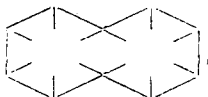
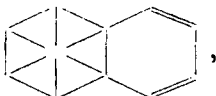


Das Verhalten des Naphthalins widerlegt die offene Formel



aber es ergibt keine Bestätigung der halbolefinischen Formel



die Willstätter und Waser¹⁾ vor kurzem zur Diskussion gestellt haben und die, was leider übersehen worden war, schon früher C. Harries²⁾ aus dem Verhalten von Naphthalin gegen Ozon abgeleitet hatte. Andererseits wird die Formel auch nicht widerlegt durch den Verlauf der Reduktion mit Platin und Wasserstoff, weil eben Benzol selbst nach dieser Methode hydriert wird.

Zwischen der Permanganatreaktion und der Hydrierung mit Platin und Wasserstoff bleibt keine Parallele bestehen.

189. Charles Marschalk: Überführung des Oxindols in das 2-Keto-dihydro-1-thionaphthen (»Thio-oxindol«).

(Eingegangen am 15. April 1912.)

Vor kurzem habe ich die Überführung des Oxindols in die *o*-Diazo-phenylessigsäure (Formel I) und die Umwandlung dieser letzteren in das Isocumaranon beschrieben³⁾. Es ist mir nun gelungen, die Diazogruppe in der *o*-Diazo-phenylessigsäure, sowohl nach Gattermann⁴⁾ als auch nach Leuckart⁵⁾ durch das Radikal-SH zu ersetzen, und die auf diese Weise erhaltene *o*-Mercapto-phenylessigsäure (Formel III) durch Destillation in ihr inneres Anhydrid, das 2-Keto-dihydro-1-thionaphthen (Formel IV), überzuführen. Diese Verbindung ist isomer mit dem Thioindoxyl und soll aus Analogie kurz »Thiooxindol« genannt werden.

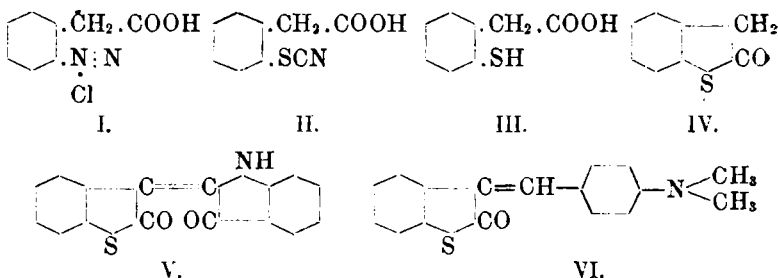
¹⁾ B. 44, 3430 [1911]. ²⁾ A. 343, 311, 336 [1905].

³⁾ B. 45, 582 [1912]. Hr. Prof. Heller (Leipzig) hatte die Freundlichkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, daß er bereits B. 37, 946 [1904] korrigierende Angaben bezüglich des Schmelzpunkts des Dioxindols und seines Verhaltens zu konzentrierter Schwefelsäure gemacht hat.

⁴⁾ B. 23, 738 [1900]; siehe auch Friedländer, A. 351, 399.

⁵⁾ J. pr. [2] 41, 179.

Die genannten Thioverbindungen sind meines Wissens bis jetzt nicht bekannt; es ist dadurch sowohl die Synthese des Analogons des Oxindols in der Thionaphthenreihe, als auch dessen genetische Verknüpfung mit dem Oxindol selbst verwirklicht.



Das 2-Keto-dihydro-1-thionaphthen besitzt ebenso wie das Oxindol eine reaktionsfähige Methylengruppe und vermag daher durch Kondensation mit geeigneten Komponenten schwefelhaltige Chromogene resp. Farbstoffe zu liefern, welche den Isoindogeniden und Isooxindogeniden¹⁾ entsprechend als Iso-thioindogenide zu bezeichnen wären. So entsteht z. B. aus Thiooxindol und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd das [*p*-Dimethylamido-benzyliden]-thiooxindol (Formel VI), ein basischer Farbstoff, der Wolle und Seide in orangen Tönen anfärbt. α -Isatinanilid und Thiooxindol kondensieren sich in Essigsäureanhydridlösung zum 3-Thionaphthen-2-indol-indigo (Formel V), der schon von P. Friedländer aus Thionaphthenchinon und Indoxyl erhalten und beschrieben worden ist²⁾. Der Farbstoff bildet sich auch direkt aus *o*-Mercapto-phenylessigsäure, α -Isatinanilid und Essigsäureanhydrid unter gleichzeitigem Ringschluß.

Mit anderen Kondensationen des Thiooxindols sind wir zurzeit beschäftigt.

[*o*-Rhodan-phenyl]-essigsäure (Formel II).

Ein inniges Gemisch von 11 g *o*-amido-phenylessigsäurem Barium³⁾, 3.5 g Natriumnitrit und 100 ccm Eiswasser wird unter Turbinieren in ein Gemenge von 100 g Eis und 17.5 g reiner, konzentrierter Salzsäure in kleinen Portionen eingetragen. Nach erfolgter Diazotierung läßt man die Diazolösung einfließen in ein auf ca. 70° erwärmtes Gemisch von Kupferrhodanür und Rhodankalium (aus 20 g Kupfersulfat und 20 g Rhodankalium). Unter lebhafter Stickstoffentwicklung

¹⁾ B. 42, 829 [1909]; Revue générale des matières colorantes 1909, 314.

²⁾ M. 29, 375.

³⁾ Aus Oxindol siehe B. 45, 585 [1912].

erfolgt die Bildung der *o*-Rhodan-phenylelessigsäure. Nach Aufhören der Stickstoffentwicklung wird vom Rhodankupfer abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und das Filtrat mit Äther extrahiert. Nach Abdunsten des Lösungsmittels wird der halb feste Rückstand mit Sodalösung aufgenommen und aus der Lösung die *o*-Rhodan-phenylelessigsäure durch Ansäuern unter Eiskühlung in festem Zustande abgeschieden. Die Säure läßt sich durch fraktionierte Fällung ihrer Benzollösung mittels Ligroin, Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder Benzol-Ligroin in Form von gelben Nadeln vom Schmp. 105—106° rein erhalten. Die Reindarstellung ist aber mit großen Verlusten verbunden, es konnten nur sehr geringe Mengen davon erhalten werden.

0.1333 g Sbst.: 0.1568 g BaSO₄.

C₉H₇O₂NS. Ber. S 16.60. Gef. S 16.12.

[*o*-Mercapto-phenyl]-essigsäure (Formel III).

Eine Lösung von *o*-Diazo-phenylelessigsäure, bereitet durch Eintragen eines Gemisches von 22 g *o*-amido-phenylelessigsäurem Barium, 7 g Natriumnitrit, 100 ccm Eiswasser in ein Gemenge von 100 g Eis und 35 g reiner, konzentrierter Salzsäure, läßt man langsam unter gutem Rühren in eine mit Eis versetzte, ziemlich konzentrierte Lösung von 24 g xanthogensäurem Kalium einfließen.

Die Diazoverbindung scheidet sich alsbald als citronengelber Niederschlag ab, der beim längeren Turbinieren unter Kühlung sich spontan unter heftiger Erwärmung und Stickstoffentwicklung zu einem braunen Öl zersetzt¹⁾. Nach Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbade wird das Öl mit Äther ausgeschüttelt. Das isolierte Reaktionsprodukt wurde in geringen Mengen fest erhalten, aber bis jetzt habe ich auf die Reindarstellung der Xanthogenverbindung verzichtet, vielmehr wurde der Ätherrückstand mit 80 ccm Alkohol aufgenommen, eine Lösung von 20 g Kaliumhydrat in 10 ccm Wasser zugesetzt und 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird der ölige Rückstand mit Eis gekühlt und die gebildete *o*-Mercapto-phenylelessigsäure mit Salzsäure in Freiheit gesetzt; durch Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Wasser oder Benzol-Ligroin wird sie in glänzenden, farblosen Blättchen erhalten, die bei 96—97° schmelzen.

Dieselbe Verbindung wurde in kleinen Mengen aus der weiter oben beschriebenen *o*-Rhodan-phenylelessigsäure erhalten. 1.5 g *o*-Rhodan-phenylelessigsäure wurden in mäßig verdünnter Natronlauge gelöst

¹⁾ Man gelangt auch zum Ziel, wenn man die Diazolösung in 60—70° warme, sodaalkalische Kaliumxanthogenatlösung einfließen läßt.

und unter Zusatz von 3 g Natriumsulfid zur Trockne gedampft. Beim Ansäuern der Reaktionsmasse mit verdünnter Salzsäure fällt ein krystallisiertes Produkt aus, das, aus heißem Wasser umkrystallisiert, in farblosen Blättchen vom Schmp. 96—97° erhalten wird.

Auch das Gemisch dieser Verbindung mit der über das Xanthogenat erhaltenen schmilzt bei 96—97°. Beide geben beim Erhitzen ihrer Lösung in Acetanhydrid mit Isatinanilid eine fuchsinrote Färbung infolge Bildung eines weiter unten zu beschreibenden Farbstoffs. Die Identität beider Verbindungen ist dadurch sichergestellt, und die Analyse des nach dem Leuckartschen Verfahren dargestellten Produktes beweist, daß wirklich die *o*-Mercapto-phenylelessigsäure vorliegt. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, ferner schwer löslich in Ligroin. Aus Benzol-Ligroin erhält man sternförmig gruppierte, gelbliche Blättchen.

0.1758 g Sbst.: 0.2468 g BaSO₄.

C₈H₈O₂S. Ber. S 18.96. Gef. S 19.27.

2-Keto-dihydro-1-thionaphthen (*Thio-oxindol*) (Formel IV).

Erhitzt man die *o*-Mercapto-phenylelessigsäure, so spaltet sie Wasser ab, und bei 260—265° geht ein schwach gelbliches Öl über. Man nimmt am besten das Öl aus dem Destillat mit Äther auf, und trocknet die ätherische Lösung über Chlorcalcium. Nach Abdunsten des Äthers fraktioniert man und erhält ein bei 260—264° unter 733 mm Druck siedendes gelbliches Öl, das in der Kälte zu weißen Krystallnadeln erstarrt, die schon bei Handwärme schmelzen. Um die Krystalle von geringen Mengen eines nicht erstarrenden Öles zu befreien, preßt man sie auf Ton ab.

Dieser Vorgang entspricht vollständig dem Übergang der *o*-Oxy-phenylelessigsäure in ihr Lacton, das Isocumaranon. Ebenso wie dieses letztere ist das erhaltene Produkt unlöslich in kalter Sodalösung, während die *o*-Mercapto-phenylelessigsäure sofort unter Kohlensäureentwicklung in Lösung geht. In heißer Natronlauge dagegen ist es löslich, und beim Abkühlen krystallisiert aus konzentrierten Lösungen ein schwer lösliches Natriumsalz aus, das mit Säure zerlegt, die bei 96—97° schmelzende *o*-Mercapto-phenylelessigsäure regeneriert¹⁾. Schon diese Tatsachen allein beweisen, daß die durch Destillation der *o*-Mercapto-phenylelessigsäure erhaltene Verbindung nichts anderes sein

¹⁾ Es ist dies übrigens das einfachste Verfahren zur Reinigung dieser Säure; man destilliert das Rohprodukt, löst das erhaltene Lacton in Natronlauge und gewinnt aus dem gebildeten Natriumsalz durch Ansäuern die reine *o*-Mercapto-phenylelessigsäure.

kann, als ihr inneres Anhydrid, das Analogon des Isocumaranon und des Oxindols in der Thionaphthenreihe. Dieselbe wäre anzusprechen als das 2-Keto-dihydro-1-thionaphthen, kürzer als 2-Thionaphthon oder Thiooxindol.

0.1360 g Sbst.: 0.3230 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.1356 g Sbst.: 0.2054 g BaSO₄.

C₈H₆OS. Ber. C 64.00, H 4.00, S 21.35.
Gef. » 64.77, » 4.24, » 20.79.

3-Thionaphthen-2-indolindigo (Formel V).

Erhitzt man eine Lösung molekularer Mengen von 2-Keto-dihydro-1-thionaphthen oder auch der freien Säure und Isatinanilid in Essigsäureanhydrid längere Zeit am Steigrohr zum Sieden, so färbt sich die Lösung fuchsinrot, und beim Abkühlen krystallisiert der Farbstoff in violett-schwarzen, bronzeglänzenden Nadeln aus. Aus Xylol umkrystallisiert, schmilzt er bei 250° und zeigt alle Eigenschaften des von P. Friedländer beschriebenen 3-Thionaphthen-2-indolindigos. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, und gibt mit rauchender Schwefelsäure eine violettrote Lösung; mit Sodalösung wird sie entfärbt, doch erscheint die Farbe beim Ansäuern wieder.

[*p*-Dimethylamido-benzyliden]-thiooxindol (Formel VI).

1 g Thiooxindol wird mit 1 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in methylalkoholischer Lösung und unter Zusatz von einigen Tropfen Piperidin als Kondensationsmittel mehrere Stunden lang unter Rückfluß erwärmt. Die Lösung färbt sich bald orangerot, und nach längerem Kochen scheiden sich prachtvolle, stahlblau-metallglänzende, im durchfallenden Licht blutrot gefärbte Krystalle ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 164—165° schmelzen. Mit konzentrierter Salzsäure bildet sich eine gelbe Lösung, offenbar unter Bildung des Chlorhydrats, das mit viel Wasser zu hydrolysieren scheint. Wolle und Seide werden aus saurem Bade in orangen Tönen angefärbt.

0.1921 g Sbst.: 8.2 ccm N (15°, 751 mm).

C₁₇H₁₅OSN. Ber. N 4.98. Gef. N 4.92.

Ein eingehenderes Studium der beschriebenen Verbindungen, sowie andere Umwandlungen der *o*-Diazo-phenylessigsäure möchte ich mir bis auf weiteres reservieren.

Chemieschule, Mülhausen i. Els.