2)</sup>, braunviolette, kupferglänzende Nadeln; ein Dioxim ist nicht zu erhalten; durch reduzierende Acetylierung entsteht ein lichtgelbes Penta-acetyl-Derivat.



2. Indigo verhält sich wie eine einsäurige Base; er bildet mit Mineralsäuren tiefindigoblau gefärbte saure Salze<sup>3)</sup>:



3. Indigo addiert momentan Ätz- oder Erdalkali<sup>4)</sup>; diese sauren Salze sind gelblichgrün. Ein zweites Mol Ätznatron wird nur äußerst schwer addiert; Di-Natron-Indigo ist farblos.



<sup>1)</sup> B. 37, 966 [1904].    <sup>2)</sup> Thiele und Pickard, B. 31, 1252 [1898].

<sup>3)</sup> Binz und Kufferath, A. 325, 196 [1902].

<sup>4)</sup> Binz und Schädel, B. 45, 587 [1912].

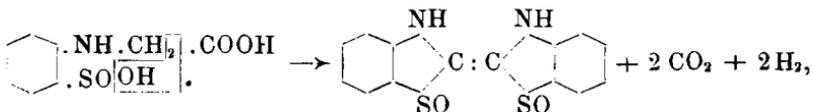
4. Thionylindigo addierte nur 1 Mol Säure; es wurde das jodwasserstoffsäure, tiefblau gefärbte Salz gewonnen.

Die weiteren Studien am Thionylindigo, die mich gegenwärtig noch beschäftigen, werden vielleicht auch zur Klärung dieser Frage beitragen, und ich hoffe, in Kürze darüber eingehend berichten zu können. Die bisher gemachten Beobachtungen aber jetzt schon mitgeteilt zu haben, hat lediglich den Zweck, mir ein ungestörtes Weiterarbeiten in dieser Richtung zu sichern.

Hrn. Prof. Dr. A. Wohl, auf dessen Anregung ich mich vor 2 Jahren dem Studium der Frage, Thionylindigo darzustellen, zugewendet hatte, möchte ich nicht verfehlen, an dieser Stelle zu danken.

Bei der Durchsicht der Literatur konnte festgestellt werden, daß Versuche zur Herstellung eines Thionylindigos bisher noch nicht, eines Sulfonylindigos nur in einem einzigen Falle und zwar von Remsen und Bradshaw<sup>1)</sup> im Jahre 1906 gemacht worden sind. Diese Arbeit hat die Übertragung der bekannten Methoden, nach welchen aus Phenyl-glycin-*o*-carbonsäure,  $C_6H_4(NH.CH_2.COOH).COOH$ , Indigo entsteht, auf die Phenyl-glycin-*o*-sulfonsäure,  $C_6H_4(NH.CH_2.COOH).SO_2.OH$ , zum Gegenstand. Der Erfolg war in allen Fällen ein negativer.

Nun lag es nahe, die von Remsen ausgeführten Versuche auf die analoge Sulfinsäure anzuwenden, und in der Tat gelang es, aus der zu diesem Zweck schon früher hergestellten Phenyl-glycin-*o*-sulfinsäure<sup>2)</sup> mittels Kalischmelze einen dem Indigo im Aussehen durchaus ähnlichen Farbstoff zu erhalten. Obwohl anzunehmen war, daß es sich hier nur um ein dem gewöhnlichen Indigo analoges Produkt handeln konnte und der Reaktionsverlauf nach folgendem Schema zu deuten wäre,



so war es doch nicht möglich, aus dieser Herstellung allein die Konstitution dieses Farbstoffes sicher ableiten zu können. Es mußte daher zu einem systematischen Aufbau geschritten werden, wozu der sicherste Weg nur über die Halbmoleküle eines solchen Indigos führen konnte. Und in der Tat gelang es dann auch, trotz einer Reihe in dieser Richtung hin erfolglos unternommener Versuche, auf diese Weise zu einem Thionylindigo zu gelangen.

<sup>1)</sup> Am. 35, 340 [1906].

<sup>2)</sup> Claasz, A. 380, 310 [1911].

Die Arbeitswege zum Aufbau solcher Indigo-Halbmoleküle, also gewisser Benzthiazol- oder Benzsulfazol-Derivate, über welche hier nur eine kurze Übersicht gegeben werden soll, gingen naturgemäß alle von den in Orthoposition durch Stickstoff und Schwefel substituierten Benzolderivaten aus, einerseits von Amido- oder Nitro-benzol-sulfinsäuren, andererseits von Amido- oder Nitro-thiophenolen.

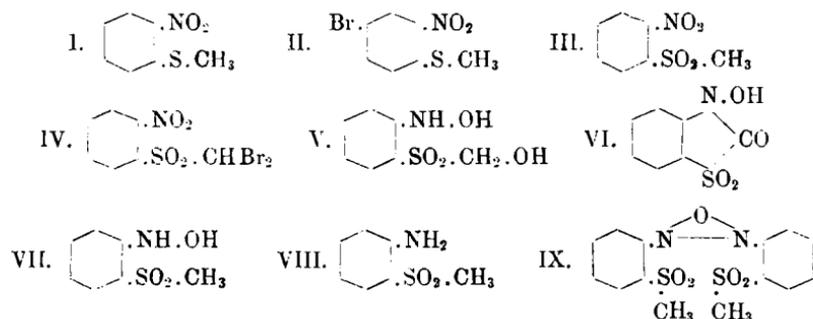
Zunächst erstreckten sich die Versuche auf die früher beschriebenen Nitro- und Amido-sulfinsäuren<sup>1)</sup>.

Nicht substituiertes benzol-sulfinsaures Natrium reagiert glatt mit Halogenalkylen zu Sulfonen. Dem entgegen war es nicht möglich, *o*-nitro-benzol-sulfinsaures Salz mit Chlor-ameisensäureester, Chlor-essigsäure oder Jodmethyl umzusetzen.

Das amido-benzol-sulfinsaure Natrium, bei welchem außerdem auch noch eine Substitution am Stickstoff hätte erfolgen können, reagiert mit Chloressigsäure gleichfalls nicht; Chlorameisensäureester oxydiert hauptsächlich zu Sulfonsäure, daneben entsteht in geringen Mengen ein bei 235° schmelzender Körper mit sauren Eigenschaften, der keine eindeutige Analyse gab und schließlich noch ein in Äther lösliches gelbes Öl, von dessen weiterer Untersuchung abgesehen werden mußte.

An diese Versuche reihte sich dann die gleichfalls erfolglos verlaufende Einwirkung von *o*-Nitro-benzol-sulfochlorid auf Natrium-malonester, über deren Ergebnis schon an anderer Stelle<sup>2)</sup> von mir berichtet ist.

Die weitere Versuchsreihe erstreckte sich nun auf das *o*-Nitro-thiophenol. Nach Brand<sup>3)</sup> läßt sich *o*-Nitro-thiophenol mit Dimethylsulfat glatt methylieren (Formel I). Durch Bromierung des Methyls und darauffolgende Reduktion hätte Ringschluß eintreten müssen. Die Bromierung erfolgt aber nicht im Methyl, sondern im Kern (Formel II). Perhydrol oxydiert in Eisessiglösung das Sulfid zum Sulfon (Formel III), das merkwürdigerweise gegen Brom indifferent ist.



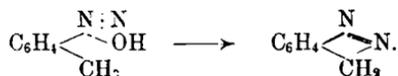
Ein Dibromid dieses Sulfons (Formel IV) erhält man leicht durch Einwirkung von Brom-Eisessig auf die Nitro-phenyl-sulfo-essigsäure<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Ibidem S. 312.    <sup>2)</sup> B. 45, 748 [1912].    <sup>3)</sup> B. 42, 3463 [1909].

<sup>4)</sup> Claasz, B. 45, 750 [1912].

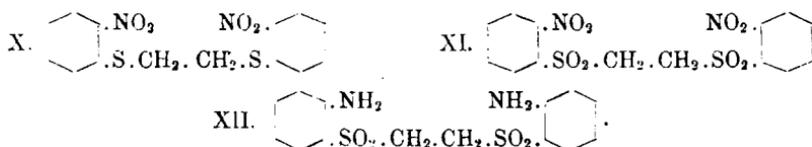
in der Hitze. Dieses Dibromid liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig ein Hydroxylamin-Derivat (Formel V), das durch Jodlösung zu einem *N*-Oxy-sulfo-isatin oxydiert wird, doch sind die Ausbeuten daran sehr gering.

Die Beobachtung, daß durch Zinkstaub und Eisessig die Nitrogruppe hier nur bis zum Hydroxylamin reduziert wird, ließ einen Ringschluß des auf diese Art behandelten Methyl-sulfons (Formel III) erwarten, eine Reaktion, die sich der des diazotierten *o*-Toluidins an die Seite stellen würde:



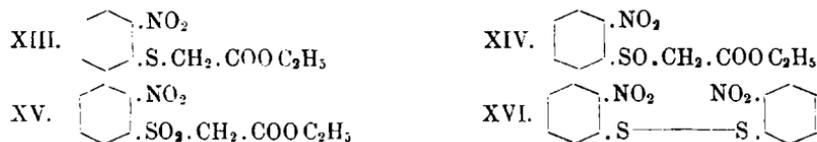
Die Erwartungen erfüllten sich nicht, es entstand das offene Hydroxylamin-derivat (Formel VII). Auch bei längerem Erwärmen der Lösung erfolgte kein Ringschluß, vielmehr entstand dabei infolge Autooxydation und Auto-reduktion das Amido-sulfon (Formel VIII) und die Azoxy-Verbindung (Formel IX).

Es blieb nun noch übrig, die ringschließende Reduktion an dem Äthandisulfon (Formel XI) zu versuchen, was um so aussichtsvoller erschien, als Methylene oft, wenn auch nur schwach, durch benachbarte Sulfuryle reaktiv gemacht werden.



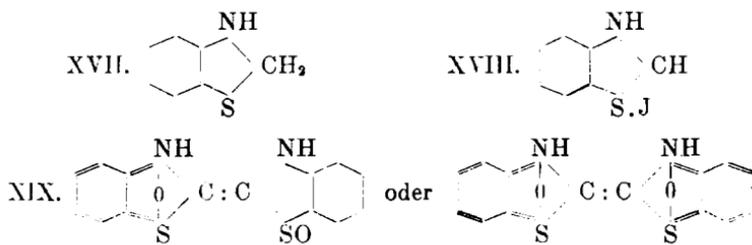
Das Äthandisulfid (Formel X) war aus Äthylbromid und *o*-Nitrothiophenol leicht zu erhalten. Durch Oxydation mit Perhydrol bildet sich das Disulfon (Formel XI). Reduktionsmittel liefern aber die Amido-Verbindung (Formel XII). Ringschluß konnte auch hier nicht erzielt werden. Ein reaktivierender Einfluß von einseitig benachbarten Sulfurylen auf Methylene machte sich nicht geltend; er konnte erhöht werden durch Mittelstellung des Methylens zwischen Sulfuryl und Carbonyl, also in einer Anordnung  $\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ , wie sie in der Sulfon-essigsäure und ihren Estern (Formel XV) vorliegt.

Dieser Ester wurde aus *o*-Nitrothiophenol und Chlor-essigester und darauf folgender Oxydation des entstandenen *o*-Nitrothiophenylglykolsäureesters (Formel XIII) mittels Perhydrol hergestellt, wobei in verdünnter Lösung sich der Sulfoxydeste (Formel XIV) bildete.



Bei der Reduktion des Esters (XV) mit Schwefelammonium in der Wärme entsteht wider Erwarten das Disulfid (Formel XVI), während in neutraler oder saurer Lösung Ringschluß zum Sulfazon<sup>1)</sup> erfolgt.

Nach allen diesen erfolglosen Bemühungen an Nitroderivaten wurde endlich das *o*-Amido-thiophenol, das aus dem Disulfid (XVI) mittels Reduktion von Zinn und Salzsäure leicht zugänglich ist, herangezogen, was dann auch zum Ziel führte. Mit Formaldehyd kondensiert sich das Amido-thiophenol glatt zum Benzthiazolin (Formel XVII). Dieses nimmt in verdünnter Jodkalium-Lösung unter Jodwasserstoff-Abspaltung ein Atom Jod auf, und dieses Sulfinjodid (Formel XVIII) liefert in guter Ausbeute in Perhydrol-Eisessig das Jodhydrat des Thionylindigos, aus dem mit Alkalien der Thionylindigo (Formel XIX) entsteht.



#### Experimentelles.

##### 4-Brom-2-nitro-thioanisol (Formel II).

5 g 2-Nitro-thioanisol<sup>2)</sup> werden in 30 ccm 70-prozentiger Essigsäure auf dem Wasserbade am Rückfluß mit einer Lösung von 5 g Brom in 30 ccm Eisessig ca. 1 Stunde lang erwärmt. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Brei gelber feiner Nadeln, die, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, rein sind. Der Bromkörper schmilzt bei 130—131°, sintert bei 127° und ändert auch nach dem Umkrystallisieren aus heißem 60-prozentigem Alkohol seinen Schmelzpunkt nicht. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Äther, Eisessig und in heißem Alkohol, sehr leicht löslich in Aceton, Benzol

<sup>1)</sup> Claasz, B. 45, 751 [1912].

<sup>2)</sup> Brand, B. 42, 3463 [1909] gibt den Schmelzpunkt auf 85—87° an. Ich fand ihn bei 58—60°. Um mich von der Reinheit meines Präparates zu überzeugen, habe ich die Substanz analysiert und folgende Werte gefunden:

0.1357 g Sbst.: 0.2501 g CO<sub>2</sub>, 0.0515 g H<sub>2</sub>O. — 0.1121 g Sbst.: 8 ccm N (15.7°, 761 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 49.70, H 4.14, N 8.28.

Gef. » 50.27, » 4.24, » 8.33.

und Chloroform. Ausbeute ca. 1.5 g. Das Brom ist aromatisch gebunden, denn es läßt sich weder durch Kochen mit Lauge, noch mit Natrium in ätherischer Lösung entfernen.

Die Mutterlauge enthält einen hochschmelzenden, weißen, weder in Lauge, noch in Soda löslichen Körper, der auf Zusatz von Mineralsäuren (Salzbildung) löslich wird. Wahrscheinlich ist er die zur Salzbildung befähigte Sulf-oxyl-Verbindung, von deren weiterer Untersuchung abgesehen wurde.

0.2464 g Stbst.: 0.3124 g CO<sub>2</sub>, 0.0585 g H<sub>2</sub>O. — 0.1708 g Stbst.: 8.8 ccm N (16.6°, 767 mm). — 0.1420 g Stbst.: 0.1237 g BaSO<sub>4</sub>, 0.1040 g AgBr.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NSBr. Ber. C 33.87, H 2.42, N 5.64, S 12.90, Br 32.22.  
Gef. » 34.58, » 2.65, » 6.03, » 12.00, » 31.16.

### [2-Nitro-phenyl]-methyl-sulfon (Formel III).

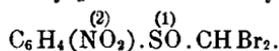
10 g 2-Nitro-thioanisol werden in 30 ccm Eisessig warm gelöst und mit 20 ccm Perhydrol auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die anfangs braunrote Lösung fast farblos geworden ist und eine lebhaft Sauerstoff-Entwicklung das Ende der Reaktion anzeigt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, worauf sich das Sulfon in weißen, glänzenden, irisierenden Plättchen oder Schuppen abscheidet. Die Ausbeute ist quantitativ, sie beträgt 12 g. Das Sulfon schmilzt bei 106°, erweicht aber schon bei ca. 100°. Es ist unlöslich in Wasser und in Ligroin, schwer löslich in Äther, löslich auch in Alkohol, Benzol und Eisessig, viel leichter beim Erwärmen, sehr leicht löslich in Chloroform.

Die Verbindung läßt sich in Eisessiglösung nicht bromieren, auch nicht bei Anwendung eines Brom-Überträgers, wie Eisen oder Jod. Von Kaliumpermanganat wird das Sulfon, auch in der Wärme, nicht angegriffen.

0.2435 g Stbst.: 0.3770 g CO<sub>2</sub>, 0.0804 g H<sub>2</sub>O. — 0.2595 g Stbst.: 15.4 ccm N (17.4°, 765 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 41.79, H 3.48, N 6.96.  
Gef. » 42.23, » 3.69, » 6.92.

### [2-Nitro-phenyl]-dibrommethyl-sulfoxyl,



2 g *o*-Nitrophenyl-thioglykolsäure<sup>1)</sup> werden in ca. 10—20 ccm Eisessig warm gelöst und mit einer Lösung von 7 g Brom (9 Atome) in Eisessig 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird in ca. 200 ccm Wasser gegossen; es entsteht eine weiße, krystallinische Fällung. Abgenutscht, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, werden 2 g feiner weißer Nadeln

<sup>1)</sup> Claasz, B. 45, 749 [1912].

vom Schmp. 141° erhalten. In diesem Falle war das Brom nicht in den Kern getreten, sondern unter gleichzeitiger Oxydation des Schwefels zum Sulfoxyd und Abspaltung von Kohlensäure an die Methylengruppe. In Eisessiglösung läßt sich das Dibromid mit Perhydrol nicht zum Sulfon oxydieren. Es ist unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in siedendem Petroläther, leicht löslich im Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Aceton.

0.1844 g Sbst.: 0.1699 g CO<sub>2</sub>, 0.0330 g H<sub>2</sub>O. — 0.1874 g Sbst.: 6.8 ccm N (17.2°, 767 mm). — 0.1680 g Sbst.: 0.1814 g AgBr, 0.1060 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>NSBr<sub>2</sub>. Ber. C 24.48, H 1.45, N 4.08, Br 46.64, S 9.32.  
Gef. » 25.13, » 2.00, » 4.25, » 45.94, » 8.66.

[2-Nitro-phenyl]-dibrommethyl-sulfon (Formel IV).

10 g *o*-Nitrophenyl-sulfoessigsäure<sup>1)</sup> werden in ca. 100 ccm 50-proz. Essigsäure warm gelöst und in eine Lösung von 14—15 g (etwas mehr als 4 Atome) Brom in 60 ccm Eisessig gegossen, dann bis zur Beendigung der Kohlensäure-Abspaltung 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Dibromid fällt allmählich krystallinisch aus und wird nach dem Erkalten abfiltriert. Aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. werden 7 g weißer, derber Prismen vom Schmp. 138° erhalten.

Das Brom ist sehr fest gebunden, es läßt sich weder durch Kochen mit Kaliumcarbonat noch mit Silberacetatlösung entfernen. Alkoholisches Kali oder Natriumalkoholat wirken sofort ein. Die Substanz geht mit tiefbrauner Farbe in Lösung, wahrscheinlich unter Bildung einer Azoverbindung.

0.2418 g Sbst.: 0.2078 g CO<sub>2</sub>, 0.0353 g H<sub>2</sub>O. — 0.3241 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 765 mm). — 0.2954 g Sbst.: 0.3060 g AgBr, 0.1900 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NSBr<sub>2</sub>. Ber. C 23.40, H 1.39, N 3.89, Br 44.56, S 8.91.  
Gef. » 23.44, » 1.63, » 3.92, » 44.07, » 8.83.

Reduktion des Dibromids (Formel IV) und Oxydation zum *N*-Oxy-sulfo-isatin (Formel VI).

In saurer Lösung (Zinn und Salzsäure) wird das Nitro-dibromid zum Amido-dibromid reduziert. Reduktion mit alkoholischem Kali führt zu einer halogenfreien, in Wasser mit tiefbrauner Farbe löslichen Verbindung. Reduziert man mit Zinkstaub und Alkali, so entsteht gleichfalls eine tiefbraune Färbung, die aber nach dem Ansäuern mit Essigsäure, also bei weiterer Reduktion in neutraler (bezw. essigsaurer) Lösung, sich zu grüngelb aufhellt.

<sup>1)</sup> Claasz, B. 45, 750 [1912].

18 g Dibromid (1 Mol) werden in Alkohol warm gelöst und mit 15 g Zinkstaub (4 Mol) und 16 g Natriumhydroxyd (8 Mol) digeriert. Es entsteht eine tiefbraune Lösung. Nach ca. 2 Stunden wird mit Eisessig übersättigt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis lebhafte Wasserstoff-Entwicklung einsetzt. Dann wird nach dem Erkalten das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt und warm abfiltriert. Man erhält so eine rotgelb fluoreszierende Lösung, die sich an der Luft, besonders auf Salzsäure-Zusatz, leicht oxydiert und sich mit einem braunblauschillernden Häutchen überzieht; bei längerem Stehen scheiden sich braune Flocken ab.

Die Lösung, die offenbar einen Hydroxylamin-sulfonalkohol der Formel V enthält, reduziert in der Wärme stark Fehlingsche Lösung.

In dieser Lösung erzeugen Quecksilbersalze (Chlorid oder Acetat) eine weißlich-gelbe Fällung, die beim Erwärmen braun wird.

Quecksilberoxyd verursacht sofort eine braune Fällung. Diese Fällung entsteht auch durch Jod-Jodkalium-Lösung. Wird das überschüssige Jod mit Thiosulfatlösung fortgenommen, so ist die Lösung fast farblos, und es hat sich ein brauner Niederschlag gebildet. Abfiltriert und mit Wasser gewaschen, erwies sich der Körper halogenfrei. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 190—192°. Er ist in Lauge, nicht in Soda löslich. Die Oxydation des Hydroxylamins hatte zum Ringschluß geführt, womit der hohe Schmelzpunkt im Einklange steht. Der aus der Analyse sich berechnende Sauerstoffgehalt läßt die Verbindung nur als *N*-Oxy-sulfo-isatin der Formel VI deuten.

0.1793 g Sbst.: 0.2716 g CO<sub>2</sub>, 0.0536 g H<sub>2</sub>O. — 0.2690 g Sbst.: 15.6 ccm N (17.4°, 770 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 42.21, H 2.51, N 7.03.

Gef. » 41.32, » 3.34, » 6.82.

Reduktion des [Nitro-phenyl]-methyl-sulfons (Formel III) zum [Hydroxylamino-phenyl]-methyl-sulfon (Formel VII), zum [Amido-phenyl]-methyl-sulfon (Formel VIII) und zum [Azoxy-phenyl]-methyl-sulfon (Formel IX).

Die Reduktion des Nitro-sulfons verläuft, je nach den Reaktionsbedingungen, verschieden. Reduziert man in saurer Lösung mit Zinn und Salzsäure, so bildet sich ausschließlich die Amido-Verbindung. Reduziert man mit Zinkstaub und starker (90-prozentiger) Essigsäure, so erhält man in der Hauptsache die Azoxy-Verbindung neben wenig Hydroxylamin-Verbindung, mit schwacher (40-prozentiger) Essigsäure und bei mittlerer Temperatur dagegen fast ausschließlich das Hydroxylamin-Derivat. Dieses erleidet beim Erwärmen für sich oder in Eisessiglösung Autoreduktion zum Amin und Autooxydation zur Azoxy-Verbindung.

## I. Reduktion mit Zinn und Salzsäure.

10 g Nitro-sulfon (1 Mol) werden mit 18 g Zinn (3 Atome) und 50 ccm konzentrierter Salzsäure erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten wird mit starker Lauge übersättigt.

Nach zweitägigem Stehen ist das Amido-sulfon zum größten Teil auskrystallisiert. Abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, derbe, weiße Prismen, die bei 80° sintern, bei 85° anfangen zu schmelzen und bei 90—92° völlig geschmolzen sind.

## II. Reduktion mit Zinkstaub und 90-prozentiger Essigsäure.

10 g Nitro-sulfon (1 Mol) werden in 60—70 ccm 90-prozentiger Essigsäure warm gelöst und in kleinen Portionen mit 10 g Zinkstaub (3 Atome) versetzt. Zuletzt wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt. Die Azoxy-Verbindung scheidet sich alsbald krystallinisch aus und wird abfiltriert. Aus kochendem Wein-geist umkrystallisiert, gelbe, quadratische Blättchen vom Schmp. 222°.

0.2112 g Sbst.: 0.3702 g CO<sub>2</sub>, 0.0829 g H<sub>2</sub>O. — 0.2111 g Sbst.: 14.8 ccm N (19.6°, 751 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 47.46, H 4.00, N 7.91.

Gef. » 47.81, » 4.39, » 7.92.

Die wäßrige Lösung (Filtrat) wird ausgeäthert; der Ätherrückstand bildet ein gelbbraunes dickes Öl (ca. 1 g), das Silberlösung und Fehlingsche Lösung stark reduziert. Es ist die Hydroxylamin-Verbindung.

## III. Reduktion mit Zinkstaub und 40-prozentiger Essigsäure.

10 g Nitro-sulfon (1 Mol) werden in 150 ccm 40-prozentiger Essigsäure gelöst und nach und nach mit 10 g Zinkstaub (3 Atome) unter Kühlung versetzt. Zum Schluß wird gelinde erwärmt. Auf Zusatz von 300—400 ccm Wasser trübt sich die Lösung, und es fällt alsbald ein Öl aus. Ausgeäthert beträgt der Ätherrückstand 8.5 g eines dicken, gelbbraunen Öls (s. oben). Wird dieses Öl entweder für sich oder in Eisessiglösung auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, so erstarrt das Ganze zu einer krümeligen Masse, die mit Äther gewaschen und dann in siedendem Alkohol gelöst wird. Aus dieser Lösung krystallisiert die Azoxy-Verbindung vom Schmp. 222° alsbald aus; die Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt und eingedunstet. Aus ihr krystallisiert in weißen Prismen die bei 85—92° schmelzende Amido-Verbindung aus. Die Base bildet mit Salzsäure ein leicht dissoziierendes Chlorhydrat, gibt keine Chlorkalk-Reaktion, wird durch Permanganat oxydiert und gibt diazotiert mit  $\beta$ -Naphthol einen roten Farbstoff. Mit Bromwasser addiert sich leicht Brom; diese Brom-Verbindung schmilzt unter spontaner Zersetzung.

Dithioglykol-di-[o-nitro-phenyl]-äther (Formel X).

(Nitro-phenylsulfuran.)

60 g Di-[o-nitrophenyl]-disulfid (Formel XVI)<sup>1)</sup> (1 Mol.) werden mit 200 ccm Alkohol am Rückfluß auf dem Wasserbad zum Sieden

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 66, 551 [1902].

erhitzt und nach und nach mit einer konzentrierten Lösung von 24 g Natriumsulfid und 16 g Ätznatron versetzt, bis alles gelöst ist. Diese braunrote Lösung wird mit 1 l Wasser verdünnt, kurze Zeit erwärmt, dann kalt filtriert.

Das klare Filtrat wird mit 40 g Äthylbromid (1 Mol.) eine Stunde am Rückfluß erwärmt. Das Sulfuran scheidet sich bald in gelben Krystallen aus, die abgenutscht und aus siedendem Pyridin umkrystallisiert, sich in gelbe Stäbchen vom Schmp. 206—208° verwandeln. Ausbeute 20 g. Das Sulfuran ist in allen organischen Lösungsmitteln, außer Pyridin und Nitrobenzol, auch in der Wärme unlöslich.

0.1947 g Sbst.: 0.3569 g CO<sub>2</sub>, 0.0628 g H<sub>2</sub>O. — 0.1974 g Sbst.: 14.2 ccm N (17.6°, 763 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 50.00, H 3.57, N 8.33.

Gef. » 50.00, » 3.60, » 8.34.

#### Di-[*o*-nitro-phenylsulfonyl]-äthan (Formel XI).

8 g Nitrophenyl-sulfuran (Formel X), fein zerrieben, werden in 40 ccm Eisessig suspendiert, mit 20 ccm Perhydrol auf dem Wasserbade erwärmt. Es tritt sehr bald lebhaftere Reaktion ein, wobei der Eisessig ins Sieden gerät und das Sulfuran gelöst wird. Nach kurzer Zeit ist die Reaktion beendet, und es scheidet sich das Sulfon zum Teil in weißen, glänzenden Krystallen ab. Mit Wasser verdünnt, wird die Fällung (7 g) abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Sulfon ist ebenso wie das Sulfid in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Es löst sich sehr schwer in siedendem Eisessig, etwas leichter in siedendem Nitrobenzol, leicht in Pyridin.

Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, bildet es feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 258°. Gegen Oxydationsmittel, Chromsäure und Eisessig oder Chromsäuregemisch ist die Substanz äußerst beständig, sie wird davon nicht angegriffen.

Reduktion mit Schwefelammonium in der Wärme liefert das Dinotrodisulfid (Formel XVI).

0.1865 g Sbst.: 0.2891 g CO<sub>2</sub>, 0.0557 g H<sub>2</sub>O. — 0.1643 g Sbst.: 10 ccm N (17.9°, 763 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 42.00, H 3.00, N 7.00.

Gef. » 42.22, » 3.38, » 7.07.

#### Di-[*o*-amido-phenylsulfonyl]-äthan (Formel XII).

2 g Dinotro-sulfon (Formel XI) werden in 20 ccm 50-proz. Essigsäure suspendiert, auf dem Wasserbade erwärmt, nach und nach mit 2 g Zinkstaub versetzt und solange erhitzt, bis die Lösung klar geworden ist. Von ungelöstem Zink warm abfiltriert, wird mit 300 ccm Wasser verdünnt, worauf die Amido-Verbindung in feinen, weißen Nadelchen vom Schmp. 155—158° auskrystallisiert. Die Verbindung

ist diazotierbar und liefert, mit  $\beta$ -Naphthol gekuppelt, einen roten Azofarbstoff.

[2-Nitro-phenyl]-thioglykolsäureester (Formel XIII).

30 g Dinitro-diphenyl-disulfid werden in der nämlichen Weise wie beim Sulfuran (S. 1026) beschrieben, in alkoholischer Lösung zum Nitrophenyl-mercaptan-Natrium reduziert. Das rotbraune, klare Filtrat wird mit 25 g Chloressigester unter Erwärmen auf 60° kräftig durchgeschüttelt, bis die Ausscheidung des Thioglykolsäureesters nicht mehr zunimmt. Durch geringen Sodazusatz ist die Reaktionsflüssigkeit alkalisch zu halten. Der Ester wird abfiltriert und aus warmem Eisessig umkrystallisiert. Hellbraune Nadeln vom Schmp. 46—48°. Sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Benzol, leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin.

[2-Nitro-phenyl]-sulfoxyd-essigester (Formel XIV).

Werden 18 g Thioglykolsäureester (Formel XIII) in ca. 30 ccm Eisessig gelöst und mit 15 ccm Perhydrol auf dem Wasserbad erwärmt, bis die anfangs tiefbraune Lösung hellgelb geworden ist, dann mit Wasser verdünnt, so fällt ein Öl aus, das bald erstarrt und ein Gemisch von Sulfoxyd und Sulfonester ist. Schüttelt man das Produkt kurze Zeit mit Äther, so bleibt der schwerlösliche Sulfonester zurück, der Sulfoxydester geht in Lösung und krystallisiert alsbald in wolligen, haarfeinen Nadeln mit gelblichem Stich vom Schmp. 75—78° aus. In verdünnter Natronlauge geht der Ester mit blutroter Farbe in Lösung, Eisenchlorid färbt hellgelb.

0.1939 g Sbst.: 0.3312 g CO<sub>2</sub>, 0.0769 g H<sub>2</sub>O. — 0.1756 g Sbst.: 8 ccm N (17.1°, 770 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. C 46.68, H 4.27, N 5.45.

Gef. » 46.59, » 4.43, » 5.36.

[2-Nitro-phenyl]-sulfon-essigester (Formel XV).

Wird der Thioglykolsäureester in siedendem Eisessig mit viel überschüssigem Perhydrol behandelt, so daß die Lösung farblos wird, dann mit gleichen Teilen Wasser verdünnt, so krystallisiert der Sulfonester nach einiger Zeit in derben, harten, farblosen Prismen vom Schmp. 55—57° aus. Er ist sehr schwer, fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. In wäßriger Natronlauge entsteht eine gelbe Färbung, Eisenchlorid erzeugt keine Färbung.

Versuche, eine Isonitroverbindung herzustellen, mißlingen. Gasförmige salpetrige Säure (aus Arsenitrioxyd und Salpetersäure) wirkte in alkoholischer Lösung auf den Ester nicht ein.

Als in Eisessiglösung mit 2 Mol. Natriumnitrit (in konz. Lösung) versetzt, dann gelinde erwärmt wurde, trat Spaltung ein, und es resultierte zum größten

Teil *o*-nitrophenyl-sulfinsaures Natrium. Gelbe Blättchen vom Schmp. 123°).

Reduktion des [2-Nitro-phenyl]-sulfonessigesters  
mit Schwefelammonium.

15 g 2-Nitrophenyl-sulfoessigester werden in 100 ccm Alkohol gelöst und diese Lösung unter Eiskühlung mit Ammoniak gesättigt, dann zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, darauf bei 80° mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die Farbe wird dunkelbraun. Nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser scheidet sich ein gelber Körper aus, der, nach dem Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff (zur Entfernung des beigemischten Schwefels) aus heißem Eisessig umkristallisiert, sich als das Disulfid (Formel XVI) erwies. Die Nitrogruppe war also hier nicht verändert, vielmehr war, analog der Ketonspaltung im Acetessigester in ammoniakalischer Lösung Sulfonspaltung eingetreten, was zu sulfinsaurem Ammonium führen mußte, das dann zum Mercaptan reduziert ist und durch Selbstoxydation das Disulfid geliefert hat. Der Körper schmolz bei 195°<sup>2)</sup>. Zur Bestätigung wurde er analysiert.

0.1467 g Stbst.: 0.2527 g CO<sub>2</sub>, 0.0388 g H<sub>2</sub>O. — 0.1588 g Stbst.: 12.7 ccm N (26.2°, 781 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Ber. C 46.78, H 2.59, N 9.00.  
Gef. » 46.98, » 2.96, » 9.10.

2. *o*-Amido-thiophenol<sup>3)</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sup>(1)</sup>.SH.<sup>(2)</sup>

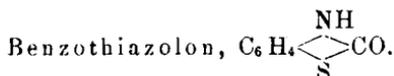
30 g Di-[*o*-nitro-phenyl]-disulfid<sup>4)</sup> werden mit 200 g 50 prozentiger Essigsäure, 200 g konzentrierter Salzsäure und 85 g Zinn in

1) Claasz, A. 350, 303 [1911].      2) J. pr. [2] 66, 551 [1902].

3) Das *o*-Amido-thiophenol wurde zuerst von A. W. Hofmann, B. 20, 2259 [1887], aus einem Bis-benzthiazol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><N>C.C<N>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, durch die Kalischmelze erhalten, wobei Spaltung in Oxalsäure und in Amido-thiophenolkalium erfolgt. Die Operation ist umständlich, liefert nicht befriedigende Ausbeuten, zumal die Herstellung obigen Thiazols, aus Acetanilid und Schwefel, nur zu geringen Ausbeuten führt. Später wurde von Jacobson, A. 277, 219 [1894], ein anderes Verfahren aufgefunden, welches auf der Aufspaltung des Phenyl-benzthiazols, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><N>C.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, mittels alkoholischem Kali im Rohr bei 200° beruht. Wenn auch die Ausbeuten befriedigender waren, so lagen in dem Verfahren immer noch erhebliche Schwierigkeiten. Nach dem von mir aufgefundenen und oben beschriebenen Herstellungsverfahren aus Di-[nitro-phenyl]-disulfid läßt sich das Amido-thiophenol in jeder beliebigen Menge gewinnen, auch hat der Weg den Vorzug größerer Billigkeit. Das Verfahren ist am 5. Januar zum Patent angemeldet worden.

4) J. pr. [2] 66, 551 [1902].

einem Rundkolben am Rückfluß auf dem Sandbade erwärmt, bis Reaktion eintritt. Dann entfernt man die Flamme. Das Disulfid geht mählich in Lösung. Man erwärmt nun weiter, bis alles Zinn gelöst und die Lösung vollkommen klar geworden ist. Das entstandene Zinndoppelsalz ist sehr schwer löslich und scheidet sich auf Wasserzusatz teilweise aus. Man verdünnt deshalb nach und nach mit heißem Wasser, eventuell unter Salzsäure-Zusatz auf ca. 6 l und fällt das Zinn in der Wärme mit Schwefelwasserstoff. Das wasserklare Filtrat wird unter dem Abzuge auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen verdampft. Beim Erkalten krystallisiert das Chlorhydrat als weiße Krystallmasse aus, die, abgenutscht und mit Äther nachgewaschen, vollkommen rein ist. Es schmilzt unter Zersetzung bei 217°, ist in gut verschlossenen Gefäßen haltbar, nimmt aber am Licht eine graue Farbe an.



Von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> ist das isomere  $\mu$ -Oxy-benzthiazol der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \text{C.OH}^1)$  durch Verseifung des  $\mu$ -Chlor-benzothiazols  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \text{C.Cl}$  erhalten und als Oxyphenyl-senföl bezeichnet worden. Es lag die Vermutung nahe, durch Einwirkung von Phosgen auf Amidothiophenol zu dem isomeren Körper zu gelangen, was sich auch bestätigte, analog dem Reaktionsverlauf von Phosgen auf Amidophenol, wo nur der Carbonylkörper<sup>2)</sup> erhalten wurde.

8 g Amido-thiophenol-Chlorhydrat wurden im Scheidetrichter in ca. 100 ccm Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und mit der berechneten Menge Sodalösung durchgeschüttelt. Zu der mit Natriumsulfat getrockneten und filtrierten ätherischen Lösung wurden 25 g einer 20-prozentigen Phosgenlösung in Toluol hinzugegeben. Unter Erwärmung tritt Reaktion ein. Die abgespaltene Salzsäure fällt  $\frac{2}{3}$  des Amido-thiophenols wieder als Chlorhydrat, das abfiltriert wird. Der ölige Ätherrückstand erstarrt alsbald und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 128°, Ausbeute 2.5 g.

Zur Charakterisierung wurde diese Verbindung acetyliert. Ein Acetyl-Derivat des isomeren Körpers ist von Hofmann<sup>3)</sup> beschrieben

<sup>1)</sup> B. 20, 1797 [1887], Schmp. 136°.

<sup>2)</sup> B. 20, 177 [1887].  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{CO.}$

<sup>3)</sup> B. 13, 10 [1883].

und der Schmelzpunkt auf 60° angegeben, wahrscheinlich ein *O*-Acetyl-derivat. Durch Acetylierung des Carbonylkörpers, Schmp. 128°, entsteht ein *N*-Acetylkörper vom Schmp. 48—50°. Diese Acetylverbindung ist gegen Natronlauge äußerst empfindlich. Schon beim Lösen in der Kälte wird sie verseift zur bei 128° schmelzenden Carbonylverbindung. Aus Alkohol umkrystallisiert, stellt sie glasglänzende Blättchen mit intensivem Geruch nach Leim dar, die sich fettartig anfühlen.

0.2423 g Sbst.: 0.4963 g CO<sub>2</sub>, 0.0824 g H<sub>2</sub>O. — 0.2072 g Sbst.: 12.6 ccm N (16.9°, 760 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 55.95, H 3.62, N 7.25.  
Gef. » 55.87, » 3.80, » 7.05.

Dem Körper kommt die Formel  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \text{CO}$  zu.

#### Benzothiazolin (Formel XVII).

4.8 g Amido-thiophenol-Chlorhydrat (1 Mol.) werden in 100 ccm Wasser im Scheidetrichter gelöst, mit 40—50 ccm Äther überschichtet und mit 2.3 ccm 40-prozentiger Formaldehyd-Lösung kurze Zeit durchgeschüttelt. Die Kondensation erfolgt momentan. Die getrocknete und filtrierte Ätherlösung hinterließ ein gelbes, zähes, dickes Öl, das in Alkohol und Ligroin unlöslich, in Äther schwer, in Chloroform sehr leicht löslich ist, vom Sdp. 270°. In Eisessiglösung mit Perhydrol oxydiert, resultiert ein braunes Pulver, das bei ca. 130—140° unter Zersetzung schmilzt, wahrscheinlich die Thionyl-Verbindung, die aber, wegen der Unfähigkeit zu krystallisieren, zur näheren Identifizierung nicht weiter untersucht wurde.

#### Benzothiazolin-sulfinjodid (Formel XVIII).

Die oben beschriebene ätherische Benzothiazolin-Lösung (aus 4.8 g Amido-thiophenol) wird in einer 1—2-l-Flasche mit 750 ccm einer 1-prozentigen Jod-Jodkalium-Lösung (2 Atomgew.) und 250 ccm einer konzentrierten Natriumbicarbonat-Lösung längere Zeit kräftig durchgeschüttelt, bis die Farbe des Jods fast verschwunden ist. Dann wird durch Einblasen von Luft der Äther entfernt. Das Jodid scheidet sich als brauner, schwerer Niederschlag aus, wird abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen (es ist in Wasser etwas löslich), auf Ton getrocknet und ist so analyserein.

0.1710 g Sbst.: 0.1540 g AgJ.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NSJ. Ber. J 48.24. Gef. J 48.53.

Der Verlauf der Reaktion ist Anlagerung von 2 Jod an Schwefel und Abspaltung von Jodwasserstoff unter Doppelbindung zwischen dem Methin-Kohlenstoff und Schwefel.

Zum Nachweise der Bindung des Jods an Schwefel wurde frisch gefälltes, sorgfältig ausgewaschenes, feuchtes Silberoxyd mit einem Überschuß an Sulfinjodid gelinde erwärmt und filtriert. Das Filtrat reagiert stark alkalisch. (Salzsäure erzeugte keine Trübung, folglich war es silberfrei.) Es mußte also

das Sulfoniumhydroxyd,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S.OH} \end{array}$  entstanden sein. Erwärmt man aber

die Mischung längere Zeit, so reagiert das Filtrat sauer, was auf eine Um-

lagerung in ein Phenol, vielleicht  $C_6H_3(OH) \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} CH_2$  oder  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} CH.OH$

deutet, ein Vorgang, der von Smiles<sup>1)</sup> am Diphenylamin-sulfoxyd beobachtet worden ist.

### Thionylindigo (Formel XIX).

Das Sulfinjodid wird in wenig Eisessig gelöst und mit einem Überschuß an Perhydrol auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit entweichen Joddämpfe unter Abscheidung einer sich aufblähenden zähen Masse, die alsbald zu einem dunkelgefärbten Pulver zerfällt. Man erwärmt noch einige Zeit, verdünnt dann mit Wasser und filtriert nach dem Erkalten. Das Filtrat hat eine grüublaue Farbe. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der ausgewaschene Niederschlag wird auf Ton gestrichen und nach dem Trocknen fein zerrieben, dann mit Nitrobenzol mazeriert, wieder abfiltriert und mit Alkohol, dann mit Äther nachgewaschen. Man erhält so das Jodhydrat des Thionylindigos in fast analysenreiner Form. Ausbeute, auf Amidothiophenol bezogen, 65% der Theorie.

0.1164 g Sbst.: 0.1651 g CO<sub>2</sub>, 0.0340 g H<sub>2</sub>O. — 0.1311 g Sbst.: 7.6 ccm N (19.5°, 775 mm). — 0.1558 g Sbst.: 0.1720 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, HJ. Ber. C 38.88, H 2.56, N 6.48, S 14.81.

Gef. » 38.63, » 3.26, » 6.71, » 15.15.

Aus dem Jodhydrat entsteht durch Alkalien der Thionylindigo, ein tief dunkelblau gefärbtes Pulver von dem Aussehen des gewöhnlichen Indigos. In alkalischer Suspension wird er sowohl durch Hydrosulfit als auch durch Traubenzucker zu einer braungefärbten K ü p e reduziert, aus welcher er an der Luft nicht, wohl aber durch verdünntes Wasserstoffsulfoxyd sich leicht zum Farbstoff oxydiert. Er zeigt zur Faser nur eine ganz geringe, kaum merkbare Affinität.

<sup>1)</sup> Soc. 95, 1253 [1909]; C. 1909, II, 1325; Soc. 97, 1554 [1910]; C. 1910, II, 1482.