

HEINZ-WERNER SCHWECHTEN, RÜTGER NEEFF und OTTO BAYER

Über cyclische Sulfinimide, I

DERIVATE DES 1,4-DIAMINO-ANTHRACHINONS

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

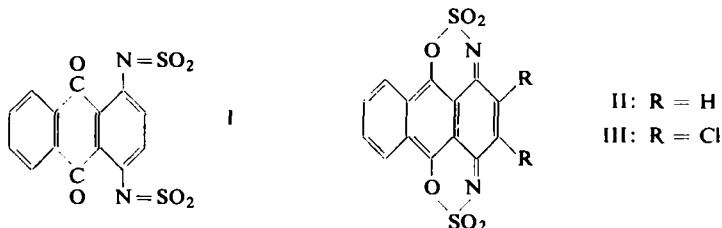
(Eingegangen am 2. Februar 1957)

*Meinem ersten Lehrer der organischen Chemie und Freund,
Herrn Prof. Dr. B. Helferich, zum 70. Geburtstag gewidmet. Otto Bayer*

Es wird gezeigt, daß das Kondensationsprodukt aus 1,4-Diamino-anthracinon und SO_3 die Konstitution II besitzt. Dieser cyclische Sulfinimidester der Anthracen-1,4-chinon-Reihe ermöglicht die Herstellung zahlreicher neuer Anthracinon-Derivate. Über Diensynthesen lassen sich daraus polycyclische Chinone aufbauen.

In dem Dtsch. Reichs-Pat. 268592 vom 3. Okt. 1912 der FARBENFABRIKEN, vorm. FR. BAYER & Co.¹⁾, wird ein Reaktionsprodukt aus SO_3 und 1,4-Diamino-anthracinon beschrieben, dem die Konstitution I zugeschrieben wurde.

Der eine von uns (By.) hielt diese Formulierung für außerordentlich unwahrscheinlich, zumal auch in der Patentschrift darauf hingewiesen war, daß diese Verbindung beim längeren Kochen mit verdünnter Natronlauge teilweise in 1,2-Dihydroxy-4-amino-anthracinon übergeht. Er schlug vor, Untersuchungen darüber anzustellen, ob dieser Verbindung nicht die Konstitution II zukomme:



Diese Struktur konnte, wie nachfolgend beschrieben, einwandfrei bewiesen werden. Danach hat sich bemerkenswerterweise das an sich so stabile anthrachinoide System in ein solches des Anthracen-1,4-chinons umgewandelt. Diese sonst so schwierig herstellbare und auch instabile Verbindungsklasse ist nun (durch die Ausbildung des cyclischen Sulfinimidesters) um eine sehr stabile Verbindung bereichert worden.

Auch das Infrarotspektrum bestätigt die Formel II insofern, als die starke Carbonylbande fehlt, die bei Anthracinonderivaten zwischen 1675 und 1690 cm^{-1} (5.96 bis $5.92\ \mu$) auftritt^{1a)}. Statt dessen findet man eine schwächere Bande bei 1620 cm^{-1}

¹⁾ Frdl. **11**, 569; C. **1914** I, 313.

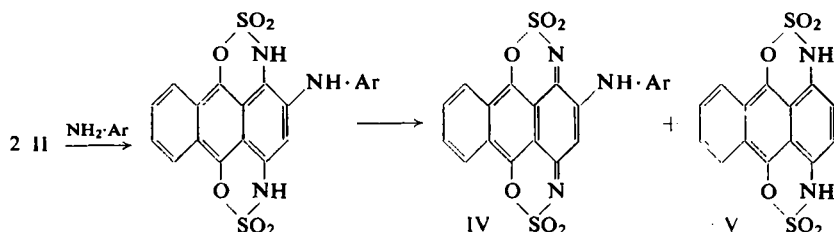
^{1a)} H. HOYER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 381 [1956]; M. St. C. FLETT, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1441.

(6.17 μ) und eine stärkere bei 1600 cm^{-1} (6.25 μ), die wahrscheinlich der Konjugation der C=C- und C=N-Bindungen zuzuordnen sind.

Die neue Körperklasse ähnelt in ihrer Reaktionsfreudigkeit sehr stark den von R. ADAMS²⁾ beschriebenen Arylsulfonimidochinonen bzw. den α -Naphthochinonen und geht praktisch alle Reaktionen dieser Chinonderivate mit größter Leichtigkeit ein, wie z. B. Additionsreaktionen über Heteroatome und Diensynthesen. Substituenten wie Halogen-, Alkoxygruppen u. ä. sind ebenso leicht austauschbar wie solche in Benzochinonen. Infolgedessen kann man jetzt sehr leicht eine Fülle neuer Anthrachinonderivate und polycyclischer Chinone herstellen³⁾.

Besonders kennzeichnend für den ungesättigten Charakter dieser Verbindungsklasse ist ihre ganz ausgesprochene Tendenz zur Bildung tieffarbiger Molekülverbindungen mit kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, deren Hydroxy-Verbindungen, Carbazol u. a. In Eisessig als geeignetstem Lösungsmittel erhält man z. B. aus dem orangefarbenen Sulfimid II folgende Molekülverbindungen: mit Naphthalin lange dunkelrote Nadeln, mit α -Methyl-naphthalin braunrote Nadeln, mit Acenaphthen schwarzbraune Nadeln, mit Anthracen sehr dunkle schwer lösliche Nadeln, mit α -Naphthol lange dunkle Nadeln, mit Carbazol schwarzbraune, schwer lösliche Nadeln.

Wie α -Naphthochinon reagiert II mit prim. aromatischen Aminen in Methanol unter Bildung der 2-Arylamino-Verbindungen, indem ein zweites Mol. Sulfimid das zunächst durch Addition entstehende Hydro-Derivat dehydriert:



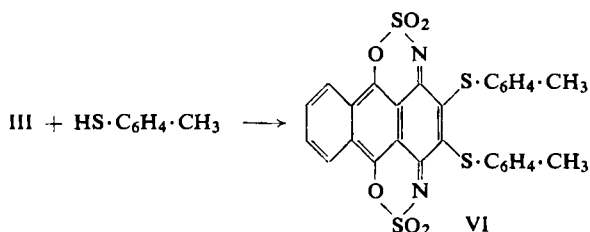
Diese 2-Arylamino-Derivate (IV) stellen braunviolette, gut kristallisierende Verbindungen dar, die sich in *o*-Dichlorbenzol und Nitrobenzol mit rotvioletter, in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe lösen.

Wie 2,3-Dichlor- α -naphthochinon setzt sich auch das 2,3-Dichlorsulfimid III mit prim. aromatischen Aminen unter Austausch eines Chloratoms zu den entsprechenden 2-Arylamino-3-chlor-Derivaten um, die den 2-Arylamino-Verbindungen (IV) sehr ähnlich sind. Ebenfalls reagiert III mit aromatischen Mercapto-Verbindungen unter Ersatz beider Chloratome durch den Arylmercapto-Rest. Mit Thio-*p*-kresol z. B. erhält man die sehr schwer lösliche Verbindung VI in Gestalt rotvioletter Nadelchen. II läßt sich sehr leicht zur Hydrochinonstufe, dem cyclischen Sulfamidester des 1,4-Diamino-9,10-anthrahydrochinons (V) reduzieren, z. B. durch Zinkstaub in Eisessig

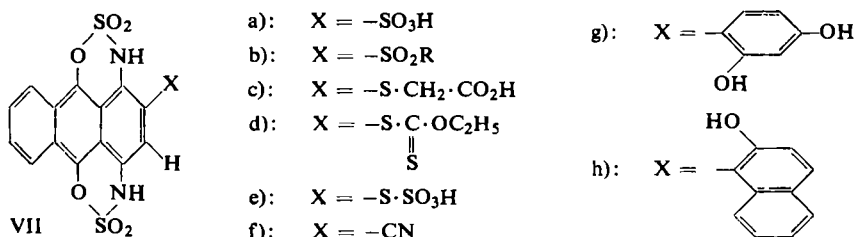
²⁾ R. ADAMS und Mitarbb., I. Mitteil.: J. Amer. chem. Soc. **72**, 4601 [1950], und viele weitere Mitteilungen.

³⁾ Dtsch. Bundes-Pat. 931 830 v. 20. 7. 51, FARBENFABRIKEN BAYER AG., Erfinder: H.-W. SCHWECHTEN und O. BAYER; C. 1956, 5690.

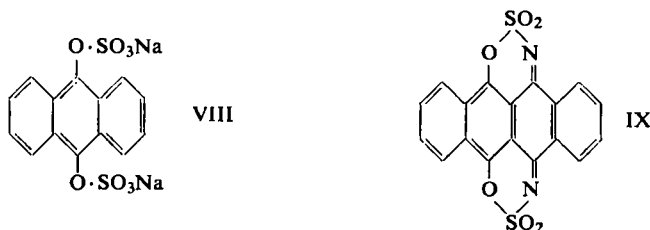
bei Zimmertemperatur oder mit Zinn(II)-chlorid in Eisessig beim Erwärmen. Zu entsprechenden hydrochinoiden Verbindungen führt ferner die Addition von Hydrogensulfit, Sulfinsäuren, Mercapto-Verbindungen und Alkalicyanid an das Sulfimid.



Im Falle der Mercapto-Verbindungen tritt dabei zuweilen nach vorheriger Oxydation Addition eines zweiten Mol. der Mercapto-Verbindung ein, so daß Gemische erhalten werden; z. B. läßt sich bei der Umsetzung von II mit Thio-*p*-kresol in Methanol die Dihydro-Verbindung von VI isolieren. Auch reaktionsfähige Phenole wie Resorcin, α - und β -Naphthol lassen sich durch Kochen in Eisessig mit Toluolsulfonsäure als Katalysator an das Sulfimid addieren (VII g, h).



Diese Anthrahydrochinon-Derivate stellen ganz allgemein grünstichig gelbe Verbindungen dar, die sich in Aceton und Methanol z. T. mit grüner Fluorescenz lösen. Als Sulfamide verhalten sie sich wie verhältnismäßig starke Säuren, die sich bereits in verdünnter Natriumcarbonatlösung mit braungelber Farbe lösen und hieraus durch Ansäuern mit verd. Salzsäure unverändert gefällt werden. Sie sind in alkalischem Medium mindestens so beständig wie die Leukoschwefelsäureester des Anthrachinons (VIII) und seiner Derivate, als deren cyclische Amide sie erscheinen.



In saurem Medium werden sie, vermutlich infolge der Ringbindung, wesentlich schwieriger gespalten als diese. Durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure bei 90°

können sie allerdings (VIIb, f) unter gleichzeitiger Oxydation in die entsprechenden Derivate des 1.4-Diamino-anthrachinons (z. B. 2-Arylsulfo-1.4-diamino-anthrachinon, 1.4-Diamino-anthrachinon-2-carbonamid) übergeführt werden. Bei der Oxydation mit Eisenchlorid in Methanol oder mit Dichromat in Essigsäure erhält man die entsprechenden roten bis rotvioletten, z. T. gut kristallisierten chinoiden Verbindungen.

Als Derivat des 1.4-Anthrachinons kann das Sulfid auch mit Dienen umgesetzt werden, z. B. in Chorbenzol mit Butadien im Autoklaven bei 150°. Aus dem Reaktionsprodukt läßt sich dann eine krist. Verbindung isolieren, der auf Grund ihres Verhaltens und der Analyse die Konstitution eines Dihydroxynaphthacenchinon-Derivates (IX) zuzuschreiben ist.

Auch mit Alkalien, Ammoniak, prim. und sek. aliphatischen Aminen setzen sich die Sulfidamide II und III sehr leicht um; die mit diesen Reagenzien erhaltenen Primärprodukte wurden bisher nicht näher untersucht. Es wurde lediglich festgestellt, daß das Einwirkungsprodukt von Natronlauge auf III bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure bei 90° in 3-Chlor-4-amino-alizarin und das entsprechende Einwirkungsprodukt von Ammoniak bei der gleichen Behandlung in 1-Hydroxy-3-chlor-2.4-diamino-anthrachinon übergeht⁴⁾. Diese und andere Beobachtungen deuten daraufhin, daß die Sulfidamide-Gruppierung bei der Behandlung mit alkalischen Mitteln in Mitleidenschaft gezogen wird. So erhält man auch bei der Umsetzung von Sulfid mit Piperidin in Methanol ein Reaktionsprodukt, aus dem das 2-Piperidino-sulfid durch Auskochen mit Chlorbenzol nur in verhältnismäßig geringer Menge in Gestalt violettbrauner Kristalle zu isolieren ist. Das Sulfid und sein 2.3-Dichlor-Derivat werden auch durch Einwirkung von Pyridin verändert; diese Reaktionsprodukte wurden bisher ebenfalls nicht näher untersucht.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung des Sulfidamids II

Folgende Vorschrift wurde - ohne Rücksicht auf eine besonders hohe Ausbeute - für zweckmäßig befunden:

238 g (techn.) 1.4-Diamino-anthrachinon werden unter Eiskühlung in 2.380 kg 65-proz. Oleum unter Rühren gelöst. Nach 1½stdg. Rühren bei 30° läßt man unter Eiskühlung 2.760 kg 90-proz. Schwefelsäure und anschließend 1.250 l Wasser langsam zulaufen. II scheidet sich in dunkelroten Kristallen ab, die abgesaugt, mit 80-proz. Schwefelsäure und mit Wasser gewaschen werden. Ausb. 288 g (80% d. Th.).

In analoger Weise erhält man aus 307 g (techn.) 1.4-Diamino-2.3-dichlor-anthrachinon das 2.3-Dichlor-sulfid in orangefarbenen Kristallen mit einer Ausbeute von 392 g (90% d. Th.).

2-Arylamino-Derivate (IV)

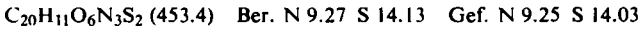
2. Sulfid II + *p*-Chloranilin: 10 g II werden mit einer Lösung von 5 g *p*-Chloranilin in 100ccm Methanol bei Zimmertemperatur verrührt, bis kein Ausgangsmaterial mehr zu erkennen ist. Das tiefgefärbte Reaktionsprodukt wird abgesaugt und gut mit Methanol gewaschen. Ausb. 7.7 g. Aus 5 Tln. Nitrobenzol (kirschrote Lösung) braunviolette Blätter, die sich rotstichig blau in konz. Schwefelsäure lösen. Zers.-P. 258°.

$C_{20}H_{10}O_6N_3ClS_2$ (487.8) Ber. Cl 7.28 S 13.13 Gef. Cl 7.29 S 13.11

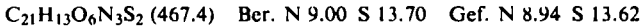
⁴⁾ l. c.³⁾, Beisp. 1 und 2.

Ähnliche Produkte erhält man auf die gleiche Weise mit anderen prim. aromatischen Aminen wie Anilin und *p*-Toluidin.

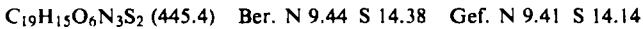
Anilin-Derivat: Permanganatfarbene Blätter, Zers.-P. 305°, Lösungsfarbe in Nitrobenzol kirschrot, in konz. Schwefelsäure blau.



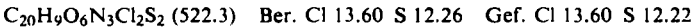
p-Toluidin-Derivat: Braunviolette Blättchen, Zers.-P. 360°, Lösungsfarbe in Nitrobenzol rotviolett, in konz. Schwefelsäure grünstichig blau.



Etwas anders verhält sich das stärker basische Piperidin bei der analog durchgeführten Umsetzung mit *II*; da sehr viel Nebenprodukte gebildet werden, erhält man das entsprechende Piperidino-Derivat erst durch Auskochen des Reaktionsproduktes mit Chlorbenzol und Einengen der Chlorbenzol-Lösung in violettbraunen Kristallen. Es kristallisiert gut auch aus Dimethylformamid und löst sich in konz. Schwefelsäure tiefrotviolett. Zers.-P. 250°.

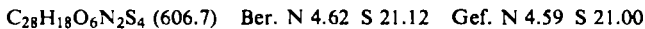


3. *2,3-Dichlor-sulfimid III + p-Chloranilin*: 5g *III* werden mit einer Lösung von 5g *p-Chloranilin* in 100ccm Methanol einige Zeit bei Zimmertemperatur verrührt und anschließend 10 Min. gekocht. Das in sehr dunklen Kristallen abgeschiedene Reaktionsprodukt wird abgesaugt und gut mit Methanol gewaschen. Ausb. 5.2g. Das 2-[*p-Chloranilino*]-3-chlor-sulfimid kristallisiert aus unzureichender Menge Chlorbenzol, worin es sich mit violetter Farbe löst, in violettblauen Nadeln, aus *o*-Dichlorbenzol und Nitrobenzol in graublauen Blättchen, die sich klar blau in konz. Schwefelsäure lösen. Zers.-P. 232°.



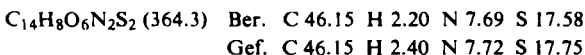
Die Umsetzung mit basischeren aromatischen Aminen wie Anilin und *p*-Toluidin muß bei Zimmertemperatur zu Ende geführt werden und liefert dann Produkte, die dem *p*-Chloranilin-Derivat sehr ähnlich sind.

4. *2,3-Dichlor-sulfimid III + p-Thiokresol*: Verrührt man 8.6g *III* bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 5g *p-Thiokresol* in 200ccm Methanol, so scheidet sich ein dicker Brei verfilzter rotvioletter Nadelchen ab. Wenn mikroskopisch kein Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen ist, wird das Reaktionsprodukt abgesaugt und gut mit Methanol gewaschen. Ausb. 12.4g. Die halogenfreie *Verbindung VI* kristallisiert aus Chlorbenzol oder Dimethylformamid, worin sie sich mit stumpf rotvioletter Farbe löst, in verfilzten rotvioletten Nadeln. Zers.-P. 245°.



Bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in Eisessig erhält man die entsprechende Hydro-Verbindung in grüngelben Kriställchen.

5. *Reduktion des Sulfimids II*: 10g *II* werden in 250ccm Eisessig mit 10g Zinkstaub bei Zimmertemperatur 1 Stde. verrührt. Dann wird abgesaugt und der Filtrerrückstand mit heißem verd. Methanol ausgezogen. Nach dem Absaugen des Zinkschlammes unter Zusatz von Tierkohle wird das Filtrat mit heißem Wasser verdünnt und die klare gelbe Lösung mit verd. Salzsäure versetzt. Das *Reduktionsprodukt V* scheidet sich in grüngelben sechseckigen Blättchen ab, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Ausb. 8.4g. Bei der Reduktion von *II* durch Kochen mit Zinn(II)-chlorid in Eisessig scheidet sich *V* in derben grüngelben Stäbchen ab, die bei der Umfällung aus Methanol mit verd. Salzsäure in die sechseckigen Blättchen übergehen. Zers.-P. 227°.



V löst sich schwer in Methanol, besser in Aceton, wenig in Äther und Eisessig. In verd. Natriumcarbonatlösung löst sie sich mit braungelber Farbe und wird hieraus durch Ansäuern mit verd. Salzsäure unverändert abgeschieden. Durch Oxydation der Methanol-Lösung mit Eisen(III)-chlorid in Methanol erhält man das Sulfimid in orangeroten Kristallen zurück.

6. *Sulfimid II + Hydrogensulfit*: 20 g II, 100ccm Wasser und 50ccm techn. *Hydrogensulfit-lauge* werden 20 Min. bei 80° verrührt; dabei scheidet sich das Natriumsalz der entstandenen Sulfonsäure z. T. in gelbbraunen Kristallen aus. Es wird durch Zugabe von heißem Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle abgesaugt; das Filtrat wird heiß mit Kochsalz versetzt, bis sich das Natriumsalz beim Abkühlen gut kristallisiert abscheidet. Es wird bei 40° abgesaugt, in 500ccm Wasser gelöst und die freie *Sulfonsäure VIIa* durch Zugabe von 250ccm konz. Salzsäure in gelben Nadeln abgeschieden, die abgesaugt, mit verd. Salzsäure gewaschen und über H₂SO₄ und KOH getrocknet werden. Ausb. 13 g.

C₁₄H₈O₉N₂S₃·2H₂O (480.4) Ber. C 35.00 H 2.52 N 5.83 S 20.02
Gef. C 35.04, 34.97 H 2.56, 2.82 N 5.85 S 19.81

Durch Oxydation mit Eisen(III)-chlorid oder Dichromat erhält man daraus die entsprechende tiefrote Sulfonsäure des Sulfimids II.

7. *Sulfimid II + p-Toluolsulfinsäure*: 12 g II werden mit einer Lösung von 8.8 g *p-toluolsulfinsaurem Natrium* in 120ccm Eisessig auf 70° erwärmt, bis kein Ausgangsmaterial mehr festzustellen ist. Das gelbe Reaktionsprodukt wird bei 50° abgesaugt und mit Eisessig und Wasser gewaschen. Ausb. 15.8 g. Die Verbindung *VIIb* (R = C₆H₄·CH₃(p)) löst sich schwer in Methanol, besser in Aceton und wird aus dieser Lösung durch Verdünnen mit dem gleichen Volumen 18-proz. Salzsäure in gelben Nadeln abgeschieden. Zers.-P. 227°.

C₂₁H₁₄O₈N₂S₃ (518.5) Ber. N 5.41 S 18.53 Gef. N 5.34 S 18.42

Die Oxydation mit Eisen(III)-chlorid in Methanol liefert violettrote Nadelchen des 2-[*p*-Toluolsulfonyl]-sulfimids; Zers.-P. 276°.

C₂₁H₁₂O₈N₂S₃ (516.5) Ber. N 5.43 S 18.60 Gef. N 5.45 S 18.23

8. *Sulfimid II + p-Chlor-benzolsulfinsäure*: 21.8 g II werden mit einer Lösung von 16 g *p-chlorbenzolsulfinsaurem Natrium* in 140ccm Wasser einige Zeit bei Zimmertemperatur verrührt und dann auf dem Wasserbad auf 80° erwärmt. Sobald vollständige Lösung eingetreten ist, wird kalt mit verd. Salzsäure angesäuert und wieder einige Zeit erwärmt. Das gelbe Reaktionsprodukt *VIIb* (R = C₆H₄Cl(p)) wird heiß abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Ausb. 25.6 g.

Oxydation: 17 g des Reaktionsproduktes verrührt man mit 60ccm Eisessig und läßt eine Lösung von 4 g Na₂Cr₂O₇·H₂O in 10ccm Wasser langsam zufließen, wobei die Temperatur auf 45° steigt. Nach dem Erkalten wird das 2-[*p*-Chlor-benzolsulfonyl]-sulfimid abgesaugt und mit Eisessig und Methanol gewaschen. Ausb. 16.3 g. Rotviolette Nadelchen aus Chlorbenzol oder *o*-Dichlorbenzol. Zers.-P. 283°.

C₂₀H₉O₈N₂ClS₃ (536.4) Ber. Cl 6.62 S 17.89 Gef. Cl 6.43 S 17.44

Durch Verseifung mit konz. Schwefelsäure bei 90° erhält man daraus 2-[*p*-Chlor-benzolsulfonyl]-1.4-diamino-anthrachinon, das sich klar blau in Pyridin löst.

9. *Sulfimid II + Mercaptoessigsäure*: 10 g II werden in 100ccm Eisessig mit 8 g *Mercaptoessigsäure* zum Sieden erhitzt; nach einiger Zeit kristallisiert das Reaktionsprodukt in gelben Nadelchen aus. Wenn die Abscheidung nicht mehr zunimmt, wird abgesaugt und mit Eisessig und Wasser gewaschen. Ausb. 7 g. Gelbe Nadelchen.

C₁₆H₁₀O₈N₂S₃ (454.4) Ber. S. 21.17 Gef. S 20.90

Die *Verbindung VIIc* ist schwer löslich in Methanol und Aceton, nicht in Äther, sie löst sich im Gegensatz zum Hydro-sulfimid V bereits in Natriumacetat-Lösung und wird aus dieser Lösung durch verd. Salzsäure wieder abgeschieden. Die Oxydation mit Eisen(III)-chlorid in Methanol ergibt eine orangerote Lösung, aus der wenig Wasser rote Blättchen fällt, die sich in konz. Schwefelsäure mit rotstichig blauer Farbe lösen.

10. *Sulfimid II + Thio-p-kresol*: 10 g II werden mit 10 g *Thio-p-kresol* in 100ccm Methanol 15 Min. verrührt. Dann wird die gelbe *Dihydro-Verbindung von VI* abgesaugt und gut mit Methanol, Aceton und Äther gewaschen. Ausb. 6.5 g. Gelbe Kriställchen aus *o*-Dichlorbenzol.



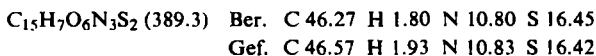
Durch Oxydation mit Eisen(III)-chlorid erhält man die verfilzten rotviolettten Nadelchen von VI; es sind also offenbar 2 Moll. *Thio-p-kresol* unter intermediärer Oxydation addiert worden, wie auch die Schwefel-Bestimmung erweist.

11. *Sulfimid II + Xanthogenat*: 10 g II werden mit einer Lösung von 8 g *Kaliumxanthogenat* und 3 g Na_2CO_3 in 300ccm Wasser 1 Stde. bei Zimmertemperatur verrührt. Aus der braunen Lösung wird das Natriumsalz des Additionsproduktes mit NaCl abgeschieden, abgesaugt und mit Natriumchloridlösung gewaschen. Das Natriumsalz wird dann wieder in Wasser gelöst und *VIIId* durch Ansäuern mit verd. Salzsäure als eigelber amorpher Brei gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Beim Verrühren mit Eisessig geht die Verbindung zunächst in Lösung und kommt dann in grüngelben Kriställchen heraus; auch beim Verreiben mit Äther geht das amorphe Produkt in Lösung, um sich dann kristallin abzuscheiden; *Zers.-P.* 240°.



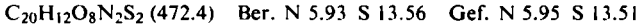
12. *Sulfimid II + Thiosulfat*: 10 g II werden mit einer Lösung von 8 g *Natriumthiosulfat* in 100ccm Wasser bei Zimmertemperatur 1½ Stdn. verrührt. Die entstandene Lösung wird von Verunreinigungen abgesaugt, das Filtrat mit 20 g NaCl ausgesalzen, das gelbbraune Natriumsalz von *VIIe* abgesaugt und mit Natriumchloridlösung gewaschen. Aus der Lösung des Natriumsalzes wird *VIIe* durch verd. Salzsäure in gelben Nadelchen gefällt, die sich schwerer als die Sulfonsäure (*VIIa*) mit gelber Farbe in Wasser lösen und bei der Oxydation mit Eisen(III)-chlorid die *VIIe* entsprechende chinoide Verbindung zunächst in Form einer roten Gallerte liefern.

13. *Sulfimid II + Kaliumcyanid*: In eine Lösung von 30 g *Kaliumcyanid* in 120ccm Wasser werden bei 40° 30 g II eingetragen, welches unter Temperatursteigerung schnell in Lösung geht. Aus der braunen Lösung scheiden sich bald braune Blättchen eines Kaliumsalzes aus, die nach Abkühlen in Eiswasser abgesaugt, mit gesätt. Natriumchloridlösung gewaschen und wieder in kaltem Wasser gelöst werden. Die Lösung wird mit Tierkohle abgesaugt und das Filtrat mit 25ccm Eisessig versetzt. Das abgeschiedene saure Salz wird durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht. Beim Erkalten kristallisiert dieses Salz in braungelben Blättchen; es wird abgesaugt, mit verd. Natriumchloridlösung gewaschen und durch verd. Salzsäure auf dem Wasserbad zerlegt. Das gelbe Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 20 g. Zur Analyse wird in Aceton gelöst, die Lösung mit Tierkohle abgesaugt und das Filtrat mit dem gleichen Volumen 18-proz. Salzsäure versetzt, wobei sich das *Cyan-Derivat VIIf* gut kristallisiert in grüngelben Blättchen abscheidet. Es ist schwer in Methanol, etwas besser in Aceton, kaum in siedendem *o*-Dichlorbenzol löslich und kristallisiert aus Nitrobenzol in Nadelchen. *Zers.-P.* 265—270°.

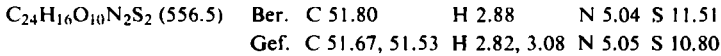


Durch Verseifung mit konz. Schwefelsäure bei 90° geht das Cyan-Derivat unter gleichzeitiger Oxydation in 1.4-Diamino-anthracinon-2-carbonamid über.

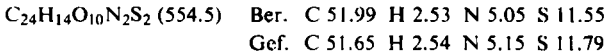
14. *Sulfimid II* + *Resorcin*: 20 g *II*, 20 g *Resorcin* und 1 g *p*-Toluolsulfonsäure werden in 100ccm Eisessig 5 Min. gekocht; die dann braungelbe Lösung wird heiß von etwas Dihydro-sulfimid (V) abgesaugt. Beim Erkalten kristallisiert das Kondensationsprodukt zu einem Brei feiner grüngelber Nadelchen, die abgesaugt und mit Eisessig gewaschen werden. Ausb. 15 g. Das *Reaktionsprodukt VIIg* ist leicht löslich in Methanol, Aceton, Äther (mit grüner Fluoreszenz), *o*-Dichlorbenzol, Nitrobenzol, schwerer in Eisessig.



Acetylderivat: 14 g *VIIg* werden mit 70ccm *Acetanhydrid* einige Zeit gekocht. Dann wird das Acetanhydrid mit Wasser zersetzt, wobei sich das Acetylderivat als zähe Masse abscheidet, die schließlich fest wird. Nach dem Auflösen in 400ccm Methanol kristallisiert es allmählich aus. Ausb. 10.6 g. Zur Analyse wird es aus Chlorbenzol mit Methanol in gelben Prismen abgeschieden.



Durch Oxydation mit Eisen(III)-chlorid in Methanol erhält man die entsprechende chinoider Verbindung als ziegelrotes Kristallpulver, das sich in konz. Schwefelsäure tiefblau löst.



β-Naphthol setzt sich erst bei 1/2 - 1 stdg. Kochen in Eisessig mit dem Sulfimid vollständig um. Das *Reaktionsprodukt VIIh* verhält sich ähnlich wie das Resorcin-Derivat und kristallisiert aus Eisessig in grüngelben Prismen.

15. *Sulfimid II* + *Butadien*: 20 g *II* werden mit 200ccm Chlorbenzol und 20ccm *Butadien* im Autoklaven zunächst einige Stunden auf 80–90°, dann auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und das Filtrat stark eingeeengt. Dabei scheidet sich IX in gelbbraunen Kristallen ab, die abgesaugt und mit Methanol gewaschen werden. IX kann aus Nitrobenzol, worin es sich mit bräunlich gelber Farbe löst, umkristallisiert werden; es löst sich in konz. Schwefelsäure orangerot mit orangeroter Fluoreszenz, in Pyridin-Wasser-Lauge rotviolett und gibt eine tiefgrüne Küpe.

