

N-Methyl-Py-*m*-xylyl-1.9(*peri*)-pyrrolino-anthroxylyl-(10)
+ *n*-Heptan.

Man löst 0.1 g reines *N*-methyliertes Radikal in 20 ccm siedendem *n*-Heptan, fügt 40 ccm kaltes Heptan hinzu, kühlt noch etwas ab und dunstet im Vakuum ein. Unreine Krystalle, die sich am Anfang ausscheiden sollten, werden durch Filtrieren beseitigt. Der Trockenrückstand, im Vakuum über festem Paraffin auf konstantes Gewicht gebracht, besteht aus einheitlichen hellroten, fächer-artig vereinigten, an den Enden abgeschrägten, länglichen Krystalltafeln.

Der Gehalt an Heptan wurde aus dem Gewichtsverlust bestimmt, den die Krystalle beim Erhitzen auf 100° während 10 Min. erleiden.

0.0429, 0.0483 g Stbst.: Rückstand 0.0331, 0.0374 g.

$C_{24}H_{20}ON + C_7H_{16}$ (338 + 100). Ber. $C_{24}H_{20}ON$ 0.0331, 0.0373 g.

Die Verbindung ist in Lösung mehr oder weniger weitgehend dissoziiert und löst sich daher in organischen Mitteln mit den gleichen Farben wie das freie Radikal. Auch die benzinische Lösung wird im direkten Sonnenlichte rasch entfärbt.

291. Eugen Riesz: Über die oxydative Aufspaltung des Thioindigorots.

[Aus d. Bundes-Lehr- u. Versuchsanstalt für chem. Industrie, Wien.]

(Eingegangen am 3. Juni 1931.)

Die Aufspaltung indogener Verbindungen war bisher fast ausschließlich von P. Friedländer und seinen Mitarbeitern, und zwar an Indol-indigos und auch an gemischten Thionaphthen-indol-indigos studiert worden¹⁾. Die Aufspaltung wurde hierbei durch Einwirkung von Alkali, und zwar alkohol. Lauge, erzielt. Als Spaltstücke resultierten Indoxyl-aldehyd bzw. Oxindol-aldehyd und Anthranilsäure bzw. auch Oxythionaphthen-aldehyd.

Die Methode der alkalischen Aufspaltung versagt jedoch bei reinen Bis-thionaphthen-indigos, weshalb in vorliegender Arbeit eine oxydative Aufspaltung, und zwar im sauren Medium, versucht wurde. Die Einwirkung von Oxydanzien auf Thioindigo war schon Gegenstand einiger Publikationen und Patente. Hierbei waren aber bisher nur sauerstoffreichere Produkte von Küpenfarbstoff-Charakter, aber keine Spaltstücke erhalten worden²⁾. Erst in jüngster Zeit, lange nach Abschluß vorliegender Untersuchung, erschien eine interessante Arbeit von R. Pummerer und F. Luther³⁾, in welcher über die Aufspaltung des 2-Thionaphthen-9-phenanthren-indigos mittels Ozons in nitrobenzolischer Lösung berichtet wird, wobei als Spaltprodukte in der Hauptsache Phenanthrenchinon und Thionaphthenchinon entstanden.

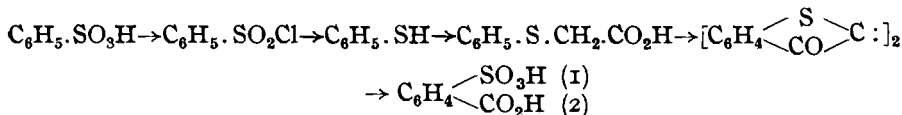
In der hier vorliegenden Arbeit wurde Thioindigorot mehrere Stunden mit einem Überschuß von rauchender und konzentrierter Salpetersäure

¹⁾ Monatsh. Chem. **29**, 369 [1908]; B. **41**, 1035 [1908], **48**, 1971 [1910], **44** 3099 [1911].

²⁾ Deutsch. Reichs-Pat. 202707, 202708, 207574; Amer. Pat. 898738; Französ. Pat. 399645; Engl. Pat. 8381; C. **1908**, II 1707, **1909**, I 1205; S. Danaila, Bull. Soc. chim. France [4] **7**, 359; C. **1910**, I 2096. ³⁾ B. **64**, 832 [1931].

erhitzt, wobei schließlich ein wasser-lösliches Produkt, offenbar eine Sulfonsäure, entstand. Deren Alkalisalz lieferte bei der Behandlung mit Phosphor-pentachlorid ein Säurechlorid, das bei der Einwirkung von Ammonium-carbonat Saccharin lieferte⁴⁾. Bei der Reduktion des Chlorides konnte Thio-salicylsäure isoliert werden⁴⁾. Aus diesem Befund geht eindeutig hervor, daß das Thioindigorot durch die Salpetersäure zur Benzoe-*o*-sulfon-säure oxydiert worden war. Falls am isocyclischen Kern des Thioindigos noch Seitenketten sitzen, resultiert nach der Oxydation selbstverständlich eine Polycarbonsäure.

Die Methode bietet einerseits die Möglichkeit, thioindigoide Farbstoffe noch unbekannter Konstitution in bekannte Verbindungen überzuführen und sie auf diese Weise aufzuklären, andererseits jedoch gestattet sie es, in aromatische Sulfonsäuren, Sulfochloride oder Mercaptane eine Carboxylgruppe in Orthostellung einzuführen, wobei Thio-glykolsäure bzw. Thioindigo die Zwischenstufen bilden:



Beschreibung der Versuche.

10 g feinpulverisiertes Thioindigorot wurden in eine Mischung von 50 g rauchender und 50 g konzentrierter Salpetersäure eingetragen und hierauf bei ca. 80° 8 Stdn. unter Rückflußkühlung erwärmt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser ausgegossen und unter Zusatz von konz. Salzsäure einigemal am Wasserbad eingedampft, um die Salpetersäure zu vertreiben. Hierauf wurde mit Wasser aufgenommen, mit Soda neutralisiert, zur Staub-trockne eingedampft und der Rückstand mit der 5-fachen Menge Phosphor-pentachlorid 3 Stdn. auf 40° erwärmt. Nach dem Ausgießen auf Eis schied sich ein öliges Säurechlorid ab, welches ohne weitere Reinigung am Wasser-bade mit Ammoniumcarbonat bis zum Entweichen allen überschüssigen Ammoniaks erwärmt wurde. Der schließlich verbleibende Rückstand wurde in Wasser aufgenommen — er hatte süßen Geschmack — hierauf angesäuert und das sich hierbei abscheidende Produkt nach dem Umkrystallisieren aus Aceton durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt 223° mit Saccharin identifiziert. In der Mutterlauge konnte das Ammoniumsalz der *o*-Cyan-benzol-sulfonsäure nachgewiesen werden⁵⁾.

Bei der nach der Methode von R. List u. M. Stein vorgenommenen Reduktion⁶⁾ des Säurechlorids mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in ätherischer Lösung wurde Thio-salicylsäure (Schmp. 164°) und das innere Anhydrid der *o*-Oxymethyl-benzol-sulfonsäure (Schmp. 112°) gefaßt.

⁴⁾ vergl. R. List u. M. Stein, B. 31, 1650, 1666 [1898].

⁵⁾ B. 31, 1650 [1898].

⁶⁾ B. 31, 1666 [1898].