

der Adsorptionsverbindungen gleicht. Weit charakteristischere Komplexe entstehen mit Silberperchlorat, wie wir schon früher<sup>20)</sup> zusammen mit H. W. Schwechten gefunden haben und wie H. Korn<sup>21)</sup> in einer ausführlichen Untersuchung gezeigt hat.

Das Nitron (Nr. 26) schließlich ist in die Tafel aufgenommen, weil es bei der Adsorption ebenso entfärbt wird wie bei der Salzbildung; eine Erklärung für diese Farbänderung steht vorerst noch aus.

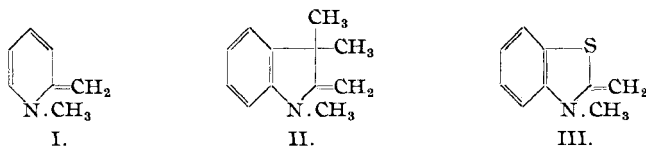
Bei der Ausführung dieser Untersuchung, die nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt wird, hat uns Hr. Dipl.-Chem. Josef Singer aufs beste unterstützt.

**358. Otto Mumm, Hans Hinz und Jürgen Diederichsen:**  
**Über das *N*-Methyl-2-benzthiazolon-methid und das gewöhnlich als „Fischersche Base“ bezeichnete *N*.3.3-Trimethyl-2-indolinon-methid.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 14. November 1939.)

Die meisten der als Sensibilisatoren wichtigen Cyaninfarbstoffe leiten sich vom Pyridin (bzw. Chinolin), Indolenin oder Benzthiazol ab. Die diesen Heterocyclen zugehörigen, am Stickstoff alkylierten  $\alpha$ -Methylenbasen (I, II u. III) sind als wichtige Zwischenprodukte bei der Darstellung dieser Farbstoffe erkannt worden, und es unterliegt keinem Zweifel, daß deren Skelett auch an der Ausbildung der Farbe einen wesentlichen Anteil hat.



Vertreter der nach Formel I gebauten, als *N*-Methyl-2-pyridon-methide bezeichneten Stoffe sind zuerst von Mumm und Mitarbeitern<sup>1)</sup> in kristallisiertem Zustande dargestellt und nach allen Richtungen hin eingehend untersucht worden. Die unter II und III formulierten Grundkörper, die entsprechend als *N*.3.3-Trimethyl-2-indolinon-methid und *N*-Methyl-2-benzthiazolon-methid bezeichnet werden sollen, waren unter verschiedenen Namen schon viel länger bekannt, aber trotz sehr häufiger Untersuchung derselben harrten wesentliche Züge in ihrem chemischen Verhalten noch der Aufklärung. Dies gab uns den Anlaß, ihr Studium, besonders wegen der mit den Pyridonmethiden bestehenden Parallele, erneut in Angriff zu nehmen.

Das *N*.3.3-Trimethyl-2-indolinon-methid wurde bereits 1887 von Emil Fischer<sup>2)</sup> hergestellt und wird nach ihm auch als „Fischersche Base“ bezeichnet. Er vermutete in ihm allerdings ein Chinolinderivat, und erst 11 Jahre später erkannte Brunner<sup>3)</sup> es richtig als Abkömmling des Indols.

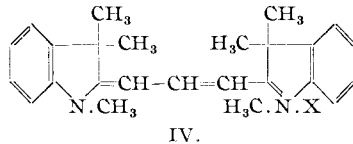
<sup>20)</sup> Weitz, Ztschr. Elektrochem. **34**, 542 [1928].

<sup>21)</sup> H. Korn, Dissertat. Gießen 1939 (D 26).

<sup>1)</sup> Mumm u. Hingst, B. **56**, 2301 [1923]; A. **443**, 272 [1925].

<sup>2)</sup> E. Fischer u. Steche, A. **242**, 353 [1887]. <sup>3)</sup> B. **31**, 613 [1898].

Obgleich keinem der zahlreichen Forscher, die sich in der Folgezeit mit dieser wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit sehr interessanten Base beschäftigt haben, entgegen konnte, daß sie, die selbst farblos ist, sich an der Luft sehr schnell intensiv rot färbt, blieb die Ursache für diese Farbänderung unerkant. E. Fischer und Steche<sup>2)</sup> gaben nur an, daß bei dem Oxydationsvorgang unter gleichzeitiger Herabsetzung des Kohlenstoffgehaltes Wasser gebildet werde, während W. König<sup>4)</sup> in dem entstandenen Farbstoff nach Aufnahme seines Absorptionsspektrums die Oniumbase oder ein Carbonat des Indoleninrots (IV) vermutete.



Wie im folgenden gezeigt werden wird, hat sich jetzt beides als irrtümlich herausgestellt, und der Verlauf des Oxydationsvorganges ist ein völlig anderer.

Das *N*-Methyl-2-benzthiazolon-methid wurde zuerst von W. König und Meier<sup>5)</sup> hergestellt und war später häufig Gegenstand der Untersuchung<sup>6)</sup>. Während man es bisher immer ausgehend von dem Jodmethylat des 2-Methylbenzthiazols gewann, bedienten wir uns des leichter zugänglichen Dimethylsulfatproduktes als Ausgangsmaterial und steigerten dadurch zugleich die Ausbeute von 35% auf 65—70%. Trotz einer ungeklärten Unstimmigkeit im Schmelzpunkt des Pikrates, den Clark<sup>6)</sup> zu 94° angibt, während wir 121—122° fanden, einerlei ob es aus der Base selbst, dem Methylsulfatprodukt, dem Jodmethylat oder dem Perchlorat hergestellt wurde, ist an der Identität der von uns gewonnenen Base mit der früher bearbeiteten nicht zu zweifeln. Es geht dies aus der Übereinstimmung der Schmelzpunkte und sonstigen Eigenschaften der Base selbst, sowie ihres Perchlorats und jodwasserstoffsäuren Salzes hervor und wurde außerdem noch durch Vergleich mit einer nach der alten Methode hergestellten Probe bewiesen.

Bei dem *N*-Methyl-2-benzthiazolon-methid liegen die Verhältnisse insofern ähnlich wie bei dem Indolinonmethid, als es, selbst weiße Krystalle bildend, sich in gewissen Lösungsmitteln mit blutroter Farbe auflöst und eine rote Schmelze bildet. Da das Absorptionsspektrum einer solchen Lösung, wie König und Meier<sup>5)</sup> fanden — innerhalb der Fehlergrenze —, demjenigen des dem Indoleninrot (IV) analog gebauten Thiazolpurpur glich, nahmen sie an, daß aus einem Teil des Benzthiazolonmethids durch Autoxydation zunächst Formaldehyd herausgespalten wird und daß dieser sich mit dem unveränderten Rest der Methylenebase dann zu Thiazolpurpur umsetzt.

Wenn es auch nicht ganz ausgeschlossen ist, daß dieser Vorgang als Nebenreaktion tatsächlich eine gewisse Rolle spielt, so nimmt doch die unter dem Einfluß von Sauerstoff eintretende Hauptreaktion nach unseren Erfahrungen auch hier wieder einen vollkommen anderen Verlauf.

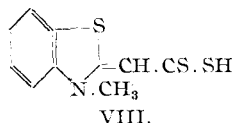
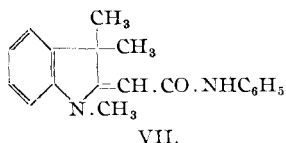
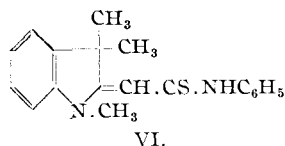
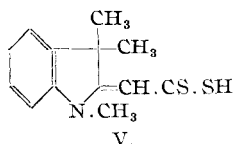
Von den Pyridonmethiden unterscheiden sich die beiden anderen Methylenebasen auffallenderweise durch ihre Farblosigkeit. Es wurde deshalb zunächst geprüft, ob die drei Stoffklassen ihrem ganzen chemischen Charakter

4) B. **57**, 685 [1924].

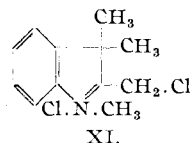
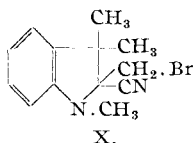
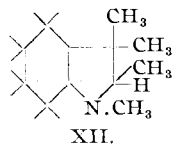
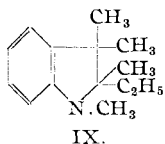
5) Journ. prakt. Chem. **109**, 334 [1925].

6) Z. B. Clark, Journ. chem. Soc. London **1928**, 2313.

nach überhaupt auf eine Stufe gestellt werden können. Das ist durchaus der Fall, wie sich besonders in ihrem Verhalten gegenüber Schwefelkohlenstoff, Phenylsenföl und Phenylisocyanat zeigte, mit denen die Pyridonmethide bekanntlich sehr charakteristische Additionsprodukte bilden. Vom *N*.3.3-Trimethyl-2-indolinon-methid wurden alle drei Addukte (V, VI u. VII), vom *N*-Methyl-2-benzthiazolon-methid nur das Schwefelkohlenstoffprodukt (VIII) hergestellt.

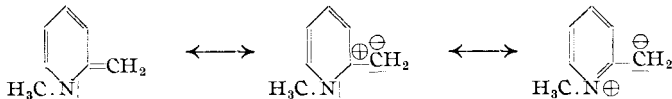


Aber auch in den übrigen, zum großen Teil bereits bekannten Eigenschaften besteht eine weitgehende Analogie mit den Pyridonmethiden. Als neue Reaktionen seien nur noch erwähnt die Umsetzung des jodwasserstoffsäuren Salzes von Indolinonmethid mit Magnesiumbromäthyl, die entsprechend verlief wie bei den Pyridonmethiden und zum *N*.2.3.3-Tetramethyl-2-äthylindolin (IX) führte, die Addition von Bromcyan an das Indolinonmethid, die, wie aus der Spaltung des Adduktes mit konz. Salzsäure zu XI hervorgeht, die Verbindung X lieferte, und die katalytische Hydrierung des Indolinonmethids mit Platindioxyd als Katalysator in Eisessig-Lösung, bei der alle Doppelbindungen, also auch diejenigen des Benzolkerns aufgelöst wurden (XII), während E. Fischer und Steche<sup>2)</sup> bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unter Schonung des Benzolkerns das *N*.2.3.3-Tetramethyl-indolin erhalten hatten.



In dem ganzen Verhalten des Indolinonmethids und des Benzthiazolonmethids ist demnach eine große Ähnlichkeit mit den Pyridonmethiden unverkennbar. Um so überraschender erscheint es, daß diese Stoffe im Gegensatz zu den Pyridonmethiden farblos sind.

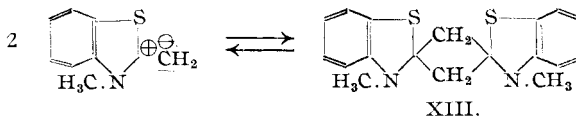
Die Farbe und die große Reaktionsfähigkeit der Pyridonmethide haben zweifellos ihre Ursache in der starken Auflockerung der die Methylengruppe bindenden Doppelbindung. Sie ist deshalb besonders groß, weil, wie die folgenden Grenzformeln der Mesomerie erkennen lassen, mit ihr eine Verwandlung des Dihydropyridinringes in den stabileren echten Pyridinring verknüpft ist.



Da wir vom Schwefel als Ringglied wissen, daß er etwa die gleiche Rolle spielt wie eine  $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe und dementsprechend die Konjugation mit benachbarten Doppelbindungen einzuhalten vermag, müßten die Verhältnisse bei dem Benzthiazolonmethid eigentlich ähnlich liegen, wie bei den Pyridonmethiden. Es sollte also, wie diese, auch farbig sein. Beim Indolinonmethid dagegen ist infolge Fehlens dieses Zwanges zur Herstellung einer Konjugation innerhalb des Ringes die Auflockerung sicher geringer und die Farblosigkeit demnach eher zu verstehen.

Für das Fehlen der Farbe bei dem *N*-Methyl-2-benzthiazolon-methid brachten Bestimmungen des Molekulargewichts nach der kryoskopischen Methode die Erklärung. Sie ergaben, daß der Stoff gar nicht die ihm bisher immer beigelegte Formel besitzt, sondern bimolekular ist.

Die Ursache dafür liegt allem Anschein nach darin, daß die Auflockerung der fraglichen Doppelbindung in der monomolekularen Methylenbase noch weiter fortgeschritten ist, als bei den Pyridonmethiden, und daß als Folge davon sich unter Valenzausgleich durch Zusammentritt zweier Moleküle, vergleichbar der Dimerisation von Ketenen, ein Dimeres (XIII) bildet, das wegen seines nunmehr gesättigten Zustandes natürlich farblos ist.



Da bei den meisten Reaktionen, z. B. schon bei der Salzbildung, rückläufig Zerfall in die monomolekularen Spaltstücke eintritt, muß es sich hier um ein Gleichgewicht handeln, das unter normalen Bedingungen allerdings ganz auf der rechten Seite liegt.

Dann lag aber der Gedanke nahe, den Grund für die Bildung farbiger Lösungen in manchen Mitteln in einer Verschiebung dieses Gleichgewichts nach links zu suchen, zumal gerade Lösungsmittel mit höheren Dielektrizitätskonstanten solche farbigen Lösungen bilden.

In der Tat scheinen Bestimmungen des Molekulargewichtes in Nitrobenzol als Lösungsmittel nach der kryoskopischen Methode, die statt des für XIII berechneten und in Benzol auch gefundenen Wertes von 326 die Werte 276, 205 und 207 lieferten, auf eine solche Verschiebung des Gleichgewichts nach links hinzudeuten. Wahrscheinlicher ist es jedoch, daß eine gleichzeitig damit eintretende Luftoxydation für das Auftreten der Rotfärbung verantwortlich ist. Dafür sprechen zwei Beobachtungen, nämlich, daß bei der Autoxydation der festen Substanz bei Zimmertemperatur, deren Verlauf weiter

unten geschildert werden soll, zunächst eine alsbald wieder verschwindende Rötung der Substanz eintritt, und daß Proben beim Erwärmen in Schmelzpunktröhrchen im ersten Augenblick farblose Schmelzen bilden, die sich dann aber schnell von der Oberfläche her rot färben. Besonders aber spricht dafür das Verhalten des dem Benzthiazolonmethid analogen *N*.3.3-Trimethyl-2-indolinon-methids, bei dem keinerlei Zweifel darüber bestehen, daß die Rotfärbung durch Sauerstoff hervorgerufen wird.

Nach den mit dem Benzthiazolonmethid gemachten Erfahrungen war anfangs der Verdacht, daß auch das *N*.3.3-Trimethyl-indolinon-methid bimolekular sei, aufgetaucht, und zwar nicht nur wegen seiner Farblosigkeit, sondern auch weil der Siedepunkt, der unter 760 mm bei 248° liegt, um nicht weniger als 130° sinkt, wenn man den Druck auf 12 mm herabsetzt. Molekulargewichtsbestimmungen aus der Dampfdichte und nach der kryoskopischen Methode in Benzol bestätigten diesen Verdacht aber nicht.

Bei dieser Verbindung liegen, weil sie monomolekular ist, die Verhältnisse bei der Luftoxydation demnach einfacher, als bei dem Benzthiazolonmethid, und deshalb haben wir die sich dabei abspielenden Vorgänge zunächst an ihr aufzuklären versucht. Zu diesem Zweck mußte vor allen Dingen der verbrauchte Sauerstoff seiner Menge nach quantitativ ermittelt werden. Aus zahlreichen Versuchen ergab sich dabei die Aufnahme von einem Atom pro Mol. Indolinonmethid. Darauf stimmten auch annähernd die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen des blutroten öligen Reaktionsproduktes, denen es allerdings ohne besondere Reinigung unterworfen werden mußte, da es sich weder unzersetzt destillieren ließ, noch krystallisierende Salze lieferte.

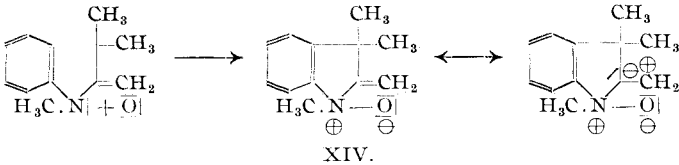
Die verbrauchte Sauerstoffmenge entspricht zwar genau derjenigen, die erforderlich wäre, wenn die Methylenbase, wie König vermutete, sich dabei in Indolinonrot verwandelte. Die Eigenschaften des Reaktionsproduktes sind aber völlig andere. Vor allen Dingen fällt seine leichte Rückverwandlung in das als Ausgangsmaterial verwendete Indolinonmethid auf, die eintritt, wenn man das rote Öl einer Vakuumdestillation unterwirft. Dabei geht mehr als die Hälfte als *N*.3.3-Trimethyl-2-indolinon-methid über, das durch sein Pikrat und Perchlorat identifiziert wurde, während der im Kolben zurückbleibende Rest in der Hauptsache aus einem fast schwarzen Produkt besteht, das nach dem Krystallisieren bei 83° schmilzt und dieselbe Bruttoformel hat, wie das rote Öl. Dieselbe Rückverwandlung in das Indolinonmethid erfolgt sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie aus der in reichlicher Menge erfolgenden Abscheidung seines Pikrates ersichtlich wird, die eintritt, wenn eine Lösung des roten Öles mit Pikrinsäure versetzt wird.

Diesem Verhalten wird nur die Formel eines Aminoxyds (XIV) gerecht, weiß man doch, daß diese Stoffe den Sauerstoff oft leicht wieder abgeben und sehr zu Umlagerungen neigen. Dementsprechend kann man bei der Darstellung den Sauerstoff auch durch Wasserstoffperoxyd ersetzen, nur erhält man dann — und zwar in viel größerer Ausbeute — gleich das Umwandlungsprodukt vom Schmp. 83°.

Diese Auffassung des roten Öls als eines Aminoxyds macht es auch verständlich, daß es bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure dasselbe Tetramethylindolin liefert, welches auch aus dem Indolinonmethid erhalten wird, und daß seine Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung zum

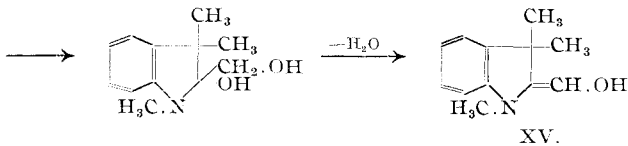
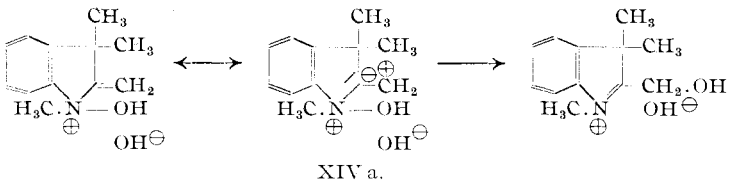
*N*.3.3-Trimethyl-indolinon führt, das sich unter den gleichen Bedingungen auch aus dem Indolinonmethid bildet.

Durch die Aminoxydformel findet auch die intensive rote Farbe des Luftoxydationsproduktes ihre Erklärung, wie man aus der Darstellung des Vorganges unter Verwendung von Elektronenformeln erkennt:



Die beiden letzten Formeln stellen die Grenzzustände der Mesomerie dar, und es ist leicht ersichtlich, daß infolge der positiven Aufladung des Stickstoffatoms die Mesomerie weit nach der rechten Seite verschoben sein wird, was einer weitgehenden Auflockerung der Doppelbindung in der Seitenkette gleichkommt. Vielleicht ist es für die Intensität der Farbe auch von Bedeutung, daß das Kohlenstoffatom der Methylengruppe hier positiv wird, während es bei dem Indolinonmethid Sitz der negativen Ladung ist.

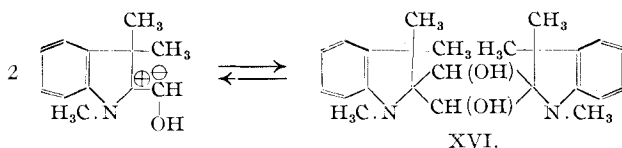
Es wurde schon darauf hingewiesen, daß das bei 83° schmelzende Isomere des Aminoxyds in besonders reichlicher Menge bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf das Indolinonmethid entsteht. Dieser Befund macht den Verlauf der Umlagerung ohne weiteres verständlich, wie die folgende Formelreihe, deren letzte Stufe der Entstehung eines Pyridonmethids aus der zugehörigen Pseudobase entspricht, erkennen läßt.



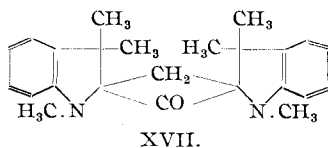
Sie gibt auch die Erklärung dafür, weshalb man das Isomere vom Schmp. 83° auch dann in viel besserer Ausbeute, als durch einfaches Erhitzen des Aminoxyds erhält, wenn man bei Gegenwart von Salzsäure arbeitet. Indem diese sich unter Salzbildung an das Aminoxyd addiert, bildet sich doch dasselbe Kation, welches in obiger Formelreihe an erster Stelle steht. Zu ihm führt auch schon die Addition von Wasser, und nach den Erfahrungen, die wir mit dem Benzthiazolonmethid machten, ist es wahrscheinlich, daß die Umwandlung des Aminoxyds in sein Isomeres stets über dieses Kation, also bei Abwesenheit von Säuren unter Mitwirkung von Wasser vor sich geht. Für die Rückbildung des Indolinonmethids aus dem Aminoxyd ist allem Anschein nach auch Wasser erforderlich. Jedenfalls konnten wir feststellen, daß der

Sauerstoff nicht in elementarem Zustand abgespalten wird, und da wir auch keinerlei andere höher oxydierte Nebenprodukte auffinden konnten, nehmen wir an, daß sich bei dem Zerfall Wasserstoffperoxyd bildet.

Von dem Indolinonmethid leitet sich das feste Isomere des Aminoxyds (XV) demnach durch Ersatz eines Wasserstoffatoms der Methylengruppe durch Hydroxyl ab. Macht man die naheliegende Annahme, daß als Folge davon eine weitergehende Auflockerung der Doppelbindung eintritt, so wird nicht nur seine intensive Färbung verständlich, sondern auch seine durch Molekulargewichtsbestimmungen erwiesene Neigung, ähnlich wie das Benzthiazolonmethid in ein leicht wieder zerfallendes Dimeres (XVI) überzugehen, wobei die Färbung allerdings darauf hindeutet, daß das Gleichgewicht weiter auf der linken Seite liegt.



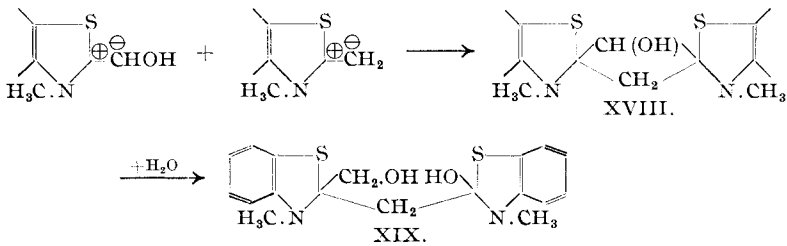
Von vornherein mußte auch noch an eine andere Formulierung des Dimeren, nämlich mit den Sauerstoffatomen als Ringglieder, gedacht werden. Für die von uns bevorzugte Formel (XVI) spricht außer ihrer Analogie zu dem Benzthiazolonmethid (XIII) und zu dessen noch zu behandelnden Luftoxydationsprodukt (XIX) vor allem auch die Tatsache, daß wir als Nebenprodukt bei der Darstellung des Dimeren noch eine zweifellos zu ihm in naher Beziehung stehende weiße Verbindung isolieren konnten, die ein Mol. Wasser weniger enthält. Eine derartige Wasserabspaltung ist aber nur bei der angenommenen Formel denkbar, indem über eine Verbindung mit Sauerstoffbrücke als Zwischenprodukt durch Umlagerung ein Stoff der Formel XVII gebildet wird, dem, da er in sich gesättigt ist, natürlich die Farbe fehlt.



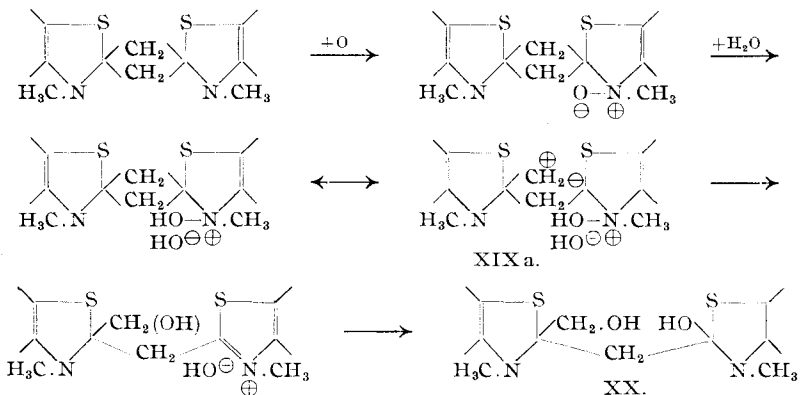
Nachdem der Verlauf der Autoxydation für das *N*.3.3-Trimethyl-2-indolinon-methid feststand, ließ er sich auch für das *N*-Methyl-benzthiazolon-methid aufklären.

Bei unseren zu diesem Zweck angestellten Versuchen zeigte sich überraschenderweise, daß von der reinen Substanz in festem Zustand Sauerstoff nur in feuchter Atmosphäre aufgenommen wird, während man diese in trockener Sauerstoffatmosphäre wochenlang aufbewahren kann, ohne daß sie verändert wird und ohne daß ein Sauerstoffverbrauch festzustellen ist. Bemerkenswert ist ferner die Beobachtung, daß der Stoff bei der Autoxydation vorübergehend eine rote Färbung annimmt. Das deutet darauf hin, daß der Reaktionsverlauf in seiner ersten Stufe demjenigen beim Indolinonmethid ähnelt, und daß es sich bei der roten Verbindung, weil ihre Farbe nach einiger Zeit wieder verschwindet, nicht um Thiazolpurpur handeln kann.

Nach den Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ist das gut kristallisierende weiße Reaktionsprodukt durch Addition eines Sauerstoffatoms und eines Moleküls Wasser an zwei Moleküle des monomolekularen Benzthiazolonmethids entstanden zu denken. Die aufgenommene Sauerstoffmenge macht also nur die Hälfte derjenigen aus, die vom Indolinomethid verbraucht wird. Dementsprechend kann man das Produkt ableiten von einem Körper (XVIII), der ähnlich, wie das bimolekulare Benzthiazolonmethid (XIII) aus zwei Molekülen seines Monomeren und das Autoxydationsprodukt des Indolinomethids (XVI) aus zwei Molekülen des umgelagerten Aminooxyds (XV) aufgebaut sind, durch Zusammentritt je eines Moleküls des monomolekularen Benzthiazolonmethids (III) und seines Autoxydationsproduktes (entspr. XV) entstanden zu denken ist, und der unter Auflösung einer der Bindungen im Vierring dann noch ein Mol. Wasser addiert (zu XIX).



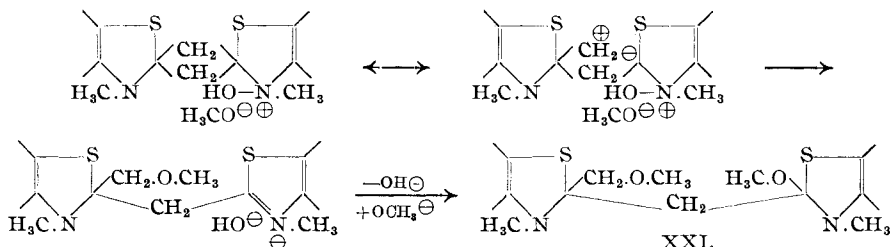
In Wirklichkeit dürfte es bei der Autoxydation des *N*-Methyl-benzthiazolonmethids aber gar nicht erst zu einer Umwandlung desselben in die monomolekulare Form kommen, vielmehr der Vorgang sich im Sinne der folgenden Formelreihe abspielen.



Dasselbe Reaktionsprodukt entsteht auch, wenn man, statt die feste Substanz bei gewöhnlicher Temperatur dem Sauerstoff auszusetzen, mit Lösungen in Wasser, gewöhnlichem Äthylalkohol oder Aceton in der Wärme arbeitet. So erklärt es sich auch, daß der Stoff allem Anschein nach bereits Clark<sup>6)</sup> bei der Isolierung des Benzthiazolonmethids aus Aceton-Lösung als Nebenprodukt in die Hände gefallen ist. Er hat ihn aber nicht untersucht und der von ihm zu 164° (statt 171°) angegebene Schmelzpunkt deutet darauf hin, daß seine Substanz noch nicht ganz rein war.



Etwas anders verläuft die Reaktion, wenn heißer absoluter Methylalkohol als Lösungsmittel verwendet wird. Man erhält dann eine Verbindung (XXI), die sich von der eben genannten (XX) durch Verätherung der beiden Hydroxylgruppen ableitet. Ihre Entstehung leuchtet ein, wenn berücksichtigt wird, daß hier, wie die folgenden Formeln zeigen, die in dem Alkohol reichlicher vorhandenen Methoxyl-Ionen an die Stelle der Hydroxylionen in dem obigen Schema treten:



In diesem Verlauf der Autoxydation des Benzthiazolonmethids in methylalkohol. Lösung liegt ein starker Beweis dafür, daß auch dieselbe Reaktion bei Gegenwart von Wasser von uns richtig gedeutet wurde. Für die dabei intermediär auftretende Rötung der Substanz kann dann aber nur die Zwischenstufe XIXa verantwortlich gemacht werden. Darin liegt zugleich eine Stütze dafür, daß wir auch im Recht waren, als wir die entsprechende Zwischenstufe XIVa für die Rotfärbung des Indolinonmethids an der Luft verantwortlich machten.

Das hydratisierte Aminoxyd des Benzthiazolonmethids (XIXa) kann unter Abspaltung von Wasserstoffperoxyd das Benzthiazolonmethid zurückbilden. Daß diese Reaktion tatsächlich eine gewisse Rolle spielt, ähnlich wie wir es für die entspr. Verbindung des Indolinonmethids (XIVa) vermutet hatten, dafür spricht der Befund eines volumenmäßig wesentlich größeren Sauerstoffverbrauchs als dem Gehalt des Reaktionsproduktes an diesem entspricht.

### Beschreibung der Versuche.

#### N.3.3-Trimethyl-2-indolinon-methid (II).

Als Darstellungsmethode bedienten wir uns der bereits von Emil Fischer und Steche<sup>2)</sup> angewendeten, nachdem Versuche, über das Dimethylsulfatprodukt statt über das Jodmethylat zur Methylenbase zu gelangen, wegen zu geringer Ausbeute nicht zum Ziele geführt hatten. Sdp.<sub>760</sub> 248°, Sdp.<sub>12</sub> 119°.

0.1248, 0.2696 g Sbst. in 19.966 g Benzol:  $\Delta = 0.200^\circ, 0.421^\circ$ ; nach V. Meyer: 0.0986, 0.0365 g Sbst.: 14.5 ccm (22°, 720 mm), 5.9 ccm (27°, 711 mm).

$C_{12}H_{15}N$ . Ber. Mol.-Gew. 173. Gef. Mol.-Gew. 160, 164, 174, 163.

#### *N*-Methyl-2-benzthiazolon-methid (XIII).

Das als Ausgangsmaterial erforderliche 2-Methyl-benzthiazol wurde nach der Vorschrift von Class<sup>7)</sup> aus dem nach Wohlfarth<sup>8)</sup> gewonnenen *o,o'*-Diamino-diphenyl-disulfid hergestellt<sup>9)</sup>. Zur Umwandlung in das Benzthia-

<sup>7)</sup> B. 45, 1029 [1912].

<sup>8)</sup> A. 242, 351 [1887].

<sup>9)</sup> Für die Überlassung einer größeren Menge 2-Methyl-benzthiazol sind wir der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Wolfen, Filmfabrik, außerordentlich dankbar.

zolonmethid verfahren wir zunächst nach der Vorschrift von W. König und Meier<sup>10)</sup> unter Verwendung des Jodmethylats (Schmp. 219<sup>0</sup>) als Zwischenprodukt. Einfacher und mit höherer Ausbeute erhält man das Benzthiazolonmethid jedoch über das Dimethylsulfatprodukt als Zwischenstufe.

In einem engen Reagensglas gibt man zu 10 g 2-Methyl-benzthiazolon bei Zimmertemperatur vorsichtig 8 g (etwas mehr als ein Mol) frisch destilliertes Dimethylsulfat und durchmischt gut. Nach kurzer Zeit beginnt das Addukt krystallin auszufallen, worauf sofort von außen mit Eis gut gekühlt werden muß, da die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung abläuft. Sobald der Inhalt des Glases zu einem Krystallbrei erstarrt ist, wird auf einer Nutsche abgesaugt und der Krystallkuchen auf Tonplatten abgepreßt. Das schon nahezu reine Dimethylsulfatprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 135<sup>0</sup> schmilzt, wurde zur Umwandlung in die Methylenbase in einem trocknen Scheidetrichter mit 8g festem reinem Natriumhydroxyd in rotulis trocken gemischt und darauf mit einer Mischung von 200 g Aceton und 10 ccm Wasser gut durchgeschüttelt. Diese Operation unter Kühlung vorzunehmen, bietet keine Vorteile. Die Acetonschicht, die von der wäbrig-alkalischen abgetrennt wird, enthält die gesuchte Methylenbase. Zu ihrer Abscheidung wird die Lösung in Eis gekühlt und vorsichtig mit eiskaltem Wasser versetzt, worauf die Base gleich krystallin ausfällt. Ausb. 65,5% d. Th. Sie ließ sich bei einem anderen Versuch auf 71% steigern. Der Schmelzpunkt der durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigten Base liegt bei 167<sup>0</sup>.

4.958 mg Sbst.: 11.970 mg CO<sub>2</sub>, 2.550 mg H<sub>2</sub>O. — 3.283 mg Sbst.: 0.239 ccm N (26.5°, 758 mm). — 0.2949, 0.2701 g Sbst. in 19.38, 21.55 g Benzol: Δ = 0.242<sup>0</sup>, 0.203<sup>0</sup>. — 0.2463, 0.2471 g Sbst. in 26.20, 22.85 g Nitrobenzol: Δ = 0.235<sup>0</sup>, 0.374<sup>0</sup>.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 66.26, H 5.52, N 8.59, Mol.-Gew. 326.

Gef. „ 65.84, „ 5.76, „ 8.08, „ 315, 321 (Benzol).

„ 276, 205 (Nitrobenzol).

Bei der Mol.-Gew.-Bestimmung bleibt die Benzollösung farblos, während die Nitrobenzollösung sich sofort blutrot färbt.

Das Pikrat schmolz, einerlei ob es aus der Base selbst, ihrem Perchlorat, dem Jodmethylat oder dem Dimethylsulfatprodukt hergestellt wurde, stets bei 121—122<sup>0</sup> (aus Alkohol), während M. L. Clark<sup>6)</sup> 94<sup>0</sup> angibt. Der Mischschmelzpunkt mit Pikrinsäure lag bei 88<sup>0</sup>.

5.353, 5.383 mg Sbst.: 9.035, 9.175 mg CO<sub>2</sub>, 1.490, 1.620 mg H<sub>2</sub>O, 0.009 mg Rest. 2.582 mg Sbst.: 0.321 ccm N (24°, 752 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>SO<sub>7</sub>. Ber. C 45.92, H 3.06, N 14.29.

Gef. „ 46,03, 46.56, „ 3.11, 3.37, „ 13.98.

Addukte des *N*.3.3-Trimethyl-2-indolinon-methids mit Schwefelkohlenstoff (V), Phenylsenföl (VI) und Phenylisocyanat (VII).

V. Es werden 0.86 g frisch destilliertes Indolinonmethid nach Zusatz von 0.4 g Schwefelkohlenstoff in 1.0 g absol. Alkohol gelöst. Das Gemisch bleibt gut verschlossen 48 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Es hat sich dann ein in Alkohol schwer, in Benzol leicht lösliches ziegelrotes Produkt ausgeschieden, daß nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 171<sup>0</sup> besitzt. Ausb. 24<sup>0</sup>o.

18.83, 20.02 mg Sbst.: 43.32, 45.95 mg CO<sub>2</sub>, 9.97, 10.73 mg H<sub>2</sub>O. — 15.36, 24.41 mg Sbst.: 0.76, 1.22 ccm N (22°, 761 mm; 23°, 761 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>NS<sub>2</sub>. Ber. C 62.55, H 6.02, N 5.62.

Gef. „ 62.65, 62.60, „ 5.99, 6.00, „ 5.68, 5.70.

<sup>10)</sup> Journ. prakt. Chem. **109**, 344 [1925].

VI. Eine absolut-ätherische Lösung aus 0.86 g frisch destilliertem Indolinonmethid und 0.66 g Phenylsenföl wird bei Zimmertemperatur unter gutem Verschuß 40 Stdn. stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist ein gelbes krystallines Produkt ausgefallen, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder Äthylalkohol den Schmp. 158° aufweist. Ausb. 90%.

21.29, 25.13 mg Sbst.: 57.78, 68.28 mg CO<sub>2</sub>, 12.39, 14.41 mg H<sub>2</sub>O. — 18.75, 21.75 mg Sbst.: 1.44, 1.705 ccm N (21°, 765 mm; 20°, 765 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 73.99, H 6.54, N 9.08.  
Gef. „ 74.03, 74.10, „ 6.51, 6.45, „ 8.97, 9.09.

VII. Eine Mischung aus 0.7 g Indolinonmethid und 0.6 g Phenylisocyanat werden in 1 g absol. Äther gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt fällt im Laufe von 24 Stdn. in Form von hellrosafarbenen Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 135° schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol. Ausb. 88%.

22.79, 25.00 mg Sbst.: 65.35, 71.56 mg CO<sub>2</sub>, 13.99, 15.13 mg H<sub>2</sub>O. — 25.89, 29.41 mg Sbst.: 2.15, 2.41 ccm N (23°, 765 mm; 22°, 768 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 78.08, H 6.85, N 9.59.  
Gef. „ 78.30, 78.15, „ 6.87, 6.78, „ 9.55, 9.51.

Addukt des *N*-Methyl-2-benzthiazolon-methids mit Schwefelkohlenstoff (VIII).

0.3 g des Methids mit 0.2 g Schwefelkohlenstoff in wenig absol. Benzol gelöst, ergeben nach 2 Stdn. gelbbraune Krystalle, die sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösen. Aus Anisol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 240°. Ausb. fast quantitativ.

5.050 mg Sbst.: 9.440 mg CO<sub>2</sub>, 1.660 mg H<sub>2</sub>O. — 3.216 mg Sbst.: 0.157 ccm N (25°, 752 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>2</sub>. Ber. C 50.21, H 3.77, N 5.86. Gef. C 50.98, H 3.67, N 5.50.

#### *N*.2.3.3-Tetramethyl-2-äthyl-indolenin (IX).

Aus 2.2 g Äthylbromid und 0.5 g Magnesium in 50 ccm absol. Äther hergestellte Grignard-Lösung wird mit einer Aufschwemmung von 2.07 g des jodwasserstoffsäuren Salzes von Indolinonmethid in absol. Äther versetzt und 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Darauf wird mit Ammoniumchlorid und Wasser zersetzt und die Ätherschicht abgeschieden. Die wäbr. Schicht wird noch mehrmals ausgeäthert, die vereinigten Ätherlösungen über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Öl, das sich schnell dunkelblauviolett färbt, siedet unter 0.6 mm bei 89—90° und gibt mit alkohol. Pikrinsäure ein grünliches Pikrat vom Schmp. 166°.

4.998 mg Sbst.: 10.11 mg CO<sub>2</sub>, 2.64 mg H<sub>2</sub>O. — 3.249 mg Sbst.: 0.372 ccm N (24°, 754 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 55.56, H 5.56, N 12.96. Gef. C 55.17, H 5.91, N 12.92.

Bromcyan-Addukt des *N*.3.3-Trimethyl-2.2-indolinon-methids (X).

Einer Lösung von 1.2 g Indolinonmethid in 30 ccm Äthylalkohol werden bei Zimmertemperatur 2 g Bromcyan hinzugefügt. Nach kurzer

Zeit scheiden sich 1.49 g (78%) eines farblosen Körpers ab, der aus Äthylalkohol in Nadeln vom Schmp. 107—108° krystallisiert. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigester und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther und unlöslich in Wasser.

4.896 mg Sbst.: 10.055 mg CO<sub>2</sub>, 2.35 mg H<sub>2</sub>O. — 29.71 mg Sbst.: 2.62 ccm N (22.5°, 756 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. C 55.91, H 5.38, N 10.04. Gef. C 56.01, H 5.37, N 10.13.

0.075 g der obigen Verbindung wurden durch 15-stdg. Erhitzen mit 2 ccm konz. Salzsäure im Einschmelzrohr auf 120° zu der Substanz XI abgebaut. Der fast farblosen Reaktionslösung ließ sich nach dem Alkalisieren mit Äther ein Öl entziehen, das mit alkohol. Pikrinsäure ein rote prismatische Krystalle bildendes Pikrat vom Schmp. 134—135° lieferte.

4.547 mg Sbst.: 8.305 mg CO<sub>2</sub>, 1.640 mg H<sub>2</sub>O. — 2.519 mg Sbst.: 0.280 ccm N (20°, 754 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>Cl. Ber. C 49.48, H 3.89, N 12.83. Gef. C 49.81, H 4.03, N 12.74.

#### Hydrierung des N.3.3-Trimethyl-2-indolinon-methids zu XII.

1.4 g Indolinonmethid, in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 0.1 g PtO<sub>2</sub> versetzt, ergaben nach 4-stdg. Hydrierung die für 4 Mol. Wasserstoff ber. Aufnahme. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs und Versetzen des Rückstandes mit Kaliumcarbonatlösung wurde ausgeäthert und die Ätherlösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein bei 90°/16 mm siedendes Öl zurück, das in alkohol. Lösung ein Pikrat vom Schmp. 177° lieferte.

Analyse des Öles:

21.305 mg Sbst.: 61.95 mg CO<sub>2</sub>, 24.68 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>N. Ber. C 79.56, H 12.71. Gef. C 79.30, H 12.96.

#### Aminoxyd des N.3.3-Trimethyl-indolinon-methids (XIV).

Lösungen des frisch destillierten Indolinonmethids in der etwa 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Gewichtsmenge Äthylalkohol wurden mit gemessenen, über Wasser stehenden Sauerstoffvolumen so lange in Berührung gelassen, bis keine Sauerstoffaufnahme mehr festzustellen war. Die Dauer der Versuche belief sich für je 10 g Methid beim Schütteln der Lösung auf ungefähr 12, ohne Schütteln auf etwa 45 Tage. Nach dem Abdunsten des Alkohols blieb ein zähes blutrotes Öl zurück, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Wasser leicht löslich, nicht krystallin zu bekommen und nicht unzersetzt destillierbar war.

Sauerstoffaufnahme: 12.3, 9.4, 9.8 g Sbst.: 797, 596, 635 ccm (0°, 760 mm). Ber. für 1 Atom O pro Mol. Methid: 786, 608, 635 ccm (0°, 760 mm).

Der letzte Versuch wurde ohne Schütteln der Lösung durchgeführt.

Analyse des Rohproduktes:

20.50, 23.14, 24.28 mg Sbst.: 56.20, 63.75, 66.52 mg CO<sub>2</sub>, 13.68, 15.13, 16.34 mg H<sub>2</sub>O. — 26.48, 23.82 mg Sbst.: 1.595, 1.39 ccm N (21°, 763 mm; 18°, 763 mm). — 19.5, 24.0 mg Sbst. in 27.13, 11.91 g Benzol: Δ = 0.192°, 0.055°.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ON. Ber. C 76.19, H 7.91, N 7.41.

Calc. „ 74.5, 75.14, 74.7, „ 7.5, 7.5, 7.5, „ 6.96, 6.89.

Mol.-Gew. Ber. 189. Gef. 190, 187.

## Isomeres vom Schmp. 83° (XVI).

Bei der Destillation von 6.04 g des Aminoxyds unter 12 mm und bei 150° Außentemperatur geht zu 83% d. Th. ein Öl über, das durch sein Pikrat (Schmp. 148°) und sein Perchlorat (Schmp. 195°) als *N*.3.3-Trimethyl-2-indolinon-methid identifiziert werden kann. Erhitzt man alsdann noch bis auf 220° Außentemperatur weiter, so gehen noch ein bis zwei Tropfen eines zähen Öls über, während der Rückstand nach dem Auflösen in Äthylalkohol und langsamem Abdunsten des Lösungsmittels fest wird und nach dem Umkrystallisieren aus ganz wenig Alkohol in Form nahezu schwarzer Krystalle vom Schmp. 83° erhalten wird. Die Ausbeute beträgt nur wenig über 10% des Ausgangsmaterials.

Die Ausbeute an diesem Isomeren läßt sich auf fast 50% steigern, wenn das Aminoxyd vor der Vakuumdestillation erst unter gewöhnlichem Druck einige Stdn. auf 135° erwärmt wird. Noch mehr, nämlich bis auf etwa 70% steigt die Ausbeute an, wenn man das Aminoxyd zunächst etwa 38 Stdn. mit alkohol. Salzsäure unter Rückfluß kocht und nach dem Abdestillieren des Alkohols wie oben weiter verarbeitet.

Dasselbe Isomere vom Schmp. 83° entsteht auch, wenn 0.2 g *N*.3.3-Trimethyl-2-indolinon-methid in Benzollösung mit 50 ccm 3-proz. Wasserstoffperoxyd 10 Stdn. bei 30° turbinert werden. Nach der Abscheidung der Benzollösung und Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein Rückstand, der in der gleichen Weise wie vorher gereinigt, wieder den Schmp. 83° besitzt. Die Ausbeute betrug hier ungefähr 60%.

15.20, 19.14 mg Sbst.: 42.48, 53.25 mg CO<sub>2</sub>, 10.74, 14.34 mg H<sub>2</sub>O. — 18.49, 19.10 mg Sbst.: 1.21, 1.28 ccm N (23°, 756 mm; 23°, 757 mm). — 0.0306, 0.0174 g Sbst. in 0.2919 g Campher, 10.9919 g Benzol: Δ = 11°, 0.0205°.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 76.19, H 7.93, N 7.41.  
Gef. „ 76.22, 75.90, „ 7.97, 8.20, „ 7.44, 7.60.  
Mol.-Gew. Ber. 378. Gef. 381, 394.

Mit Hilfe einer bei der Vakuumdestillation des Aminoxyds hinter die Vorlage eingeschalteten erhitzten Kupferspirale ließ sich Sauerstoff nicht nachweisen.

Nebenprodukt bei der Umwandlung des Aminoxyds in das Isomere vom Schmp. 83° (XVII).

Um zu prüfen, ob bei der Rückverwandlung des Aminoxyds in das Indolinonmethid durch Vakuumdestillation der Sauerstoff als elementarer Sauerstoff abgespalten wird, wurden verschiedene Proben Aminoxyd im evakuierten Dumas-Kolben je 10 Min. auf Temperaturen von 200—260° erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen der Kolben wurde ebenfalls kein Sauerstoff gefunden.

Dagegen ließ sich aus dem Rückstand im Kolben das in der Überschrift genannte Nebenprodukt herausarbeiten. Zu diesem Zwecke wurde der Rückstand aus 0.8 g Aminoxyd in 10 ccm Äther gelöst und die Lösung in einem Reagensglas so weit locker verschlossen, daß sie bei Zimmertemperatur im Laufe von 2 Tagen bis auf 3 ccm eingedunstet war. Aus der dunkelroten Lösung krystallisierte dann langsam in kleiner Menge ein weißes Produkt aus,

das nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 225—227° schmolz. In verd. Salzsäure ist es mit gelber Farbe etwas löslich.

4.185 mg Sbst.: 12.330 mg CO<sub>2</sub>, 3.010 mg H<sub>2</sub>O. — 5.040 mg Sbst.: 0.3636 ccm N (22°, 715 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 80.00, H 7.78, N 7.78. Gef. C 80.35, H 8.04, N 7.85.

#### Autoxydation des *N*-Methyl-2-benzthiazolon-methids (zu XX).

Viele Versuche, die entscheiden sollten, ob das *N*-Methyl-2-benzthiazolon-methid ähnlich wie das Indolinonmethid Sauerstoff aufnimmt, zeitigten ein negatives Resultat, solange die trockne Substanz und als Absperrflüssigkeit für den trocknen Sauerstoff Quecksilber oder Toluol verwendet wurden. Es wurde nicht nur kein Sauerstoff verbraucht, sondern auch das Ausgangsprodukt erwies sich selbst, nachdem es tagelang dem Sauerstoff ausgesetzt gewesen war, als völlig unverändert. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn man Wasser als Absperrflüssigkeit für das Gas verwendet, also in feuchter Sauerstoffatmosphäre arbeitet und zweckmäßig auch das feste Methid noch mit einer Spur Wasser anfeuchtet (0.3 g auf 1.7 g Sbst.). Das zunächst weiße Ausgangsprodukt färbt sich dann innerhalb weniger Stunden unter teilweiser Verflüssigung rot, um dann im weiteren Verlauf des Versuches wieder weiß und fest zu werden. Dabei wird die für ein Atom Sauerstoff pro Mol. des bimolekularen Benzthiazolonmethids ber. Menge Sauerstoff (58.5 ccm) bereits in ungefähr 7 Tagen aufgenommen. Nach 8 Wochen wurde der Versuch abgebrochen, da mit Sicherheit angenommen werden konnte, daß die Reaktion nunmehr beendet war. Inzwischen war die verbrauchte Sauerstoffmenge auf 89 ccm angewachsen. Das Reaktionsprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 171°.

Dasselbe Produkt entsteht auch, wenn man das Benzthiazolonmethid mit Wasser, gew. Alkohol oder Aceton an der Luft kocht.

4.260, 4.210 mg Sbst.: 9.375, 9.260 mg CO<sub>2</sub>, 2.200, 2.110 mg H<sub>2</sub>O. — 3.217, 5.175 mg Sbst.: 0.218, 0.3724 ccm N (23.5°, 757 mm; 24°, 715 mm). — 12.441, 22.270 mg Sbst.: 16.070, 28.970 mg BaSO<sub>4</sub>. — 0.2077 g Sbst. in 22.20 g Benzol: Δ = 0.130°.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 60.00, H 5.56, N 7.78, S 17.78.

Gef. „ 60.02, 59.99, „ 5.77, 5.60, „ 7.69, 7.78, „ 17.73, 17.87.  
Mol.-Gew. Ber. 360. Gef. 367.

#### Autoxydation des *N*-Methyl-2-benzthiazolon-methids in absol. Methylalkohol (zu XXI).

Eine Probe des Benzthiazolonmethids wurde in absol. methylalkohol. Lösung unter Durchleiten trocknen Sauerstoffs 24 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Dabei färbt sich die Lösung alsbald tiefrot. Sie wurde zur Entfärbung mit Tierkohle durchgeschüttelt, filtriert und die nunmehr nur noch gelbe Lösung eingedunstet. Der Rückstand wurde aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert und schmilzt dann bei 162°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Ligroin und Wasser. In verd. Säuren unlöslich.

4.350 mg Sbst.: 9.765 mg CO<sub>2</sub>, 2.270 mg H<sub>2</sub>O. — 2.536 mg Sbst.: 0.155 ccm N (24.5°, 757 mm). — 0.0124 g Sbst. in 0.1246 g Campher: Δ = 12.0°.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 61.85, H 6.19, N 7.22, Mol.-Gew. 388.

Gef. „ 61.22, „ 5.84, „ 6.92, „ 331.