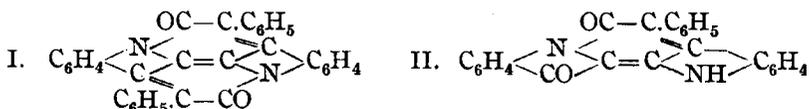


wieder ausscheidet. Bei raschem Umlösen aus Alkohol scheiden sich zunächst noch braune, nicht einheitliche Krystalle aus. In Alkali ist das Produkt unlöslich. Oxygruppen sind also nicht gebildet worden. Offenbar handelte es sich um eine Reaktion zwischen den Methyl- und den Ketogruppen. Bei den 1-Methyl-anthrachinonen wird das Methyl mit der benachbarten *o*-ständigen Ketogruppe reagieren, während beim 2-Methyl-anthrachinon und seinen Derivaten die Methylgruppe mit der *p*-ständigen Ketogruppe in Reaktion tritt. Es ist anzunehmen, daß hier ähnliche Beziehungen zwischen den genannten Gruppen existieren, wie sie beim 1- und 2-Amino-anthrachinon maßgebend sind, und daß die Entstehung der Färbung der hier beschriebenen Produkte auf ganz ähnliche Weise zustande kommt wie bei den Aminokörpern. Eine entgültige Entscheidung kann erst nach eingehender Untersuchung auf dem sehr umfangreichen Gebiet gefällt werden.

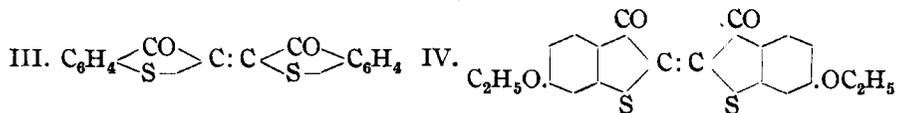
330. Theodor Posner und Ernst Wallis: Beiträge zur Kenntnis der Indigo-Gruppe, V.: Über einige Abkömmlinge des Thioindigos¹⁾.

(Eingegangen am 19. August 1924.)

Bei den Arbeiten über die Einwirkung von nitrosen Gasen auf Indigo und Tolyindigo hatte der eine von uns²⁾ neben einer Oxydation den Ersatz der Wasserstoffatome beider NH-Gruppen durch Nitrosogruppen angenommen. Bei der weiteren Untersuchung, über die demnächst berichtet werden soll, waren vorübergehend Zweifel an der Richtigkeit dieser Ansicht aufgetaucht, weil Nitrosierungsprodukte ähnlicher Art auch bei der Einwirkung nitrosen Gase auch aus dem sog. Lackrot Ciba B (I) erhalten wurden, das keine NH-Gruppen mehr enthält. Es lag



daher nahe, anzunehmen, daß die allen untersuchten Ausgangsmaterialien gemeinsame Äthylen-Bindung der Angriffspunkt für die nitrosen Gase sei, und daß die primär entstehenden Einwirkungsprodukte dem Typus der Pseudonitrosite oder der Dinitrüre bzw. Nitronitrite³⁾ entsprechen. War diese Auffassung, für die auch gewisse Beobachtungen über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Indigo zu sprechen schienen, richtig, so erschien es nicht unmöglich, auch vom Thioindigo (III) ähnliche Nitrosierungsprodukte zu erhalten. Es gelang uns aber weder beim Thioindigo,



noch bei einem Kernsubstitutions-Derivat desselben, dem Thioindigo-Orange R von Kalle (6.6'-Diäthoxy-thioindigo [IV]), durch Ein-

¹⁾ IV. Abhandlung: Posner u. Kemper, B. 57, 1311 [1924].

²⁾ Posner u. Aschermann, B. 53, 1925 [1920]; Posner u. Heumann, B. 56, 1621 [1923].

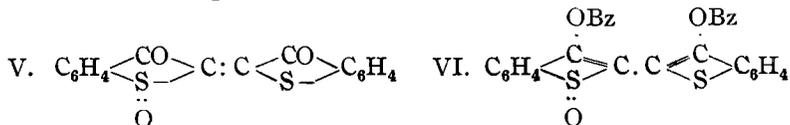
³⁾ Wieland, A. 424, 72 [1921].

wirkung von nitrosen Gasen irgendwelche stickstoff-haltige Produkte zu erhalten. Die genannten Farbstoffe sind sehr viel beständiger gegen nitrose Gase, als der gewöhnliche Indigo und seine bisher untersuchten Derivate. Eine nennenswerte Einwirkung konnte nur beim Einleiten der nitrosen Gase in eine Eisessig-Suspension des unsubstituierten Thioindigos erzielt werden, und hier war Thionaphthenchinon (IX) das einzige faßbare Produkt. Es ließ sich also nur eine sehr langsam verlaufende Oxydationswirkung der nitrosen Gase feststellen, während Bis-indol-indigo zunächst sehr leicht Nitrosoderivate liefert. Dieser Befund scheint uns dafür zu sprechen, daß der Angriffspunkt für die Nitrosierung beim gewöhnlichen Indigo in den Imidogruppen, und nicht in der Äthylen-Doppelbindung zu suchen ist.

Da wir auch den Verlauf der Oxydation bei den Acylderivaten des Thioindigos verfolgen wollten, untersuchten wir zunächst noch die Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf den Thioindigo selbst. Hierüber finden sich in der Literatur nur wenige und ungenaue Angaben. Lanfry⁴⁾ konnte bei Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig nur harzige Oxydationsprodukte erhalten. Dagegen konnten die Höchster Farbwerke⁵⁾ bei der Oxydation von Thioindigo mit starker Salpetersäure bei Zimmertemperatur ein krystallinisches Produkt gewinnen, das durch Addition von einem Atom Sauerstoff entstanden ist, dessen Konstitution aber nicht näher untersucht wird. Das gleiche Oxydationsprodukt, $C_{16}H_8O_3S_2$, konnten die Höchster Farbwerke⁶⁾ dann auch mit Hilfe von Chromsäure erhalten. In einer kurzen Notiz gibt dann noch Danaila⁷⁾ an, er habe bei der Oxydation von Thioindigo, $C_{16}H_8O_2S_2$, drei Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{16}H_8O_3S_2$, $C_{16}H_8O_4S_2$ und $C_{16}H_8O_5S_2$ isolieren können. Er erwähnt aber weder, auf welche Weise er diese Stoffe erhalten hat, noch beschäftigt er sich mit ihrer Konstitution.

Wir konnten bisher nur zwei Oxydationsprodukte erhalten, in denen das Thioindigo-Skelett noch unverändert ist, nämlich die Verbindungen $C_{16}H_8O_3S_2$ und $C_{16}H_8O_4S_2$, und konnten deren Konstitution feststellen.

Die Verbindung $C_{16}H_8O_3S_2$, die entsprechend den Patentangaben⁴⁾ aus Thioindigo und starker Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, ist Thioindigo-monosulfoxyd (V). Schon die tiefscharlachrote Farbe und die Verküppbarkeit dieses Produktes deutet darauf hin, daß in



demselben die chromophore Gruppierung $O = C - C = C - C = O$ noch unverändert geblieben ist. Dies konnte dadurch bewiesen werden, daß sich der Körper in der Hydrosulfit-Küpe zu einem Dibenzoyl-thioindigweiß-monosulfoxyd (VI) benzoilyieren läßt. In der Küpe ist also die Sulfoxydgruppe noch vorhanden, wenn man aber die Küpe sich an der Luft oxydieren läßt, scheidet sich nicht das Sulfoxyd wieder aus, sondern Thioindigo. Dies Verhalten ist auch schon von den Höchster Farbwerken⁸⁾ beobachtet

⁴⁾ C. r. 155, 1517; C. 1913, I 710.

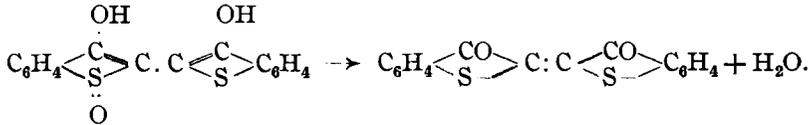
⁵⁾ D. R. P. 202707; C. 1908, II 1707.

⁶⁾ D. R. P. 202708; C. 1908, II 1707.

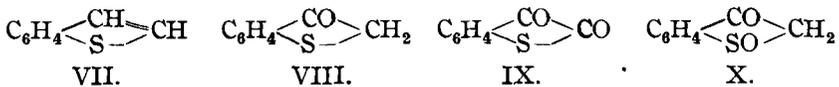
⁷⁾ Bl. [4] 7, 359; C. 1910, I 2096.

⁸⁾ D. R. P. 207574; C. 1909, I 1205.

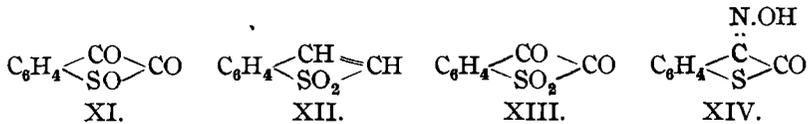
worden, denn diese geben an, daß sich bei der Reoxydation der Küpe nicht der alkali-lösliche Ausgangsstoff, sondern ein in Alkali unlöslicher roter Körper abscheidet, und daß die auf der Faser erhaltenen Färbungen in Farbton und Echtheitseigenschaften mit der Thioindigo-Färbung übereinstimmen. Das freie Thioindigweiß-monosulfoxyd erleidet also offenbar sehr leicht intramolekulare Disproportionierung:



Die leichte Reduzierbarkeit der Sulfoxydgruppe zeigt sich auch darin, daß sowohl mit Essigsäure-anhydrid und Zinkstaub, als auch bei längerem Kochen mit Benzoylchlorid und Pyridin die Acylderivate des Thioindigweiß erhalten werden. Auch gegen Alkali ist das Thioindigo-monosulfoxyd ziemlich empfindlich. Es läßt sich zwar zunächst unverändert verküpen, wird aber beim Erhitzen mit Natronlauge gespalten, wobei nur Thionaphthenchinon (IX) erhalten werden konnte. Wahrscheinlich entsteht durch

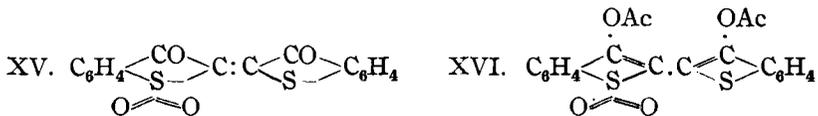


Hydrolyse zunächst neben Thionaphthenchinon auch Thioindoxyl-sulfoxyd (X), das aber ebenfalls zu Thionaphthenchinon oxydiert wird, oder es entstehen nebeneinander Thioindoxyl (VIII) und Thionaphthenchinon-sulfoxyd (XI), zwischen denen dann Disproportionierung und



weitere Oxydation stattfindet.

Das zweite Oxydationsprodukt, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2$, entsteht, wenn man Thioindigo mit Eisessig und starker Salpetersäure bis zur Lösung kocht. Die intensive Färbung und die Tatsache, daß bei der Verküpfung dieses Produktes nur H_2 aufgenommen wird, ohne daß eine weitere Wegnahme von Sauerstoff erfolgt, zeigen, daß der bei der Oxydation aufgenommene Sauerstoff am Schwefel und nicht an der Äthylen-Bindung eingetreten ist. Danach könnte ein Disulfoxyd oder ein Monosulfon des Thioindigos vorliegen. Gegen die Sulfoxyd-Natur spricht das Ergebnis, daß beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid ein Diacetylderivat (XVI) entsteht, das die beiden bei der Oxydation aufgenommenen Sauerstoffatome noch enthält.



Die Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2$ ist also das Thioindigo-monosulfon (XV). Die Richtigkeit dieser unsymmetrischen Formel wird schließlich noch dadurch bewiesen, daß bei der Spaltung mit Alkali neben Thionaphthenchinon (IX) Thionaphthenchinon-sulfon (XIII) entsteht, das durch Reduktion zu

dem schon bekannten⁹⁾ Thionaphthen-sulfon (XII) charakterisiert werden konnte.

Da der eine von uns schon seit längerer Zeit mit dem Studium der Acylderivate indigoide Farbstoffe beschäftigt ist, wurde auch das Verhalten des Thioindigos in dieser Hinsicht untersucht. Zunächst prüften wir die Einwirkung von Säure-chloriden und Säure-anhydriden auf den Thioindigo selbst, und zwar ohne weitere Zusätze. Wie zu erwarten war, konnte weder mit Essigsäure-anhydrid und Acetylchlorid¹⁰⁾, noch mit Benzoylchlorid¹¹⁾ eine Einwirkung beobachtet werden. Ebensowenig wurde der Thioindigo durch Phenyl-essigsäurechlorid¹²⁾ oder Phenyl-essigsäure-ester¹³⁾ und Malonsäure-ester¹⁴⁾ verändert. Auch die Einwirkung von Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kupferpulver¹²⁾ veränderte den Thioindigo nicht. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß im gewöhnlichen Indigo bei allen diesen Umwandlungen die NH-Gruppen den Angriffspunkt bieten; denn fände der erste Eingriff an der Äthylen-Bindung statt, so sollte man auch beim Thioindigo irgendeine Einwirkung erwarten.

Im Gegensatz hierzu führten die verschiedenen Methoden der reduktiven Acylierung natürlich glatt zu Acylderivaten des Thioindigweiß. Für die Diacylderivate des gewöhnlichen Indigweiß hat Grandmougin¹⁵⁾ mit ziemlicher Sicherheit bewiesen, daß jedenfalls bei der Einwirkung von Säure-chloriden oder -anhydriden auf Indigweiß oder dessen Alkalisalze Verbindungen entstehen, in denen die Acylgruppen an Sauerstoff gebunden sind. Inwieweit man den Anschauungen Grandmougins über das beim Diacetyl-indigweiß beobachtete Auftreten zweier isomerer Formen wird beistimmen können, ist eine andere Frage. Aus dem *O*-Diacetyl-indigweiß entsteht bei der Oxydation der *N*-Diacetyl-indigo; es findet also eine Wanderung der Acylgruppen statt. Madelung¹⁶⁾ zieht für die Acylderivate des Indigweiß auch Formeln in Betracht, in denen die Acylgruppen an die Äthylen-Bindung herangetreten sind, bringt aber gegen diese Annahme selbst so schwerwiegende Bedenken vor, daß man diese Möglichkeit wohl vernachlässigen kann. Wenn Madelung aber folgert, daß beiden Isomeren trotz ihrer Oxydierbarkeit zu Diacetyl-indigo nicht die Konstitution eines in den Iminogruppen acetylierten Indigweiß zukommt, weil die beiden isomeren Diacetyl-indigweiß im Gegensatz zum *N*-Acetyl-indoxyl gegen Keton-Reagenzien indifferent sind, so halten wir diese Argumentation nicht für sehr beweiskräftig, weil die charakteristischen Reaktionen der Ketogruppe häufiger durch Eintritt von Substituenten in der Nachbarschaft behindert werden. Als wahrscheinlichste Deutung für die beiden Isomeren des Diacetyl-indigweiß nimmt dann Madelung eine *cis-trans*-Stereoisomerie im Sinne einer ringförmigen Formel (XVII) an, in der die Acetyl-Reste sowohl am Stickstoff wie am Sauerstoff haften.

Wir haben vorläufig festgestellt, daß ein und dasselbe Dibenzoyl-thioindigweiß entsteht, wenn man Thioindigo längere Zeit mit Benzoylchlorid und Pyridin behandelt oder in der alkalischen Hydrosulfit-Küpe

⁹⁾ Lanfry, C. r. **154**, 519; C. **1912**, I 1319.

¹⁰⁾ Liebermann, Dickhuth, B. **24**, 4132 [1891].

¹¹⁾ Dessoulavy, Dissertat., Neufchatel 1909, Anhang, S. 66.

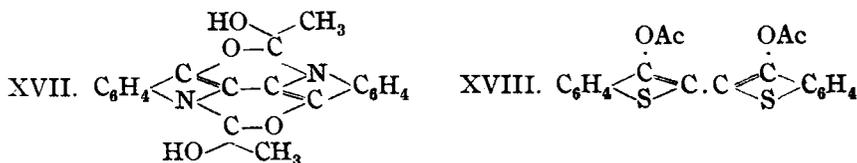
¹²⁾ Engi, Z. Ang. **27**, 144 [1914].

¹³⁾ Posner, Kemper, B. **57**, 1311 [1924].

¹⁴⁾ Posner, Pyl, B. **56**, 31 [1923].

¹⁵⁾ C. r. **174**, 758; C. **1922**, III 372.

¹⁶⁾ B. **57**, 246 [1924].



nach Schotten-Baumann benzoyliert. Der Eintritt einer Reduktion im ersteren Falle entspricht einer älteren Beobachtung von Heller¹⁷⁾, die wir bei allen indigoiden Farbstoffen bestätigt fanden. Ein Diacetyl-thioindigweiß erhielten wir aus Thioindigo mit Essigsäure-anhydrid und Zinkstaub. Daß wir auf keine Weise Tetra-acylderivate erhalten konnten, erscheint selbstverständlich, wurde aber trotzdem nachgeprüft. Es ergibt sich daraus, daß das S-Atom keinerlei Neigung zeigt, Säure-Reste, etwa unter Übergang in eine höhere Wertigkeitsstufe, zu binden. Eine Formulierung im Sinne der Konstitution XVII wird daher für die Thioindigo-Derivate äußerst unwahrscheinlich. Gegen die Kettung der Acyl-Reste an die C-Atome der Äthylen-Bindung sprechen auch hier die meisten der schon von Madelung dagegen ins Feld geführten Gründe. Dazu kommt noch unsere Beobachtung, daß sich auch die vorher erwähnten Oxydationsverbindungen Thioindigomonosulfoxyd (V) und Thioindigo-monosulfon (XV) in ganz analoger Weise in der Hydrosulfit-Küpe diacylieren lassen, während man für den Fall, daß die Acylgruppen an die C-Atome träten, bei diesen unsymmetrisch gebauten Stoffen eine Verschiedenheit in der Reaktionsfähigkeit der beiden CH-Gruppen der Leukoverbindung erwarten könnte. Man wird also für die Formulierung der Diacylverbindungen der Thioindigo-Reihe doch wieder zu der alten Formel einer *O*-Diacylverbindung (XVIII) gedrängt.

Andererseits verhalten sich die hier beschriebenen Diacylverbindungen denjenigen des gewöhnlichen Indigos sehr ähnlich. Die Acylgruppen werden von Sauerstoff sehr leicht abgespalten, und die Acylverbindungen werden infolgedessen sehr leicht oxydiert. In unserem Falle wird dadurch Thioindigo bzw. dessen Monosulfon erhalten, da die beim gewöhnlichen Indigo eintretende Wanderung der Acylgruppen hier natürlich unterbleibt. Danach scheint uns vorläufig kein zwingender Grund vorzuliegen, für die Acylderivate des Indigweiß eine andere Formulierung heranzuziehen, als für diejenigen des Thioindigweiß. Hieraus ergab sich für uns die Frage, ob es sich in dem vorläufig vereinzelt gebliebenen Falle des Diacetyl-indigweiß überhaupt um einestellungs- oder Raum-Isomerie handelt. Mit der Prüfung dieser Frage sind wir schon seit längerer Zeit beschäftigt.

Beschreibung der Versuche.

I. Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Thioindigo¹⁸⁾.

Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoholische oder ätherische Suspension von Thioindigo konnte keine Einwirkung beobachtet werden. Läßt man aber auf eine Suspension von 7 g Thioindigo in 700 ccm Eisessig unter gleichzeitiger Erwärmung einen lebhaften Strom nitrosen Gase wirken, so tritt langsam eine Aufhellung der Farbe ein. Man wiederholt das Einleiten am nächsten Tage noch einmal, verdrängt die nitrosen Gase mit Kohlen-

¹⁷⁾ B. 36, 2764 [1903].

¹⁸⁾ Der Firma Kalle & Co. danken wir auch an dieser Stelle verbindlichst für die gütige Überlassung der benötigten Farbstoffe.

säure und filtriert heiß. Auf dem Filter bleibt unveränderter Thioindigo (4 g) zurück, während sich aus dem Filtrat ein gelbroter flockiger Niederschlag (1.5 g) abscheidet, der nach dem Umkrystallisieren bei 121° schmilzt.

0.1344 g Sbst.: 0.1920 g BaSO₄. — C₈H₄O₂S. Ber. S 19.5. Gef. S 19.6.

Danach liegt Thionaphthenchinon¹⁹⁾ (IX) vor. Das daraus dargestellte Oxim zeigte den Schmp. 185°, während in der Literatur¹⁹⁾ 186° angegeben ist.

Thioindigo-monosulfoxyd (V).

Zu 250 g Salpetersäure (D. 1.40) werden unter starkem Rühren 20 g sehr fein verteilter Thioindigo gegeben. Unter häufigem Umschütteln läßt man die Mischung 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei die anfangs braunrote Farbe allmählich in scharlachrot übergeht. Dann wird mit Wasser verdünnt und abfiltriert. Das scharlachrote Produkt löst sich mit violetter Farbe in konz. Schwefelsäure und fällt beim Verdünnen in roten Flocken wieder aus; es läßt sich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, mit Alkali und Hydrosulfit unverändert verköpen, wird aber von stärkerem Alkali in der Wärme leicht gespalten und von anderen Reduktionsmitteln leicht wieder zu Thioindigo reduziert. Zur Analyse wurde es aus Xylol umkrystallisiert und schmilzt über 300°; es ist unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in Alkohol, Benzol, Toluol und Aceton, in der Hitze leicht löslich in Xylol, Chloroform, Nitrobenzol und Pyridin.

0.1002 g Sbst.: 0.249 g CO₂, 0.0239 g H₂O. — 0.1081 g Sbst.: 0.1600 g BaSO₄.
C₁₈H₈O₃S₂. Ber. C 61.5, H 2.5, S 20.5. Gef. C 61.2, H 2.7, S 20.3.

Das Thioindigo-monosulfoxyd ist zuerst von den Höchster Farwerken⁶⁾ dargestellt worden. Vermutlich hat es auch Danaila⁷⁾ in Händen gehabt, der für eine Verbindung dieser Zusammensetzung den Schmelzpunkt gegen 325° angibt.

Dibenzoyl-thioindigweiß-monosulfoxyd (VI).

5 g des vorstehenden Sulfoxyds werden mit Wasser angeteigt und zu einer Lösung von 10 g Natriumhydrosulfit in 50 ccm Wasser und 100 ccm 20-proz. Natronlauge gegeben. Die bei 60° entstandene rotbraune Küpe wird nach dem Abkühlen mit 10 Portionen von je 5 g Benzoylchlorid und 15 ccm 20-proz. Natronlauge versetzt und unter Kühlung kräftig geschüttelt. Das abgeschiedene gelbrote Produkt wird abfiltriert und nach dem Trocknen aus Xylol umkrystallisiert. Das braungelbe Produkt ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich leicht löslich in Toluol, Xylol, Eisessig und Aceton. Schmp. 214—215°.

0.2174 g Sbst.: 0.5482 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1720 g Sbst.: 0.1524 g BaSO₄.
C₃₀H₁₈O₃S₂. Ber. C 68.9, H 3.5, S 12.3. Gef. C 68.8, H 3.5, S 12.2.

Kocht man dagegen 6 g Thioindigo-monosulfoxyd 6 Stdn. mit 100 ccm reinen Pyridins und 30 g Benzoylchlorid, so erhält man beim Eingießen der braunen Lösung in ein Gemisch von 200 ccm starker Salzsäure und 400 ccm Wasser eine braune, harzige Masse, die beim Erwärmen mit 400 ccm Alkohol ein grauweißes Pulver ungelöst läßt. Dasselbe schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Xylol bei 226° und ist identisch mit dem weiter unten beschriebenen Dibenzoyl-thioindigweiß (XVIII).

0.1383 g Sbst.: 0.1268 g BaSO₄. — C₃₀H₁₈O₄S₂. Ber. S 12.7. Gef. S 12.6.

¹⁹⁾ Bezdrik, Friedländer, Koeniger, B. 41, 235 [1908].

Erhitzt man 2 g Thioindigo-monosulfoxyd mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid und etwas Eisessig zum Sieden und versetzt allmählich mit 4 g Zinkstaub, so scheiden sich aus der farblos gewordenen, filtrierten Lösung beim Erkalten und Reiben Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Xylol bei 240° schmelzen und mit dem unten beschriebenen Diacetyl-thioindigweiß (XVIII) identisch sind.

Erwärmt man 5 g fein zerriebenes Thioindigo-monosulfoxyd mit 100 ccm 15-proz. Natronlauge, so tritt schnell Lösung ein. Bei Zusatz von Salzsäure unter Eiskühlung erhält man eine gelbbraune Abscheidung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 121° schmolz und durch Darstellung des Oxims (Schmp. 186°) sowie des Phenylhydrazons (Schmp. 163—164°) als Thionaphthenchinon¹⁹⁾ (IX) erwiesen wurde.

Thioindigo-monosulfon (XV).

Man erhitzt 5 g Thioindigo mit 500 ccm Eisessig und 10 ccm 94-proz. Salpetersäure etwa 2 Stdn. am Rückflußkühler, bis alles in Lösung gegangen ist. Der beim Erkalten der heiß filtrierten, dunkelroten Lösung abgeschiedene Niederschlag liefert beim Umkrystallisieren aus Eisessig braunrote Nadeln oder Prismen, die in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich sind und bei 300° noch nicht schmelzen. Das Produkt ist wenig löslich in Alkohol, Benzol und Toluol, leichter in Eisessig und leicht löslich in Nitrobenzol und Pyridin. Es läßt sich, wie das Sulfoxyd, mit alkalischem Hydrosulfit unverändert verküpen, wird aber beim Erhitzen mit Alkali allein gespalten. Gegen Reduktionsmittel ist es, im Gegensatz zum Sulfoxyd, sehr beständig.

0.1037 g Sbst.: 0.2218 g CO₂, 0.0222 g H₂O. — 0.1473 g Sbst.: 0.2105 g BaSO₄.
C₁₆H₈O₄S₂. Ber. C 58.5, H 2.5, S 19.5. Gef. C 58.3, H 2.4, S 19.6.

Das hier beschriebene Sulfon scheint nicht identisch zu sein mit einer Verbindung C₁₆H₈O₄S₂, die Danaila⁷⁾ kurz erwähnt, deren Schmelzpunkt er aber zu 245° angibt.

Dibenzoyl-thioindigweiß-monosulfon (XVI).

Das Thioindigo-monosulfon wird in der Küpe benzoyliert, wie dies vorher für das Sulfoxyd beschrieben worden ist, nur verwendet man etwas (20%) mehr Benzoylchlorid. Das erhaltene Produkt wird mit Alkohol ausgekocht und dann aus gleichen Teilen Xylol und Petroläther umkrystallisiert. Feines gelbes Pulver, das bei 228—229° unt. Zers. schmilzt, in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich, in Eisessig, Aceton, Xylol, Toluol und Benzol dagegen ziemlich leicht löslich ist.

0.1588 g Sbst.: 0.3866 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.1302 g Sbst.: 0.1173 g BaSO₄.
C₂₀H₁₈O₆S₂. Ber. C 66.9, H 3.4, S 11.9. Gef. C 66.4, H 3.7, S 12.1.

Diacetyl-thioindigweiß-monosulfon (XVI).

2 g Thioindigo-sulfon werden mit 30 ccm Essigsäure-anhydrid und etwas Eisessig und unter allmählicher Zugabe von 4 g Zinkstaub bis zur Entfärbung gekocht. Das Acetylprodukt scheidet sich aus der filtrierten Lösung beim Erkalten und Reiben als gelbes Pulver ab, das aus Xylol umkrystallisiert wird und dann bei 206° unt. Zers. schmilzt. Die Diacetylverbindung ist leicht löslich in Eisessig, schwerer in Xylol, Toluol und Benzol und unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

0.1974 g Sbst.: 0.4180 g CO₂, 0.0630 g H₂O. — 0.1081 g Sbst.: 0.1231 g BaSO₄.
C₂₀H₁₄O₆S₂. Ber. C 58.0, H 3.4, S 15.5. Gef. C 57.8, H 3.6, S 15.6.

Erwärmt man 5 g Thioindigo-monosulfon mit 100 ccm 15-proz. Natronlauge, so erhält man eine rotbraune Lösung, die beim Ansäuern mit Salzsäure in der Kälte eine an der Oberfläche schwimmende braune, harzige Masse und einen zu Boden fallenden krystallinischen Niederschlag abscheidet. Letzterer erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als Thionaphthenchinon¹⁹⁾ (IX) vom Schmp. 121°.

0.1720 g Sbst.: 0.3708 g CO₂, 0.0389 g H₂O. — 0.1270 g Sbst.: 0.1814 g BaSO₄.
C₈H₄O₂S. Ber. C 58.5, H 2.5, S 19.5. Gef. C 58.8, H 2.5, S 19.7.

Das daraus hergestellte Oxim (XIV) zeigte den richtigen Schmp. 186°.
0.2219 g Sbst.: 14.6 ccm N (16°, 754 mm). — C₈H₈O₂NS. Ber. N 7.8. Gef. N 7.7.

Thionaphthenchinon - sulfon (Thionaphthenchinon - S - dioxyd) (XIII).

Die bei der vorstehend beschriebenen Alkalisplaltung des Thioindigo-monosulfons erhaltene harzige Masse liefert beim Erkalten einer möglichst konzentrierten alkoholischen Lösung einen festen Niederschlag, der sich aus wenig Alkohol umkrystallisieren läßt. Rotbraune Krystalle vom Schmp. 265°, die in Wasser und Alkalien ziemlich löslich sind.

0.1312 g Sbst.: 0.2322 g CO₂, 0.0227 g H₂O. — 0.1158 g Sbst.: 0.1370 g BaSO₄.
C₈H₄O₄S. Ber. C 48.9, H 2.1, S 16.4. Gef. C 48.3, H 2.3, S 16.3.

Kocht man 2 g dieser Verbindung 2 Stdn. mit 30 ccm Eisessig und Zinkstaub, so liefert die farblos gewordene und mit starker Natronlauge übersättigte Lösung bei der Destillation mit Wasserdampf ein leicht erstarrendes Öl. Die so erhaltenen farblosen Nadeln zeigen den für das Thionaphthen-S-dioxyd²⁰⁾ (XII) angegebenen Schmp. 142°.

II. Acylderivate des Thioindigweiß.

Dibenzoyl-thioindigweiß (XVIII).

Die aus 20 g Thioindigo mit 240 ccm 12-proz. Natronlauge und 30 g Natriumhydrosulfit in 200 ccm Wasser hergestellte Küpe wird unter guter Kühlung nach und nach mit im ganzen 150 g Benzoylchlorid und 450 ccm 20-proz. Natronlauge versetzt und geschüttelt. Das abgeschiedene Produkt liefert durch Umkrystallisation aus Xylol fast farblose Krystalle vom Schmp. 227°, die in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich, in Benzol und Toluol wenig löslich, in Eisessig und Xylol dagegen ziemlich leicht löslich sind.

0.2839 g Sbst.: 0.7398 g CO₂, 0.0939 g H₂O. — 0.2129 g Sbst.: 0.1927 g BaSO₄.
C₃₀H₁₈O₄S₂. Ber. C 71.1, H 3.6, S 12.7. Gef. C 71.1, H 3.7, S 12.4.

Ein Produkt von völlig gleichen Eigenschaften, das, mit dem eben beschriebenen gemischt, keine Schmelzpunkts-Depression zeigt, entsteht durch 6-stdg. Kochen von 6 g Thioindigo mit 100 ccm reinem Pyridin und 30 g Benzoylchlorid. Die beim Eingießen in ein Gemisch von 200 ccm starker Salzsäure und 400 ccm Wasser abgeschiedene braune Schmiere liefert beim Erwärmen mit Alkohol ein graues Pulver, das aus Xylol umkrystallisiert wird.

0.1160 g Sbst.: 0.3030 g CO₂, 0.0387 g H₂O. — 0.1766 g Sbst.: 0.1630 g BaSO₄.
C₃₀H₁₈O₄S₂. Ber. C 71.1, H 3.6, S 12.7. Gef. C 71.2, H 3.7, S 12.7.

Wenn man die vorstehende Benzoylverbindung mit alkohol. Kalilauge erwärmt, wird Thioindigo zurückgebildet. Ebenso, wenn man dieselbe

²⁰⁾ Lanfry, C. r. 154, 519; C. 1912, I 1319.

in Eisessig suspendiert und in der Kälte etwa 2 Stdn. lang nitrose Gase einleitet und dann aus Xylol umkrystallisiert.

0.1106 g Sbst.: 0.2629 g CO₂, 0.0344 g H₂O. — 0.1100 g Sbst.: 0.1710 g BaSO₄.
C₁₆H₈O₂S₂. Ber. C 64.8, H 3.4, S 21.6. Gef. C 64.7, H 3.5, S 21.4.

Wenn man 7 g Dibenzoyl-thioindigweiß mit 700 ccm Eisessig und 20 ccm konz. Salpetersäure schwach anwärmt, tritt augenblicklich Rotfärbung (Rückbildung von Thioindigo) ein. Nach 2-stdg. Kochen ist fast alles gelöst, und aus der heiß filtrierten Lösung krystallisiert beim Erkalten das oben beschriebene Thioindigo-monosulfon (XV).

0.1074 g Sbst.: 0.2296 g CO₂, 0.0240 g H₂O. — 0.1277 g Sbst.: 0.1794 g BaSO₄.
C₁₆H₈O₄S₂. Ber. C 58.5, H 2.5, S 19.5. Gef. C 58.3, H 2.5, S 19.3.

Diacetyl-thioindigweiß (XVIII).

2 g Thioindigo werden mit 30 ccm Essigsäure-anhydrid und etwas Eisessig unter allmählichem Zusatz von 4 g Zinkstaub bis zur Entfärbung gekocht. Die heiß filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten und Reiben einen farblosen Niederschlag ab, der aus Xylol umkrystallisiert wird. Schmp. 240° (unt. Zers.), unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Benzol.

0.1887 g Sbst.: 0.4340 g CO₂, 0.0639 g H₂O. — 0.1938 g Sbst.: 0.2380 g BaSO₄.
C₂₀H₁₄O₄S₂. Ber. C 62.8, H 3.7, S 21.1. Gef. C 62.7, H 3.8, S 21.2.

Dibenzoyl-6.6'-diäthoxy-thioindigweiß.

Thioindigo-Orange R von Kalle (IV) wird genau ebenso in der Küpe benzyliert, wie dies oben für Thioindigo beschrieben ist. Das Produkt färbt sich schon beim Umkrystallisieren aus Xylol wieder rötlich und schmilzt bei 260°. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Eisessig, ziemlich leicht löslich in Benzol. Ein mit dem eben beschriebenen Körper identisches Produkt erhält man durch 6-stdg. Kochen von Thioindigo-Orange R mit Pyridin und Benzoylchlorid. Die Aufarbeitung geschieht wie bei der Benzylierung des Thioindigos.

0.1833 g Sbst.: 0.4574 g CO₂, 0.0735 g H₂O.
C₃₄H₂₈O₆S₂. Ber. C 68.7, H 4.4. Gef. C 68.1, H 4.5.

Diacetyl-6.6'-diäthoxy-thioindigweiß.

2 g Thioindigo-Orange R werden mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid, etwas Eisessig und 4 g Zinkstaub bis zur Entfärbung gekocht. Das aus der heiß filtrierten Lösung beim Erkalten und Reiben ausfallende Produkt wird aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Krystalle, die sich an der Luft bald rosa färben. Schmp. 232° (unt. Zers.), unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in Eisessig und Benzol.

0.2738 g Sbst.: 0.6102 g CO₂, 0.1160 g H₂O.
C₂₄H₂₂O₆S₂. Ber. C 61.3, H 4.7. Gef. C 60.8, H 4.7.

Greifswald, Chem. Institut d. Universität, August 1924.