

1.1-Bis-dimethylamino-2-carbäthoxy-2-cyan-äthylen (XLVII): Aus 23 g *Tetramethylharnstoff* in 50 ccm absol. Benzol, 20 g *Phosgen* in 50 ccm absol. Benzol, 23 g *Cyanessigsäure-äthylester* und 40 g Triäthylamin, wie vorstehend beschrieben. Nach Abdestillieren des Benzols und Waschen des Rückstandes mit Äther Ausb. 30 g (70% d. Th.), Schmp. 104–105°.

$C_{10}H_{17}N_3O_2$ (211.3) Ber. C 56.85 H 8.11 N 19.89 Gef. C 56.82 H 7.98 N 20.03

1.1-Bis-dimethylamino-2.2-dicarbäthoxy-äthylen (XLVIII): Aus 11.6 g *Tetramethylharnstoff* in 50 ccm absol. Benzol, 10 g *Phosgen* in 50 ccm absol. Benzol, 16 g *Malonsäure-diäthylester* und 20 g Triäthylamin, wie vorstehend beschrieben. Nach 3 stdg. Reaktion bei 70° wird nach Abkühlen des Reaktionsgemisches Triäthylamin-hydrochlorid abgesaugt, mehrmals mit Benzol gewaschen und die benzolischen Lösungen i. Vak. destilliert. Der ölige Rückstand kristallisiert beim Stehenlassen. Ausb. 16 g (62% d. Th.), nach Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 67–68°.

$C_{12}H_{22}N_2O_4$ (258.3) Ber. C 55.79 H 8.59 N 10.85 Gef. C 55.54 H 8.49 N 10.73

SISIR KUMAR GUHA, JNANENDRA NATH CHATTERJEA und AMIYA KUMAR MITRA

Indigoide Küpenfarbstoffe der Isatinreihe, XI¹⁾

[Indol-(3')]-[4-, 6- und 7-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffe

Aus dem Chemical Laboratory, Science College, Patna (Indien)

(Eingegangen am 22. Februar 1961 *)

7-, 4- und 6-Methoxy-3-hydroxy-thionaphthen wurden synthetisiert, mit Isatin und einigen Isatin-Derivaten zu [Indol-(3')]-[7-, 4- und 6-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffen (a) kondensiert und zu den entsprechenden symm. Thioindigo-Farbstoffen (b) dehydriert. Die Lage der Maxima ihrer Lichtabsorption, verglichen mit den früher untersuchten 5-methoxy-substituierten und den im Thionaphthen- bzw. Indolring nicht substituierten Farbstoffen, verschiebt sich in dieser Reihenfolge nach kürzeren Wellen:

a) 5-Methoxy- > 7-Methoxy- > 4-Methoxy- > Stammfarbst. > 6-Methoxy-
b) 5.5'-Dimethoxy- > 7.7'-Dimethoxy- > 4.4'-Dimethoxy- > Stammfarbst. > 6.6'-Dimethoxy-

Die Farben der isomeren Monomethoxy-Derivate a) sind so charakteristisch, daß man aus den 5- und 7-Methoxy-Derivaten eine Gruppe von Farbstoff-Paaren, eine andere aus den 4- und 6-Methoxy-Derivaten zusammenstellen kann.

Mit dem Ziel, Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe der möglichen vier isomeren [Indol-(3')]-[methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffe zu finden,

*) Kapitel A ist bereits am 21. Dez. 1960, Kapitel B am 12. Januar 1961 eingegangen.

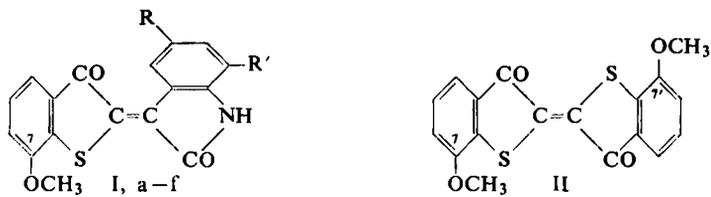
¹⁾ X. *Mittel.*: S. K. GUHA, J. N. CHATTERJEA und A. K. MITRA, *Chem. Ber.* **93**, 1925 [1960].

wurden am Thionaphthen-Teil in 7-, 4- und 6-Stellung methoxy-substituierte Farbstoffe dargestellt und untereinander sowie mit den früher erhaltenen 5-methoxy-substituierten und den im Thionaphthen- bzw. Indolring nicht substituierten Produkten verglichen.

A. [INDOL-(3')]-[7-METHOXY-THIONAPHTHEN-(2)]-INDIGOFARBSTOFFE

Aus der [Indol-(3')]-[thionaphthen-(2)]-indigo-Reihe²⁾ sind nur zwei im Thionaphthen-Teil ausschließlich in der 7-Stellung substituierte Farbstoffe beschrieben, das 7-Methyl-³⁾ und das 7-Chlor-⁴⁾Derivat.

In der vorliegenden Arbeit wurde zuerst das bisher unbekannte 3-Hydroxy-7-methoxy-thionaphthen analog dem unter B. für das 4-Methoxy-Derivat beschriebenen Verfahren synthetisiert und mit Isatin und einigen seiner Derivate kondensiert. Die neuen Farbstoffe (I, a–f), die oberhalb von 320° schmelzen, wurden durchweg kristallin in Ausbeuten von 80–85% d. Th. erhalten. Mit Ausnahme der Bromnitro-Verbindung, die eine bläulich-grüne Lösung gibt, sind die Farben der 7-Methoxy-Derivate⁵⁾ in kalter starker Schwefelsäure ähnlich denjenigen der 5-Methoxy-Derivate.



	a	b	c	d	e	f
R	H	Cl	Br	Br	Br	NO ₂
R'	H	H	H	Br	NO ₂	NO ₂

Der Dinitro-Farbstoff ist in der Kälte nur wenig löslich; seine hellblaue Lösung wird beim Erwärmen tief blau. Die Farbtöne werden auf Baumwolle aus einer Dithionit-Küpe von 55–60° leicht und gleichmäßig entwickelt; sie sind ähnlich, jedoch heller als die Färbungen mit den 5-Methoxy-Verbindungen.

Der symm. 7,7'-Dimethoxy-thioindigo II konnte durch Oxydation reiner Proben von 3-Hydroxy-7-methoxy-thionaphthen leicht erhalten werden.

B. [INDOL-(3')]-[4-METHOXY-THIONAPHTHEN-(2)]-INDIGOFARBSTOFFE

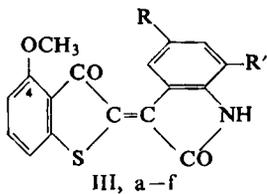
Zur Gewinnung der im Thionaphthen-Teil 4-methoxy-substituierten Farbstoffe wurde 3-Hydroxy-4-methoxy-thionaphthen synthetisiert und mit Isatin, 5-Chlor-, 5-Brom-, 5,7-Dibrom-, 5-Brom-7-nitro- und 5,7-Dinitro-isatin mit 79–82-proz. Ausbeute zu den Farbstoffen III, a–f, kondensiert. Sie bilden gelbstichig rote, schwärzlich-rote, tief rote, tief braunrote und violette Kristalle, die oberhalb von 300° schmelzen.

²⁾ A. BEZDIK und P. FRIEDLÄNDER, Mh. Chem. 29, 376 [1908].

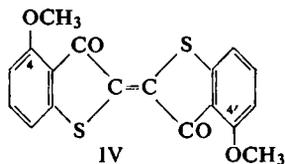
³⁾ a) S. K. GUHA, J. Indian chem. Soc. 16, 219 [1939]; C. A. 33, 7779 [1939]; b) ebenda 21, 87 [1944]; C. A. 39, 1539 [1945].

⁴⁾ S. K. GUHA und J. N. CHATTERJEA, J. Indian chem. Soc. 24, 473 [1947]; C. A. 42, 8187 [1948].

Die Farbstoffe dieser 4-Methoxy-Reihe erwiesen sich in der Dithionit-Küpe⁻ bei 55–60° als ziemlich schwer reduzierbar. Die Ausfärbungen auf Baumwolle bei 70–75° waren wohl einheitlich, aber nicht voll entwickelt. Leidliche Ausfärbungen ergaben die Stammverbindung (IIIa), ihr Brom-nitro- (IIIe) und ihr Dinitroderivat (III f); hellere Farbtönungen entwickelten die Chlor- (III b), Brom- (III c) und Dibrom- (III d)-Derivate. In ihrer schweren Reduzierbarkeit durch Alkalidithionit in der Küpe gleichen sie dem [3-Methoxy-acenaphthen-(1)]-[thionaphthen-(2)]-indigo⁵⁾ und seinen vier isomeren Methyl⁶⁾⁻ und Chlor-⁷⁾⁻thionaphthen-Derivaten. Ein derartiges anomales Verhalten⁸⁾ erklärt sich durch die sterische Behinderung der Reduktion der CO-Gruppe in 3-Stellung des Thionaphthenrings (III, a–f) durch die benachbarte 4-OCH₃-Gruppe.



(a–f wie bei Formel I)



P. FRIEDLÄNDER^{9a)} stellte 4,4'-Dimethoxy-thioindigo, ausgehend vom 2-Amino-6-methoxy-benzonitril, aus *S*-[2-Cyan-3-methoxy-phenyl]-thioglykolsäure dar. Dabei wurde 3-Hydroxy-4-methoxy-thionaphthen nicht isoliert. Diese Verbindung wurde auf folgendem Weg leicht rein erhalten: Aus 2-Amino-6-methoxy-benzonitril dargestellte 2-Amino-6-methoxy-benzoesäure wurde als Hydrochlorid diazotiert und xanthogeniert, das Xanthogenat mit Chloressigsäure in die *S*-[2-Carboxy-3-methoxy-phenyl]-thioglykolsäure übergeführt, welche zum 3-Hydroxy-4-methoxy-thionaphthen cyclisiert wurde. Dieses gab bei der Oxydation reinen 4,4'-Dimethoxy-thioindigo (IV).

C. [INDOL-(3')]-[6-METHOXY-THIONAPHTHEN-(2)]-INDIGOFARBSTOFFE

Reines 3-Hydroxy-6-methoxy-thionaphthen⁹⁾ wurde unter einigen Abwandlungen der Methode von P. FRIEDLÄNDER^{9a)} analog dem unter B. beschriebenen 4-Methoxy-Derivat aus dem Hydrochlorid der 2-Amino-4-methoxy-benzoesäure erhalten und mit den gleichen Isatinen wie unter A. und B. zu den entsprechenden Farbstoffen mit 79–80-proz. Ausbeute kondensiert. Sie bilden rote Kristalle verschiedener Tönung, die oberhalb von 300° schmelzen. Baumwolle wird aus einer Dithionit-Küpe gleichmäßig gefärbt, jedoch immer heller, als es der eigentliche Farbton der

⁵⁾ H. STAUDINGER, H. GOLDSTEIN und E. SCHLENKER, *Helv. chim. Acta* **4**, 342 [1921].

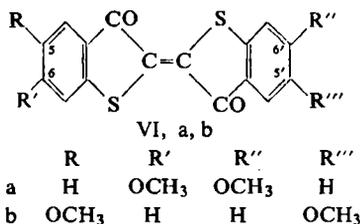
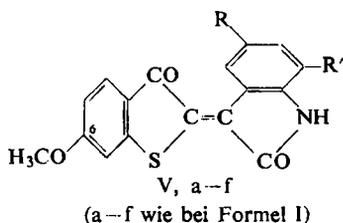
⁶⁾ S. K. GUHA, *J. Indian chem. Soc.* **10**, 679 [1953]; *C. A.* **28**, 3905 [1934]; ebenda **13**, 94 [1936]; *C. A.* **30**, 4674 [1936]; ebenda **15**, 20 [1938]; *C. A.* **32**, 4787 [1938]; ebenda **20**, 37 [1943]; *C. A.* **37**, 6897 [1943].

⁷⁾ S. K. GUHA, *J. Indian chem. Soc.* **16**, 127 [1939]; *C. A.* **33**, 9647 [1939]; S. K. GUHA und J. N. CHATTERJEA, ebenda **25**, 429 [1948]; *C. A.* **43**, 4855 [1949]; S. K. GUHA und A. K. SINHA, ebenda **29**, 415 [1952]; *C. A.* **47**, 3569 [1953]; ebenda **34**, 771 [1957]; *C. A.* **52**, 6797 [1958].

⁸⁾ S. K. GUHA, *J. Indian chem. Soc.* **29**, 788 [1952]; *C. A.* **47**, 12346 [1953]; E. ILLINGWORTH und A. T. PETERS, *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 1602.

⁹⁾ a) *Ber. dtsh. chem. Ges.* **49**, 955 [1916]; b) LEOPOLD CASELLA & Co. GmbH. (Erf. R. HERZ), *Dtsch. Reichs-Pat.* 360390 (*C.* **1923** II, 190); c) British intelligence objectives subcommittee report (BIOS 1156).

betreffenden Verbindung erwarten ließe. Von den 4 untersuchten Verbindungsklassen besitzen diese 6-Methoxy-Derivate die hellsten Farben.



D. VERGLEICH VON FARBTIEFE UND LICHTABSORPTION

Der Vergleich der Farben, der Färbungen von Baumwolle und der Absorptionsmaxima einer Anzahl von Vertretern der 4-, 5-, 6- und 7-Methoxy-Reihen sowie der nicht methoxylierten Stammverbindung ergab eine Abnahme der Farbtiefe bzw. eine Verschiebung der Lichtabsorption nach kürzeren Wellen in nachstehender Folge:

5-Methoxy->7-Methoxy->4-Methoxy->Stammverbindung>6-Methoxy-Derivate

Trotz des bathochromen Effekts der Methoxygruppe wurde die Farbe durch die Substitution mit dieser Gruppe im Thionaphthen-Teil nicht immer vertieft, sondern in 6-Stellung sogar aufgehellt. Der Einfluß des Cl-Atoms¹⁰⁾, das nicht als bathochrom gilt, erwies sich als so stark, daß eine Einführung an irgendeiner Stelle des Thionaphthen-Teils zu einer Farbvertiefung gegenüber der Stammverbindung führte. Abnahme der Farbtiefe und Verschiebung der Lichtabsorption nach kürzeren Wellen ergaben hier folgende Reihe:

5-Chlor->7-Chlor->4-Chlor->6-Chlor-Derivate>Stammverbindung

Bemerkenswerterweise stehen die Befunde bei der Substitution mit der Methoxygruppe im Gegensatz zu früheren Beobachtungen^{3b)} bei der Methylsubstitution des Thionaphthen-Teils; damals wurde nachstehende Reihenfolge gefunden:

5-Methyl->Stammverbindung>4-Methyl->6-Methyl->7-Methyl-Derivate

Nur die 5-Methylsubstitution ergab also Farbvertiefung, 4-, 6- und 7-Substitution führten Aufhellung herbei.

Die in Xylol-Lösung gemessenen Absorptionsmaxima der symm. Dimethoxythioindigo-Farbstoffe II, IV, VIa und VIb und des unsubstituierten Thioindigos bildeten eine ähnliche Reihe wie die Maxima der vier isomeren [Indol-(3')]-[methoxythionaphthen-(2)]-indigofarbstoffe.

In Tab. 1 sind die Absorptionsmaxima der isomeren [Indol-(3')]-[4-, 5-, 6- und 7-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffe und der vier isomeren Dimethoxythioindigo-Farbstoffe zusammengestellt. Hierzu wird bemerkt, daß Farbe und Absorptionsmaximum des [5'.7'-Dinitro-indol-(3')]-[6-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigos anomalerweise heller bzw. kurzwelliger liegen, als diejenigen des entsprechenden 5'.7'-Dibrom-Derivats.

¹⁰⁾ S. K. GUHA, J. N. CHATTERJEA und A. K. SINHA, J. Indian chem. Soc. **32**, 777 [1955]; C. A. **51**, 17170 [1957].

Tab. 1. Absorptionsmaxima in Xylol

	$\lambda(\text{m}\mu)$
[Indol-(3')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo	538
[Indol-(3')]-[7-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo (Ia)	522
[Indol-(3')]-[4-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo (III a)	498
[Indol-(3')]-[thionaphthen-(2)]-indigo	489.2
[Indol-(3')]-[6-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo (Va)	485
[5'.7'-Dibrom-indol-(3')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo	546
[5'.7'-Dibrom-indol-(3')]-[7-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo (I d)	531
[5'.7'-Dibrom-indol-(3')]-[4-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo (III d)	506
[5'.7'-Dibrom-indol-(3')]-[thionaphthen-(2)]-indigo	491.5
[5'.7'-Dibrom-indol-(3')]-[6-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo (V d)	489
[5'.7'-Dinitro-indol-(3')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo	558
[5'.7'-Dinitro-indol-(3')]-[7-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo (I f)	542
[5'.7'-Dinitro-indol-(3')]-[4-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo (III f)	518
[5'.7'-Dinitro-indol-(3')]-[thionaphthen-(2)]-indigo	495
[5'.7'-Dinitro-indol-(3')]-[6-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo (V f)	486
5.5'-Dimethoxy-thioindigo (VI b)	588
7.7'-Dimethoxy-thioindigo (II)	574
4.4'-Dimethoxy-thioindigo (IV)	540*)
Thioindigo	525
6.6'-Dimethoxy-thioindigo (VI a)	474

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE**)

A.

S-[2-Methoxy-phenyl]-thioglykolsäure: Einem Gemisch von 61.5 g *o*-Anisidin, 150 ccm konz. Salzsäure und 400 ccm Wasser ließ man unter gutem Rühren bei 0–2° während einer Stunde eine Lösung von 42 g Natriumnitrit in 750 ccm Wasser zufließen. Die diazotierte Lösung gab man dann während 45 Min. zu einem gerührten Gemisch von 121 g Kalium-xanthogenat, 250 g wasserfreiem Natriumcarbonat und 100 ccm Wasser, wobei die Temperatur bei 60–80° gehalten wurde. Nach weiterem 1stdg. Rühren wurde über Nacht stehen gelassen und mit Äther extrahiert. Nach Entfernung des Äthers blieb braunes öliges 2-Methoxyphenyl-xanthogenat, das 2½ Stdn. mit einem Gemisch von 107 g NaOH, 215 ccm Wasser und 675 ccm Äthanol unter Rückfluß gekocht wurde. Alsdann wurde eine Lösung von 94 g Chloressigsäure in 425 ccm 10-proz. Natronlauge vorsichtig zugefügt, und noch ½ Stde. gekocht. Das Äthanol wurde abdestilliert und die Lösung auf 500 g Eis gegossen. Nach Zusatz von konz. Salzsäure fielen 90 g rohe *S*-[2-Methoxy-phenyl]-thioglykolsäure aus, die, aus Wasser unter Kohlezusatz umkristallisiert, farblose Tafeln vom Schmp. 121–122° bildeten (Lit.¹¹⁾: 114–115°. Ausb. 84 g (84.8% d. Th.).

3-Hydroxy-7-methoxy-thionaphthen: Eine Lösung von 10 g *S*-[2-Methoxy-phenyl]-thioglykolsäure in 75 ccm kochendem trockenem Benzol wurde unter Umschütteln portionsweise mit 30 g P₂O₅ versetzt. Nach 4stdg. Kochen wurde mit Eis vermischt und viel Wasser zugesetzt, um bei der folgenden Operation das Übergehen von nicht cyclisiertem Ausgangsmaterial zu verhindern. Die anschließende Wasserdampfdestillation wurde zur Entfernung des Benzols sehr vorsichtig eingeleitet. Das Destillat extrahierte man mit Äther; der Ätherextrakt hinterließ ein Rohprodukt, das aus Petroläther 0.34 g reines 3-Hydroxy-7-methoxy-thionaphthen (3–4% d. Th.) in farblosen Nadeln vom Schmp. 99–100° bildete.

C₉H₈O₂S (180.2) Ber. C 59.98 H 4.47 Gef. C 59.78 H 4.71

*) FRIEDLÄNDER^{9a)} fand in Acetylentetrachlorid Maxima bei 596, 554 und 504 μ .

***) Alle Ausbeuteangaben beziehen sich auf die reinen, umkristallisierten Verbindungen.

¹¹⁾ O. BEHAGHEL, J. prakt. Chem. 114, 287 [1926]; C. A. 21, 1096 [1927].

Tab. 2. [Indol-(3')]-[7-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffe I, a - f

Eingesetztes Isatin in g	Farb- stoff	Ausb. g (% d. Th.)	Aussehen	Färbung von Baumwolle	Analyse	C	H	N
0.5	Ia	0.85 (85)	rötlich violette Plättchen	rötlich violett	$C_{17}H_{11}NO_3S$ (309.3)	Ber. 66.01 Gef. 66.23	3.58 3.48	
0.6	5-Chlor- Ib	0.9 (80)	violette, wollige Kristalle	violett	$C_{17}H_{10}ClNO_3S$ (343.7)	Ber. 59.40 Gef. 59.32	2.93 3.10	
0.75	5-Brom- Ic	1.05 (81)	violette, wollige Kristalle	violett, wenig tiefer als bei Ib	$C_{17}H_{10}BrNO_3S$ (388.2)	Ber. 52.59 Gef. 52.61	2.59 2.54	
1.0	5.7-Dibrom- Id	1.25 (81)	violette, faserige Nadeln	violett	$C_{17}H_9Br_2NO_3S$ (467.1)	Ber. 43.69 Gef. 43.26	1.98 2.43	
0.9	5-Brom-7-nitro- Ie	1.2 (83)	tiefviolette Nadeln	tiefviolett	$C_{17}H_9BrN_2O_5S$ (433.2)	Ber. Gef.	6.48 6.62	
0.8	5.7-Dinitro- If	1.05 (80)	dunkelviolette Plättchen	tiefviolett, dunkler als bei Ie	$C_{17}H_9N_3O_7S$ (399.3)	Ber. Gef.	10.52 10.73	

Die [*Indol-(3')-[7-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffe* I, a–f (Tab. 2), wurden durch Lösen von 0.6 g 3-Hydroxy-7-methoxy-thionaphthen mit jeweils der äquimolekularen Menge des Isatins in wenig mehr als der erforderlichen Menge Eisessig, Zugabe von 3–4 Tropfen konz. Salzsäure und 10 Min. langes Kochen erhalten. Sie wurden aus Nitrobenzol umkristallisiert, gut mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Alle lösen sich in Tetralin, schwerer in CCl_4 , der Dinitrofarbstoff (If) ist darin unlöslich. Die Stammverbindung (Ia) und ihr Brom-nitro-Derivat (Ie) sind in Benzol mäßig löslich, die übrigen lösen sich darin schwerer. In Dioxan sind Ia, Id und If löslich, Ie ist nur mäßig löslich, Ib und Ic sind darin ziemlich schwer löslich.

7.7'-Dimethoxy-thioindigo (II): Eine Lösung von 1 g 3-Hydroxy-7-methoxy-thionaphthen in 50 ccm 10-proz. verdünnter Natronlauge wurde mit 5-proz. Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung auf dem Wasserbad oxydiert, bis der Farbstoff vollständig ausgefallen war. Ausb. 0.65 g (66% d. Th.) dunkelviolette Nadeln (aus Nitrobenzol). Löslich in Tetralin, schlechter in Dioxan, Benzol und Äthanol, fast unlöslich in CCl_4 . In kalter konz. Schwefelsäure löst sich III mit grüner Farbe, Baumwolle wird aus hell gelbgrüner Küpe tief violett gefärbt.

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$ (356.3) Ber. C 60.67 H 3.39 Gef. C 60.27 H 3.69

B.

2-Amino-6-methoxy-benzoesäure: 20 g 2-Amino-6-methoxy-benzonitril, Schmp. 144° (Lit. ¹²⁾: 141°) wurden mit 150 ccm 10-proz. Natronlauge 72 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Rückstand des Ätherextraktes lieferte, aus Wasser umkristallisiert, 10 g (40% d. Th.) reine Säure vom Schmp. 87° . K. C. ROBERTS, L. A. WILES und B. A. STEVENS KENT¹³⁾ erhielten die gleiche Säure (Schmp. 87°) durch Reduktion von 2-Nitro-6-methoxy-benzoesäure.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$ (167.1) Ber. C 57.48 H 5.42 Gef. C 57.21 H 5.53

S-[2-Carboxy-3-methoxy-phenyl]-thioglykolsäure: Ein Gemisch von 16.7 g 2-Amino-6-methoxy-benzoesäure, 30 ccm konz. Salzsäure und 90 ccm Wasser wurde, wie unter A. beschrieben, mit 8.4 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser während 20 Min. diazotiert und dann unter dauerndem Rühren einer Lösung von 24.2 g Kaliumxanthogenat, 50 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 200 ccm Wasser zugefügt. Das entstandene gelbe Präcipitat wurde umgerührt, bis Raumtemperatur (32°) erreicht war und sich eine bräunliche ölige Flüssigkeit gebildet hatte. Dann wurden 25 g NaOH in 25 ccm Wasser zugefügt, 3 Stdn. auf kochendem Wasserbad erhitzt und eine Lösung von 20 g Monochloressigsäure, die mit 10-proz. Natronlauge neutralisiert worden war, eingerührt. Nach 45 Min. langem Erhitzen wurde die bräunliche Lösung abgekühlt und langsam mit konz. Salzsäure angesäuert. Die abgeschiedene rohe Thioglykolsäure wurde aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. $160\text{--}161^\circ$, Ausb. 10 g (41% d. Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}$ (242.2) Ber. C 49.57 H 4.16 Gef. C 49.21 H 4.27

3-Hydroxy-4-methoxy-thionaphthen: 5 g *S-[2-Carboxy-3-methoxy-phenyl]-thioglykolsäure* wurden mit 1 g frisch geschmolzenem Natriumacetat und 20 g Acetanhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbad gekocht. Die fast klare Lösung wurde nach dem Abkühlen mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das aus dem abgekühlten Destillat abgeschiedene Produkt kam aus Petroläther in glänzenden farblosen Kristallen vom Schmp. 114.5° . Ausb. 0.5 g (13.5% d. Th.).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{S}$ (180.2) Ber. C 59.98 H 4.47 Gef. C 60.16 H 4.78

¹²⁾ P. FRIEDLÄNDER, S. BRUCKNER und G. DEUTSCH, Liebigs Ann. Chem. **388**, 41 [1912].

¹³⁾ J. chem. Soc. [London] **1932**, 1795.

Tab. 3. [Indol-(3')]-[4-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffe III, a - f

Eingesetzt in g	Farb- stoff	Ausb. g (% d. Th.)	Aussehen	Lösungsfarbe in starker Schwefelsäure	Färbung v. Baumwolle	Analyse	C	H
0.1	IIIa	0.165 (80)	gelblichrote Nadeln	grünlich	rot	$C_{17}H_{11}NO_3S$ (309.3)	Ber. 66.01 Gef. 66.41	3.58 3.72
0.12	5-Chlor- IIIb	0.185 (81)	schwarzrote Nadeln	gelblich grün	hellrosa	$C_{17}H_{10}ClNO_3S$ (343.7)	Ber. 59.40 Gef. 59.61	2.93 3.27
0.15	5-Brom- IIIc	0.205 (79)	wie III b, jedoch dunkler	ähnlich wie III b	rosa	$C_{17}H_{10}BrNO_3S$ (388.2)	Ber. 52.59 Gef. 52.28	2.59 2.61
0.20	5,7-Dibrom- III d	0.20 (80)	tiefrote Nadeln	tiefrot	rosa	$C_{17}H_9Br_2NO_3S$ (467.1)	Ber. 43.69 Gef. 43.42	1.98 2.02
0.18	5-Brom-7-nitro- III e	0.23 (80)	tief braunrot	tiefgrün	schwärzlich rot	$C_{17}H_9BrN_2O_5S$ (433.2)	Ber. 47.11 Gef. 47.43	2.09 2.32
0.16	5,7-Dinitro- III f	0.22 (82)	glänzende, violette Nadeln	mäßig löslich (schmutzig grün, beim Er- wärmen blau)	rötlich violett	$C_{17}H_9N_3O_7S$ (399.3)	Ber. 51.11 Gef. 50.72	2.27 2.30

Die [*Indol-(3')-[4-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffe* III, a–f (Tab. 3), wurden auf übliche Weise durch Lösen von 0.12 g 3-Hydroxy-4-methoxy-thionaphthen mit jeweils der äquimolekularen Menge des Isatins in 25–30 ccm Eisessig und 20 Min. langes Erhitzen unter Rückfluß nach Zusatz von 0.5 ccm konz. Salzsäure erhalten. Aus Nitrobenzol kommen sie in feinen Kristallen. Sie lösen sich in Tetralin, nur wenig aber in Benzol; III, a–d, lösen sich spärlich in CCl₄, III e und f sind darin unlöslich. III a und III e lösen sich in Dioxan, III f dagegen nur schlecht. Die Küpenfarbe von III, a–c, ist hellgrün.

4.4'-Dimethoxy-thioindigo (IV): Die Lösung von 0.2 g 3-Hydroxy-4-methoxy-thionaphthen in 15 ccm verd. Natronlauge wurde mit wenigen ccm einer 5-proz. Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III) $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, wobei der Farbstoff vollständig ausfiel. Tiefrote Nadeln (aus Nitrobenzol), Schmp. oberhalb von 300°. Ausb. 0.14 g (71% d. Th.). Der Farbstoff löst sich in Anilin, Nitrobenzol und Pyridin, mäßig in Dioxan, wenig in Äthanol, CCl₄ und Benzol. Mit kalter starker Schwefelsäure entsteht eine hellgrüne Lösung. Baumwolle wird aus grasgrüner Küpe violett gefärbt.

C₁₈H₁₂O₄S₂ (356.3) Ber. C 60.67 H 3.39 Gef. C 60.38 H 3.45

C.

2-Amino-4-methoxy-benzoessäure: 2 Nitro-4-hydroxy-toluol, Schmp. 83° (Lit.⁵⁾: 77 bis 77.4°), wurde in die 4-Methoxy-Verbindung umgewandelt und diese zur 2-Nitro-4-methoxy-benzoessäure oxydiert. 7 g davon ergaben bei der Reduktion 4.7 g (79% d. Th.) 2-Amino-4-methoxy-benzoessäure vom Schmp. 176–177° (Lit.¹⁴⁾: 172°).

C₈H₉NO₃ (167.1) Ber. N 8.38 Gef. N 8.42

S-[2-Carboxy-5-methoxy-phenyl]-thioglykolsäure wurde aus 16.7 g 2-Amino-4-methoxy-benzoessäure ebenso wie das unter B. beschriebene 3-Methoxy-Derivat dargestellt. Ausb. 20 g (82% d. Th.) blaßgelber Kristalle (aus Wasser), Schmp. 226–227° (Lit.^{2a)}: 218–219°).

C₁₀H₁₀O₅S (242.2) Ber. C 49.57 H 4.16 Gef. C 49.32 H 4.52

3-Hydroxy-6-methoxy-thionaphthen wurde aus der obigen Thioglykolsäure und Acetanhydrid ebenso erhalten wie das unter B. beschriebene 4-Methoxy-Derivat. Ausb. 0.3 g (8.1% d. Th.), Schmp. 119° (Lit.^{2a)}: 119°).

Die [*Indol-(3')-[6-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffe* V, a–f (Tab. 4), ganz ähnlich wie die 4-Methoxy-Verbindungen (III) unter Einsatz von jeweils 0.12 g 3-Hydroxy-6-methoxy-thionaphthen dargestellt, lösen sich ebenso wie diese in Tetralin und spärlich in Benzol; in Dioxan sind die Farbstoffe Va und f löslich, Vb, c und d lösen sich mäßig, Ve nur spärlich. Die Stammverbindung Va und ihr Dinitroderivat Vf sind in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich, die übrigen sind darin nur sehr wenig löslich. Alle lösen sich rotviolett in kalter starker Schwefelsäure, Ve mit dunklem, Vf mit hellerem Ton. Bei 75° ist die alkalische Küpe von Va hellgelb, die von Vf dunkelgelb, bei den übrigen (Vb–d) hell grünlichgelb. Die beiden symm. Farbstoffe 6.6'- und 5.5'-Dimethoxy-thioindigo (VIa und b)^{2a)} geben bei 60° grünlichgelbe Küpen.

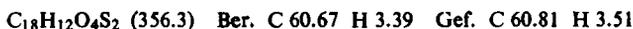
6.6'-Dimethoxy-thioindigo (VIa) wurde ähnlich wie der isomere Farbstoff IV aus 0.2 g 3-Hydroxy-6-methoxy-thionaphthen dargestellt. Ausb. 0.145 g (73.5% d. Th.) glänzende orangerote Tafeln (aus Nitrobenzol), die oberhalb von 300° schmelzen und in Anilin, Pyridin und Xylol löslich sind. In Äthanol, Dioxan und Benzol lösen sie sich spärlich, in Kohlenstoff-

¹⁴⁾ F. ULLMANN und P. DOOTSON, Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 19 [1918].

Tab. 4. [Indol-(3')]-[6-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffe V, a-f

Eingesetztes Isatin in g	Farb- stoff	Ausb. g (% d. Th.)	Aussehen	Färbung von Baumwolle	Analyse	C	H
0.10	Va	0.16 (77.6)	seidenglänzende gelblich-rote Nadeln	hellorange	$C_{17}H_{11}NO_3S$ (309.3)	Ber. 66.01 Gef. 66.21	3.58 3.82
0.12	5-Chlor- Vb	0.17 (74.4)	gelblich-rote faserige Nadeln	bräunlich-rot	$C_{17}H_{10}ClNO_3S$ (343.7)	Ber. 59.40 Gef. 59.82	2.93 3.11
0.15	5-Brom- Vc	0.20 (77)	seidenglänzende rote Nadeln	rötlich-orange	$C_{17}H_{10}BrNO_3S$ (388.2)	Ber. 52.59 Gef. 53.62	2.59 2.63
0.20	5,7-Dibrom- Vd	0.25 (80)	seidenglänzende tiefrote Nadeln	ähnlich wie Vc, jedoch tiefer	$C_{17}H_9Br_2NO_3S$ (467.1)	Ber. 43.69 Gef. 43.71	1.98 2.41
0.18	5-Brom-7-nitro- Ve	0.225 (78)	orangegelbe Blättchen	orange, ähnlich wie Vc und d, jedoch tiefer	$C_{17}H_9BrN_2O_5S$ (433.2)	Ber. 47.11 Gef. 47.52	2.09 2.13
0.16	5,7-Dinitro- Vf	0.21 (78.3)	seidenglänzende bräunlich-rote Nadeln	braun	$C_{17}H_9N_2O_7S$ (399.3)	Ber. 51.11 Gef. 51.43	2.27 2.51

tetrachlorid sind sie fast unlöslich. Mit kalter starker Schwefelsäure erhält man eine violette Lösung. Baumwolle wird hübsch orangerot gefärbt.



5.5'-Dimethoxy-thioindigo (VIIb) wurde ähnlich aus 0.2 g 3-Hydroxy-5-methoxy-thionaphthen erhalten. Ausb. 0.15 g (75% d. Th.). Die oberhalb von 300° schmelzenden blau-violetten Nadeln lösen sich in Dioxan, mäßig in Benzol, spärlich in Äthanol und Kohlenstofftetrachlorid. Baumwolle wird tiefviolett gefärbt, mit dunklerem Ton als durch das 7.7'-Isomere.



CARL DJERASSI und ARTHUR LÜTTRINGHAUS

Optical rotatory dispersion studies, IL¹⁾

Über Trithione, XV²⁾: Die anomale Rotationsdispersion optisch aktiver Terpen-trithione

Aus dem Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, California, und dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 22. Februar 1961)

Herrn Prof. K. Freudenberg zum 75. Geburtstag gewidmet

Das (+)-Campho-trithion (I) hat (in Isooctan) ein typisches Trithion-Absorptionsspektrum mit Maxima bei 225, 248, 281, 342 und 417 m μ sowie einer schwachen Schulter bei etwa 495 m μ . Trotz der hohen Extinktion von I gelang die Messung der vollständigen Rotationsdispersionskurve zwischen 650 und 260 m μ ; sie zeigt eine Serie von 4 positiven Cotton-Effekten, in der Lage entsprechend den 4 langwelligsten Maxima der Absorptionskurven, die somit alle aktiv sind. Analog verhält sich das aus (+)- α -Pinen gewonnene Trithion (II) mit 4 negativen Cotton-Effekten.

Im Laufe der letzten Jahre haben die Messungen der anomalen optischen Rotationsdispersion im Ultravioletten umfangreiche Anwendung in der organischen Chemie erfahren³⁾. Da diese Messungen den Bereich der Absorptionsmaxima im Ultravioletten miteinfassen müssen, sind die ersten Untersuchungen⁴⁾ zumeist an Carbonylverbindungen durchgeführt worden, die ja im Gebiet um 300 m μ Absorptionsmaxima mit geringer (durchweg $\epsilon < 100$) Extinktion haben. Anschließend sind dann

¹⁾ XLVIII. Mitteil.: C. DJERASSI, E. LUND, E. BUNNENBERG und B. SJÖBERG, J. Amer. chem. Soc. 83, 2307 [1961].

²⁾ XIV. Mitteil.: U. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. 635, 109 [1960].

³⁾ C. DJERASSI, Optical Rotatory Dispersion: Applications to Organic Chemistry, Mc Graw-Hill Book Co., New York 1960.

⁴⁾ C. DJERASSI, E. W. FOLTZ und A. E. LIPPMAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 4354 [1955], und spätere Mitteil.