

Biilmann, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die oben beschriebene Umlagerung erinnert an die namentlich von R. Stoermer<sup>1)</sup> näher studierten Umlagerungen stereoisomerer Äthylenverbindungen durch ultraviolettes Licht. Es ist dies ein neuer Beleg für die von Werner<sup>2)</sup> hervorgehobene Analogie der stereoisomeren Platin- und Äthylenverbindungen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll auch auf andere komplexe Metallverbindungen ausgedehnt werden.

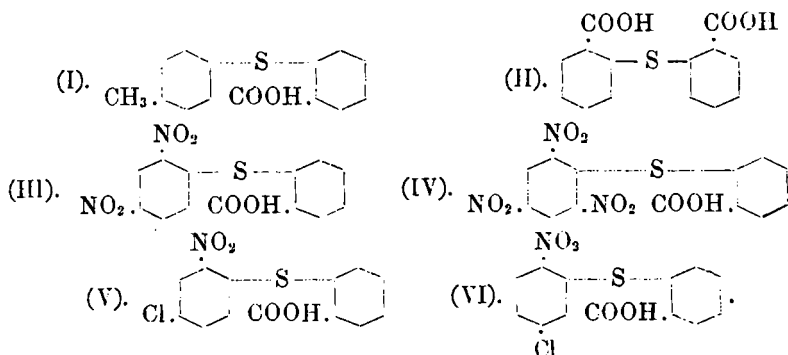
## 92. Fritz Mayer:

### Derivate der Thiosalicylsäure und des Thioxanthons.

[Aus dem Chem. Laboratorium des physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt am Main.]

(Eingegangen am 4. Februar 1910.)

Die in dieser Abhandlung<sup>3)</sup> beschriebenen Verbindungen umfassen Methyl-, Carboxyl-, Polynitro- und Chlor-nitro-derivate der Phenyl-thiosalicylsäure und des Thioxanthons. Die 4-Methyl-diphenylsulfid-2'-carbonsäure (I) habe ich aus *o*-Diazobenzoesäure und *p*-Thiokresol erhalten können. I. Goldberg<sup>4)</sup> hatte sie schon früher durch Erhitzen des Natriumsalzes des *p*-Thiokresols mit *o*-Chlorbenzoesäure auf 200° gewonnen.



<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 4865 [1909].

<sup>2)</sup> Lehrbuch der Stereochemie S. 348 [1904].

<sup>3)</sup> Vergl. meine früheren Abhandlungen: diese Berichte **42**, 1132 ff. und 3047 ff. [1909].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **37**, 4526 [1904].

Aus *o*-Chlor-benzoesäure und Thiosalicylsäure entstand beim Erhitzen unter Druck bei Gegenwart von Kupferpulver die Diphenylsulfid-2,2'-dicarbonsäure (II). Sie ist der Benzophenondicarbonsäure<sup>1)</sup> ähnlich. Die bei jener Säure mögliche Dilactonbildung muß bei der schwefelhaltigen ausbleiben; gemeinsam ist beiden Säuren die Unfähigkeit, ein Anhydrid zu geben, weil ein achtgliedriger Ring entstehen würde. Mit Essigsäureanhydrid auf 120° erhitzt, ja selbst unter Druck bei 140°, bleibt die Säure denn auch unverändert.

Aus 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und Thiosalicylsäure bildete sich die 2,4-Dinitro-diphenylsulfid-2'-carbonsäure (III), aus Pikrylchlorid und Thiosalicylsäure analog die 2,4,6-Trinitro-diphenylsulfid-2'-carbonsäure (IV). Aus 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol und Thiosalicylsäuremethylester entstand (nach Verseifung) die 2-Nitro-4-chlor-diphenylsulfid-2'-carbonsäure (V). Die Säure muß diese Konstitution haben, weil das Dichlornitrobenzol mit alkoholischem Kali 1-Oxy-2-nitro-4-chlorbenzol und mit alkoholischem Ammoniak 1-Amido-2-nitro-4-chlorbenzol liefert. Merkwürdigerweise reagiert es mit freier Thiosalicylsäure fast gar nicht. Endlich konnte aus 1-Chlor-3,4-dinitrobenzol und Thiosalicylsäure nur 2-Nitro-5-chlor-diphenylsulfid-2'-carbonsäure (VI) erwartet werden, denn dieses Chlordinitrobenzol<sup>2)</sup> hat eine leicht bewegliche Nitrogruppe und läßt sich mit Ammoniak bzw. Kali in 1-Chlor-3-amido-4-nitrobenzol und in 1-Chlor-3-oxy-4-nitrobenzol verwandeln. Natürlich hat die bei dieser Kupplung abgespaltene Nitrogruppe auf noch nicht in Reaktion getretene Thiosalicylsäure oxydierend eingewirkt und so die Ausbeute erheblich beeinträchtigt.

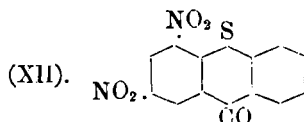
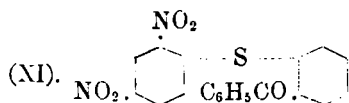
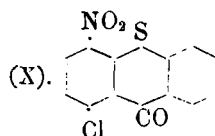
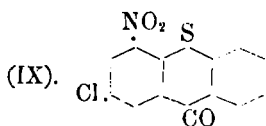
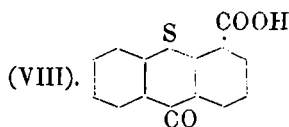
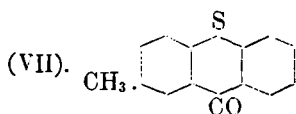
Einige ausgewählte Oxydationsprodukte dieser Säuren sind sodann dargestellt worden. Im allgemeinen kann ich die früher von mir gemachten Beobachtungen bestätigen. Nur zeigte sich bei der Diphenylsulfid-dicarbonsäure (II), daß Chromsäure sie vollkommen zerstört, eine Beobachtung, welche bei *o*-Derivaten häufig gemacht wird. In Form ihrer Ester lieferte sie jedoch die entsprechenden Sulfoxydsäureester. Die Dinitro-diphenylsulfid-carbonsäure (III) ließ sich auch durch längeres Kochen mit einem Überschuß von Chromsäure in Eisessiglösung, entgegen der früher aufgestellten Regel, in die zugehörige Sulfoncarbonsäure verwandeln. Endlich leistet die Trinitro-diphenylsulfid-carbonsäure der Einwirkung von Chromsäure und auch Kaliumpermanganat Widerstand, was man wohl dem Einflusse der drei Nitrogruppen

<sup>1)</sup> Graebe und Juillard, Ann. d. Chem. 242, 214 ff.

<sup>2)</sup> Laubenheimer, diese Berichte 9, 1827 [1876]; 11, 1162 [1878]; 15, 597 [1882].

zuschreiben darf. Blanksma<sup>1)</sup> hat bei ähnlich konstituierten Körpern die gleiche Erfahrung gemacht.

Beim Versuch der Ringschließung zu Thioxanthon-Derivaten entstanden aus Methyl-diphenylsulfid-carbonsäure (I) das 2-Methyl-thioxanthon (VII), aus der Diphenylsulfid-dicarbonsäure (II) die Thioxanthon-4-carbonsäure (VIII) aus den Nitro-chlor-diphenylsulfid-



carbonsäuren (V) und (VI) die entsprechenden Nitro-chlor-thioxanthe, nämlich 2-Chlor-4-nitro-thioxanthon (IX) und 1-Chlor-4-nitro-thioxanthon (X).

Die Kondensation der Dinitro-diphenylsulfid-carbonsäure (III) wird durch die beiden Nitrogruppen beeinflusst. Schon die Gegenwart einer Nitrogruppe macht ja, wie ich früher zeigte, die Ringschließung zum substituierten Thioxanthon mittels Schwefelsäure als wasserabspaltendes Mittel unmöglich; bei Amidoderivaten gelingt die Wasserentziehung auf diese Weise leicht. Ich wählte deshalb immer den Umweg über das Säurechlorid; sei es, daß diesem durch Erhitzen auf ca. 200° Salzsäure entzogen wurde, sei es, daß die Kondensation in Benzollösung mittels Aluminiumchlorid geschah. Im Falle der Dinitro-diphenylsulfid-carbonsäure ist die Neigung zur Ringbildung aber so gering, daß das Säurechlorid nach der Friedel-Craftsschen Synthese mit dem als Lösungsmittel vorhandenen Benzol reagiert und das 2,4-Dinitro-2'-benzoyl-diphenylsulfid (XI) bildet. Einwandfrei ließ sich das beweisen, als statt Benzol als Lösungsmittel Toluol verwandt wurde, wobei das entsprechende Toluylderivat entstand. Für die Erzwingung der Kondensation zum 2,4-Dinitrothioxanthon (XII) bot sich Nitrobenzol als Lösungsmittel dar, welches

<sup>1)</sup> Blanksma, Rec. trav. chim. Pays-bas 20, 426.

mit Säurechloriden nicht reagiert, worauf mich Hr. Prof. Ullmann freundlichst aufmerksam gemacht hat. Versuche, aus der 2.4.6-Trinitro-diphenylsulfid-carbonsäure unter Abspaltung von Salpetersäure das gleiche Dinitrothioxanthon zu erhalten, sind ergebnislos verlaufen.

Aus der Thioxanthoncarbonsäure entstand leicht durch Abspalten der Kohlensäure Thioxanthon. Die Überführung dieser Säure in 4-Amidothioxanthon über ihr Amid ist dagegen nicht gelungen.

Ich gedenke, meine Untersuchungen auf andere Derivate dieser Gruppe auszudehnen, und bitte, mir dieses Gebiet auch fernerhin noch überlassen zu wollen.

Der Firma Kalle & Co., A.-G., in Biebrich a. Rh. bin ich für freundliche Überlassung von Thiosalicylsäure zu großem Danke verpflichtet; eine Anzahl anderer Präparate verdanke ich der Freigebigkeit der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron in Griesheim a. M. und der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brünig in Höchst a. M.

### Experimenteller Teil.

#### 4-Methyl-diphenylsulfid-2'-carbonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ (I).

9.6 g Thiokresol wurden mit 25 ccm Wasser und 15 g Natron in Lösung gebracht. Zu dieser auf 70° erwärmten Flüssigkeit wurde allmählich eine aus 10 g Anthranilsäure, 5.5 g Natriumnitrit und 16 ccm roher Salzsäure bereitete Diazolösung gegeben. Es trat sofort Stickstoffentwicklung ein. Nach beendeter Reaktion wurde einige Zeit zum Sieden erhitzt und die gebildete Säure nach dem Erkalten mit Salzsäure ausgefällt. Sie bestand aus einer rotbraunen, bald erstarrenden Masse, welche wieder in Soda aufgenommen wurde. Die Verunreinigungen blieben dann ungelöst zurück. Die Lösung wurde einige Zeit im Sieden erhalten, nochmals filtriert und mit Salzsäure nach dem Erkalten versetzt. Die ausgefallene Säure war noch schwach gefärbt, jedoch zur Weiterverarbeitung rein genug. Eine Probe wurde umkrystallisiert und entsprach in Schmelzpunkt und Eigenschaften den Angaben von I. Goldberg.

#### 4-Methyl-diphenylsulfoxyd-2'-carbonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

3.5 g Methyl-diphenylsulfidcarbonsäure wurden mit 1 g Chromsäure in Eisessiglösung oxydiert. Die Reaktionsmasse wurde in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Eisessig umkrystallisiert; die Säure schmolz bei 244° (unter Erweichen bei 236°). Sie bildet feine, fast weiße Nadeln, welche in Alkohol leicht, in Eisessig mäßig löslich sind.

0.0814 g Säure brauchten 3.45 ccm statt berechnet 3.13 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge zur Neutralisation.

0.1054 g Subst.: 0.2484 g  $\text{CO}_2$ , 0.0402 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ . Ber. C 64.61, H 4.61.

Gef. » 64.27, » 4.24.

2-Methyl-thioxanthon,  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{S}^- \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_3$  (VII).

4 g Sulfidcarbonsäure wurden mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde auf  $100^\circ$  erwärmt; die Schmelze wurde in Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Alkali ausgekocht, in Alkohol gelöst, nochmals filtriert und endlich das 2-Methylthioxanthon in Form hellgelber Nadeln mit Wasser ausgefällt. Aus Eisessig krystallisiert es dann in derben Krystallkrusten von etwas dunklerer Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei  $123^\circ$  unter vorherigem Erweichen.

Das 2-Methyl-thioxanthon ist mit gelber Farbe und starker, grüner Fluorescenz in konzentrierter Schwefelsäure löslich, in Eisessig und Alkohol, sowie Benzol in der Hitze leicht, in Ligroin jedoch sehr schwer löslich.

0.1357 g Subst.: 0.3688 g  $\text{CO}_2$ , 0.0560 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{OS}$ . Ber. C 74.33, H 4.42.

Gef. » 74.12, » 4.58.

2-Methyl-benzophenonsulfon,  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_3$ .

Zur Oxydation des 2-Methyl-thioxanthon mit Chromsäure in Eisessiglösung waren etwa 30 Minuten erforderlich.

Das Oxydationsprodukt war fast weiß gefärbt; es wurde aus Alkohol und dann aus Eisessig umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei  $199^\circ$ , unter vorherigem Erweichen bei  $195\text{--}196^\circ$ . Ullmann<sup>1)</sup>, welcher den Körper aus 4-Methyl-diphenylsulfon-2'-carbonsäure durch Ringschluß mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten hatte, fand den gleichen Schmelzpunkt.

Diphenylsulfid-2,2'-dicarbonsäure,  
 $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$  (II).

3 g (1 Mol.) Thiosalicylsäure und 3 g (1 Mol.) o-Chlorbenzoesäure wurden mit 5.5 g (2 Mol.) Kaliumcarbonat und 15 ccm Wasser in Lösung gebracht und unter Zugabe von etwas Kupferpulver 3 Stunden im verschlossenen Gefäß auf  $135\text{--}140^\circ$  erhitzt. Nach dem Erkalten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 734 [1905].

wurde die braun gefärbte Reaktionsflüssigkeit vom Kupferpulver durch Filtrieren befreit. Manchmal besaß sie einen intensiven Geruch nach Mercaptan.

Die Flüssigkeit wurde stark verdünnt und eine schmutzigrüne bis stark gelb gefärbte, schmierige Masse vorsichtig mit Salzsäure ausgefällt. Sobald der Zusatz von mehr Salzsäure eine milchigweiße Trübung (den Beginn der Ausscheidung reiner Dicarbonsäure) hervorrief, wurde filtriert und das nur noch schwach gefärbte Filtrat mit Salzsäure vollkommen ausgefällt.

Auf diese Weise erhielt man die Diphenylsulfiddicarbonsäure in fast reinem Zustande vom Schmp.  $225^{\circ}$ , welcher nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig auf  $229-230^{\circ}$  stieg.

Die Säure bildet feine, weiße Nadeln, welche sublimieren und sich mit intensiv gelber Farbe und grüner Fluorescenz in konzentrierter Schwefelsäure lösen. Sie ist in heißem Wasser schwer, mäßig in Eisessig und leicht in Alkohol löslich.

0.0784 g Säure brauchten 5.75 ccm, statt berechnet 5.72 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge zur Neutralisation.

0.1154 g Sbst.: 0.2610 g  $\text{CO}_2$ , 0.0400 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ . Ber. C 61.31, H 3.65.

Gef. » 61.68, » 3.85.

Zur Gewinnung des Dimethylesters wurde reine Dicarbonsäure mit Kalilauge neutralisiert und die Lösung zur Trockne verdampft. Das so gewonnene Kaliumsalz der Dicarbonsäure, bei  $130^{\circ}$  getrocknet, wurde mit überschüssigem Dimethylsulfat 10 Minuten im Ölbad auf  $200^{\circ}$  erhitzt. Der erhaltene Ester wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz bei  $84^{\circ}$  unter vorherigem Erweichen.

0.1257 g Sbst.: 0.2932 g  $\text{CO}_2$ , 0.0556 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ . Ber. C 63.58, H 4.63.

Gef. » 63.61, » 4.91.

Der Diäthylester wurde mittels Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure hergestellt. Er ließ sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und bildete weiße, drusenförmige Krystallkrusten vom Schmp.  $57-58^{\circ}$ .

0.1622 g Sbst.: 0.3882 g  $\text{CO}_2$ , 0.0775 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ . Ber. C 65.45, H 5.47.

Gef. » 65.27, » 5.30.

#### Diphenylsulfoxyd-2.2'-dicarbonsäure,



Wurde reine Sulfid-dicarbonsäure mit Chromsäure in Eisessiglösung erwärmt, so konnte kein Oxydationsprodukt isoliert werden. Die Säure war offenbar vollkommen verbrannt. Da sich jedoch die Dicarbonsäure in Form ihrer Ester oxydieren ließ, so konnte auf diesem Wege die Sulfoxyd-dicarbonsäure erhalten werden.

Die aus einem der unten beschriebenen Ester gewonnene Säure bildet, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert, lange, gut ausgebildete, weiße Säulen vom Schmp. 312°.

Sie ist in Wasser schwer, in Benzol und Ligroin gar nicht löslich, dagegen leicht in Methyl- und Äthylalkohol, sowie Eisessig.

0.1244 g Sbst.: 0.2657 g CO<sub>2</sub>, 0.0389 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>S. Ber. C 57.93, H 3.44.

Gef. » 58.25, » 3.47.

Der Dimethylester, aus dem Dimethylester der Sulfidicarbonsäure durch Oxydation erhalten, krystallisiert aus Methylalkohol in prächtigen weißen Tafeln vom Schmp. 156°.

0.1838 g Sbst.: 0.4065 g CO<sub>2</sub>, 0.0737 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>S. Ber. C 60.37, H 4.40.

Gef. » 60.32, » 4.45.

Der Diäthylester bildet, ebenso gewonnen und aus Ligroin umkrystallisiert, derbe Nadeln vom Schmp. 107—108°.

0.1415 g Sbst.: 0.3201 g CO<sub>2</sub>, 0.0683 g H<sub>2</sub>O. — 0.1035 g Sbst.: 0.2372 g CO<sub>2</sub>, 0.0524 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>S. Ber. C 62.42, H 5.20.

Gef. » 61.70, 62.50, » 5.60, 5.62.

Diphenylsulfon-2,2'-dicarbonsäure, (COOH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)SO<sub>2</sub>.

4 g Diphenylsulfid-dicarbonsäure wurden mit Sodalösung gerade neutralisiert, mit einer Auflösung von 3 g Kaliumpermanganat in Wasser heiß versetzt und ohne weiteres Erwärmen über Nacht stehen gelassen. Vom Braunstein befreit und mit schwefliger Säure farblos gemacht, ließ die Lösung auf Säurezusatz eine sehr geringe Menge weißer Krystalle (etwa 1 g) ausfallen. Aus Ligroin umkrystallisiert, bildet die neue Säure weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 138—139°.

Sie ist in Essigsäure und Alkohol leicht, in kaltem Wasser und Ligroin schwer löslich und sublimiert leicht.

0.2395 g Säure brauchten 15.01 ccm, statt berechnet 15.66 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge zur Neutralisation.

0.1019 g Sbst.: 0.2032 g CO<sub>2</sub>, 0.0350 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>S. Ber. C 54.90, H 3.26.

Gef. » 54.38, » 3.81.

Thioxanthon-4-carbonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> <  $\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$  > C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.COOH (VIII).

5 g Diphenylsulfid-dicarbonsäure wurden mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade 1½ Stunden erwärmt. Die Lösung färbte sich rötlich; sie wurde sodann in Wasser gegossen, der Niederschlag filtriert und getrocknet. Die gebildete Thioxanthon-

carbonsäure ließ sich aus Eisessig umkrystallisieren und bestand dann aus gelben, mikroskopischen Krystallen vom Schmp. 336—337°.

In Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Sie ist in Wasser, Alkohol, Benzol, Äther und Ligroin unlöslich, sehr schwer löslich in Eisessig.

0.1806 g Säure brauchten 7.7 cem, statt berechnet 7.05 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge zur Neutralisation.

0.0992 g Sbst.: 0.2376 g CO<sub>2</sub>, 0.0308 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 65.63, H 3.13.

Gef. » 65.32, » 3.44.

Der Methylester wurde aus dem Kaliumsalz der Säure durch Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 200° erhalten. Er besteht aus schwach gelbgefärbten Krystallen und ist leicht in Eisessig, schwer in Ligroin löslich und schmilzt bei 191°.

0.1187 g Sbst.: 0.2869 g CO<sub>2</sub>, 0.0407 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 66.66, H 3.70.

Gef. » 65.92, » 3.81.

#### Verwandlung der Thioxanthon-carbonsäure in Thioxanthon.

0.5 g Thioxanthon-carbonsäure wurden in einem kleinen Fraktionierkölbchen mit ebensoviel Ätzkalk erhitzt; eine grau gefärbte Masse sublimierte in die Vorlage über. Der erhaltene Körper schmolz bei 207°. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig erhielt ich prächtige Krystallnadeln von schwach grünlichem Schimmer, welche bei 208—209° schmolzen und sich durch die Fluorescenz, die Mischprobe mit Thioxanthon anderer Herkunft, wie auch durch die Krystallform als Thioxanthon erwiesen.

Thioxanthon-4-carbonsäureamid,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ .

2.8 g Thioxanthon-carbonsäure wurden fein gepulvert und mit der fünfzehnfachen Menge Benzol übergossen, sodann am Rückflußkühler mit 2.8 g Phosphorpentachlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt. Darauf wurde in die siedende Lösung Ammoniak eingeleitet, bis der entstandene gelbe Niederschlag nicht mehr zunahm und das Benzol mit Wasserdampf abgeblasen. Der abfiltrierte Niederschlag wurde zur Entfernung beigemengter unveränderter Säure mit Soda heiß ausgezogen.

Der Rückstand, das Amid, läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren und bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 286°. Es ist in Wasser schwer, in Eisessig leichter löslich.

0.1040 g Sbst.: 5.2 N (23°, 721 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>SN. Ber. N 5.49. Gef. N 5.34.



2.4-Dinitro-diphenylsulfid-2'-carbonsäure,  
 $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  (III).

10 g 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol, 8 g Thiosalicylsäure, 7 g Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver wurden mit Benzol übergossen und 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, sodann wurde heiß filtriert. Aus der Benzollösung ließ sich durch Abdunsten die gebildete Säure gewinnen, welche in Soda aufgenommen wurde. Aus dieser braungefärbten und noch filtrierten Lösung wurde die Säure durch Fällen mit verdünnter Salzsäure erhalten. Sie wurde aus Eisessig umkristallisiert, schmilzt bei  $179-180^\circ$  und besteht aus gelben Krystallen. Zur Analyse wurde sie bei  $110^\circ$  getrocknet. Aus dem von Benzol abfiltrierten Niederschlag ließ sich ebenfalls noch etwas der Säure gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde er nach dem Trocknen in Wasser gelöst und filtriert. Die Säure wurde mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und durch mehrfaches Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt.

0.0972 g Sbst.: 0.1748 g  $\text{CO}_2$ , 0.0269 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1324 g Sbst.: 0.2366 g  $\text{CO}_2$ , 0.0303 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ . Ber. C 48.71, H 2.51.  
 Gef. » 49.04, 48.73, » 3.07, 2.54.

Der Methylester wurde durch Vermischen einer Xylollösung von 10 g 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol mit 8.4 g Thiosalicylsäuremethylester und 1.1 g Natrium, in Methylalkohol gelöst, dargestellt. Nach Beendigung der starken Reaktion wurde einige Zeit auf  $130^\circ$  erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Krystallbrei. Der so gewonnene Ester ist von gelber Farbe und schmilzt bei  $117-117\frac{1}{2}^\circ$ . Durch Verseifen mit Sodalösung ging er in die freie Säure über.

2.4-Dinitro-diphenylsulfoxyd-2'-carbonsäure,  
 $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ .

5 g der Sulfid-carbonsäure wurden mit 3 g Chromsäure in Eisessiglösung oxydiert. Das Reaktionsprodukt wurde aus Eisessig umkristallisiert und schmolz bei  $239-240^\circ$ . Die Säure bildet derbe, schwach grünlich gelb gefärbte Krystalle.

0.1279 g Sbst.: 0.2179 g  $\text{CO}_2$ , 0.0285 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$ . Ber. C 46.42, H 2.38.  
 Gef. » 46.38, » 2.47.

Der Methylester konnte entweder durch Oxydation des Sulfid-carbonsäureesters oder durch Veresterung der Sulfoxydsäure erhalten werden. Er besteht aus feinen, gelben Nadeln, welche sich aus Alkohol umkristallisieren lassen und bei  $171-172^\circ$  schmelzen.

0.1141 g Sbst.: 0.2018 g  $\text{CO}_2$ , 0.0317 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$ . Ber. C 48.00, H 2.85.  
 Gef. » 48.23, » 3.08.

2.4-Dinitro-diphenylsulfon-2'-carbonsäure,  
 $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ .

Diese Säure konnte auf zwei Wegen gewonnen werden.

a) 1 g Sulfid-carbonsäure wurde in wenig Wasser aufgeschwemmt und mit Sodalösung gerade neutralisiert. Die entstandene Lösung wurde mit 6 g Kaliumpermanganat, gelöst in 100 ccm Wasser, versetzt, über Nacht stehen gelassen und das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise isoliert. Es bestand aus fast weißen Krystallblättchen, welche aus Eisessig umkrystallisiert wurden und bei 215—217° unter vor-herigen Erweichen bei 200° schmolzen.

b) 1 g Sulfid-carbonsäure wurden mit 2 g Chromsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde in Eisessiglösung gekocht und das Produkt durch Eingießen in Wasser isoliert. Der Schmelzpunkt der Mischprobe ergab nach dem Umkrystallisieren die Identität der nach a) und b) gewonnenen Säuren.

0.1080 g Sbst.: 0.1776 g  $\text{CO}_2$ , 0.0226 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2316 g Sbst.: 0.3809 g  $\text{CO}_2$ , 0.0512 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$ . Ber. C 44.32, H 2.27.

Gef. » 44.80, 44.90, » 2.30, 2.40.

2.4-Dinitro-2'-benzoyl-diphenylsulfid,  
 $(\text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 (\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  (XI)

und 2.4-Dinitro-2'-toluyl-diphenylsulfid,  
 $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 (\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)$ .

3.2 g 2.4-Dinitro-diphenylsulfid-2'-carbonsäure wurden mit 2 g Phosphorpentachlorid und wenig Benzol am Rückflußkühler bis zur Lösung erhitzt und etwa 1.5 g Aluminiumchlorid zugegeben. Bis zum Nachlassen der Salzsäureentwicklung wurde gekocht und dann die Flüssigkeit vom Harz auf Eis abgegossen. Das Benzol wurde nunmehr abgeblasen und der im Destillationskolben zurückgebliebene etwas harzige Rückstand mit Soda mehrfach ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisiert. Er bildet hellgelbe Krystallwarzen vom Schmp. 155—156° und ist der Analyse nach 2.4-Dinitro-2'-benzoyl-diphenylsulfid.

0.1111 g Sbst.: 0.2417 g  $\text{CO}_2$ , 0.0327 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0959 g Sbst.: 0.2100 g  $\text{CO}_2$ , 0.0324 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1202 g Sbst.: 0.2617 g  $\text{CO}_2$ , 0.0378 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2452 g Sbst.: 16.5 ccm N (20°, 750.6 mm) — 0.2030 g Sbst.: 0.1120 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ .

Ber. C 59.97, H 3.18, N 7.37, S 8.43.

Gef. » 59.30, 59.72, 59.38, » 3.27, 3.28, 3.49, » 7.77, » 7.37.

Die Ketongruppe reagierte zwar mit Hydroxylamin, jedoch ließ sich kein krystallisiertes Produkt isolieren.

Wurde statt Benzol Schwefelkohlenstoff oder Ligroin als Lösungsmittel genommen, so trat überhaupt keine Kondensation ein. Die Verwendung von Toluol lieferte einen harzigen Körper, der in Eisessiglösung mit Tierkohle gekocht wurde und sich dann aus Alkohol umkrystallisieren ließ und bei 122° schmolz. Er bildet feine, gelbe Nadeln und ist der Analyse nach das 2.4-Dinitro-2'-toluyl-diphenylsulfid.

0.1066 g Sbst.: 0.2404 g CO<sub>2</sub>, 0.0863 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 60.80, H 3.57.

Gef. » 61.50, » 3.81.

2.4-Dinitro-thioxanthon,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\text{--}\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$  (XII).

3.2 g Dinitro-diphenylsulfid-carbonsäure wurden mit 2 g Phosphorpentachlorid in Nitrobenzol-Lösung erhitzt. Sodann wurden 1.6 g Aluminiumchlorid zugegeben. Nach dem Zersetzen mit Eis und Abblasen des Nitrobenzols hinterblieb eine krystallinische Masse, welche durch Auskochen mit Sodalösung und Umlösen aus Eisessig, worin sie sehr schwer löslich ist, gereinigt wurde. Es sind grünlichgelbe, metallglänzende Nadeln vom Schmp. 225—226°.

0.1263 g Sbst.: 0.2394 g CO<sub>2</sub>, 0.0260 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 51.63, H 2.00.

Gef. » 51.69, » 2.30.

2.4.6-Trinitro-diphenylsulfid-2'-carbonsäure,  
(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.COOH (IV).

6.2 g Pikrylchlorid, 4 g Thiosalicylsäure, 3.5 g Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver wurden auf dem Wasserbade mit wenig Benzol 1 Stunde erwärmt. Sodann wurde vom Ungelösten abfiltriert, die Benzollösung verdunstet und der hinterbliebene Rückstand mit Soda aufgenommen. Die trübe Lösung wurde filtriert und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die ausgeschiedene Säure wurde mit ungenügenden Mengen Alkohol ausgekocht und schließlich aus Eisessig umkrystallisiert. Es sind gelbe Krystalle, welche bei 240—241° schmelzen.

0.1238 g Sbst.: 0.1928 g CO<sub>2</sub>, 0.0235 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 42.74, H 1.91.

Gef. » 42.48, » 2.10.

Der Methylester läßt sich durch direkte Methylierung oder durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf Thiosalicylsäuremethylester gewinnen. Er krystallisiert in prächtigen rotgelben Nadeln vom Schmp. 181½° aus Alkohol oder Eisessig. Beim Verseifen konnten jedoch nur Schmierien erhalten werden.

2-Nitro-4-chlor-diphenylsulfid-2'-carbonsäure,  
 $(\text{NO}_2)(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3.\text{S}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{COOH}$  (V).

9.6 g 1.4-Dichlor-2-nitrobenzol wurden mit 8.4 g Thiosalicylsäuremethylester und 1.1 g Natrium in wenig Methylalkohol gelöst und mit etwas Toluol im Ölbad 1 Stunde auf  $140^\circ$  erhitzt. Die durch Versetzen gewonnene Säure wurde aus Eisessig umkrystallisiert; sie schmilzt bei  $155-156\frac{1}{2}^\circ$  und bildet gelbe Krystallnadeln.

0.1005 g Sbst.: 0.1842 g  $\text{CO}_2$ , 0.0261 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4\text{NClS}$ . Ber. C 50.39, H 2.60.

Gef. » 49.98, » 2.88.

2-Chlor-4-nitro-thioxanthon,  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\overset{\text{S}}{\text{CO}}\rangle\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})(\text{NO}_2)$  (IX).

3 g 2-Nitro-4-chlordiphenylsulfid-2'-carbonsäure wurden mit 2 g Phosphorpentachlorid in Benzollösung erhitzt. Die Lösung wurde sodann mit 1.5 g Aluminiumchlorid versetzt. Das entstandene Produkt bildet gelbe, feine Nadeln (aus Eisessig umkrystallisiert) vom Schmp.  $219-220^\circ$

0.1680 g Sbst.: 0.3312 g  $\text{CO}_2$ , 0.0342 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_3\text{NClS}$ . Ber. C 53.50, H 2.07.

Gef. » 53.76, » 2.27.

2-Nitro-5-chlor-diphenylsulfid-2'-carbonsäure,  
 $(\text{Cl})(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3.\text{S}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{COOH}$  (VI).

Eine Mischung von 10 g 1-Chlor-3.4-dinitrobenzol, 7.7 g Thiosalicylsäure und 7 g entwässelter Soda wurde mit Benzol übergossen und unter Beigabe von etwas Kupferpulver auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich das Auftreten roter Dämpfe nicht ganz vermeiden ließ. Nach Vollendung der Reaktion wurde das Benzol abgegossen und der sehr schmierige Rückstand mit Wasser aufgenommen. Mit stark verdünnter Salzsäure konnte man etwas klebriges Harz ausfällen, bis die Fällung rein gelb erschien. Nach dem Abfiltrieren wurde nun die neue Säure, gemischt mit Dithiosalicylsäure, welche ihre Entstehung offenbar der Oxydationswirkung der abgespaltenen Nitrogruppe verdankte, ausgefällt. Der getrocknete Niederschlag wurde in nicht zu viel Eisessig gelöst, wobei die schwerer lösliche Dithiosalicylsäure zurückblieb. Sodann wurde von der ungelösten Dithiosalicylsäure durch Filtrieren getrennt und mit Wasser ausgefällt. Die Säure läßt sich dann aus Eisessig umkrystallisieren. Sie schmilzt bei  $188-189^\circ$  und bildet gelbe Krystalle.

0.1037 g Sbst.: 0.1920 g  $\text{CO}_2$ , 0.0295  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_4\text{NClS}$ . Ber. C 50.39, H 2.60.

Gef. » 50.49, » 3.18.

1-Chlor-4-nitro-thioxanthon,  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix}\text{S} \\ \text{CO}\end{smallmatrix}\rangle\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{Cl})$  (X).

3 g 2-Nitro-5-chlor-diphenylsulfid-2'-carbonsäure wurden mit 2 g Phosphorpentachlorid und 1.5 g Aluminiumchlorid in Benzollösung kondensiert. Das entstandene Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 204—205° und bildete gelbe Nadeln.

0.1698 g Subst.: 0.3338 g  $\text{CO}_2$ , 0.0313 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_3\text{NClS}$ . Ber. C 53.50, H 2.07.

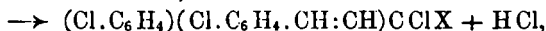
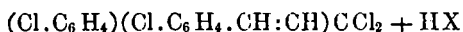
Gef. » 53.61, » 2.07.

### 93. F. Straus und A. Ackermann: Über isomere Arylamine ungesättigter Ketone.

[Vorläufige Mitteilung.]

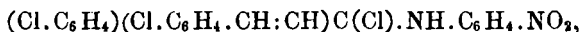
(Eingegangen am 14. Februar 1910.)

Das Ketochlorid des *p,p'*-Dichlor-benzalacetophenons<sup>1)</sup> sollte nach dem allgemeinen Schema seiner Umsetzungen:



bei der Einwirkung von Aminbasen Körper ergeben, bei denen ein Halogenatom durch Reste des Ammoniaks ersetzt ist; die vorliegende Arbeit war als orientierender Versuch für eine umfassendere Bearbeitung solcher Umsetzungen auch in der Reihe des Dibenzalacetons gedacht.

Ammoniak selbst reagiert, in Benzollösung und bei gewöhnlicher Temperatur, nicht mit dem Chlorid, das unverändert wiedergewonnen wurde, wohl aber treten Arylamine unter diesen Bedingungen in Reaktion. Wir erhielten das obiger Gleichung entsprechende Umsetzungsprodukt glatt bei Verwendung von *p*-Nitranilin als schön gelb gefärbte Base:



die als *p*-Nitro-[*p,p'*-dichlor-phenyl-cinnameryl-chlor-methyl]-anilin bezeichnet werden kann. Mit Rücksicht auf die von dem einen von uns vertretene Auffassung der Ketochloride ist bemerkenswert, daß das Chloratom nicht labil geworden ist: Die Base kann unverändert aus siedendem Alkohol umkrystallisiert werden und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure ohne Salzsäure-Entwicklung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 1804 [1909].