

kalten größtenteils aus. Die wäßrige Lösung entwickelt beim Kochen einen schwachen Blumengeruch. In Alkohol, Chloroform, Eisessig und Äther ist es leicht, in Petroläther sehr schwer löslich. Der Sonne ausgesetzt färbt es sich nicht gelb und gibt keine violettrote Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und Ferrichlorid. Bei achtstündigem Kochen mit gesättigtem Barytwasser resultiert eine klare Lösung, woraus sich durch Ansäuern die ursprüngliche Substanz zurückgewinnen läßt. Eine Eisessig-Lösung des Tetrahydro-santonins ist längere Zeit beständig gegen Permanganat-Lösung, während das Santonin sie momentan entfärbt.

Oxim des Tetrahydro-santonins. 2 g Tetrahydro-santonin wurden in 40 ccm Alkohol unter Zusatz von 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 2 g Natriumacetat gelöst und auf dem Wasserbade 3 Stdn. lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Produkt in Wasser gegossen und die ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert. Das Oxim schmilzt bei 225°, ist in manchen organischen Lösungsmitteln ziemlich löslich.

0.1816 g Sbst.: 0.4484 g CO₂, 0.1400 g H₂O. — 0.2367 g Sbst.: 10.7 ccm N-Gas (14°, 765 mm).

C₁₅H₂₃NO₃. Ber. C 67.88, H 8.74, N 5.28.

Gef. » 67.34, » 8.62, » 5.43.

Optisches Drehungsvermögen. 0.2480 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung (in Chloroform) 8.8436 g. $p = 2.804$. $d_{20} = 1.4760$, Drehung bei 20° Natriumlicht im 1-dm-Rohr = -0.736. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -17.78$.

224. Th. Zincke und Joh. Müller:

Überführung von [1-Dimethylamino-phenyl]-3-methyl-sulfid in 3-Sulfmethyl-*p*-benzochinon.

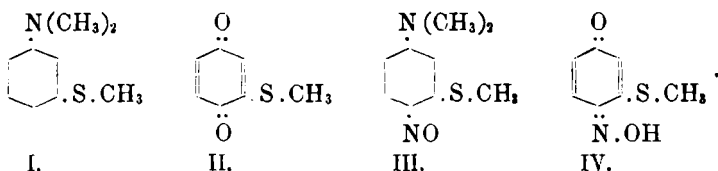
[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 16. Mai 1913.)

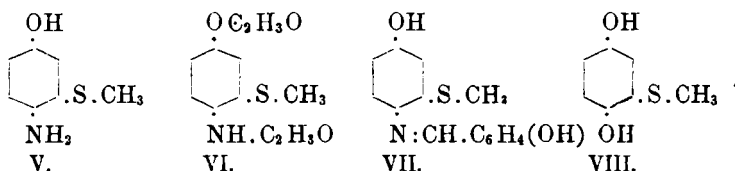
Das [1-Dimethylamino-phenyl]-3-methyl-sulfid (I)¹⁾ kann durch verschiedene Zwischenprodukte hindurch leicht in 3-Sulfmethyl-*p*-benzochinon (II) übergeführt werden. Behandelt man es in salzsaurer Lösung mit salpetriger Säure, so geht es in ein Nitrosoderivat (III) über, welches in seinem Verhalten dem Nitrosodimethyl-

¹⁾ B. 46, 781 [1913].

anilin vollständig gleicht. Alkalien spalten es in Dimethylamin und 3-Sulfmethyl-*p*-nitroso-phenol (IV. Oximformel).



Das Nitrosophenol läßt sich leicht reduzieren und in die entsprechende Aminoverbindung (V) überführen. Diese gibt eine Diacetylverbindung (VI) und mit Salicylaldehyd eine gut kristallisierende Schiffsche Base (VII). Durch Oxydation mit Eisenchlorid oder verdünnter Chromsäure entsteht aus der Aminoverbindung (V) ein blauschwarzer Körper, wahrscheinlich ein Chinhydron, der durch Reduktion in das zugehörige Hydrochinonderivat (VIII) übergeht, aus dem dann durch Oxydation das Chinon (II) leicht erhalten werden kann.



Ähnlich wie das Sulfmethyl- β -naphthochinon¹⁾, spaltet auch das Sulfmethyl-benzochinon leicht die Gruppe S.CH₃ ab. Behandelt man es mit Anilin, so entsteht neben Methylmercaptan das bekannte Dianilino-benzochinon, läßt man Chlor in Chloroformlösung darauf einwirken, so bildet sich Tetrachlor-benzochinon.

Experimenteller Teil.

3-Sulfmethyl-4-nitroso-dimethylanilin (Formel III).

15 g 1-Dimethylamino-phenyl-3-methyl-sulfid²⁾ werden in 90 ccm $\frac{1}{2}$ -*n*. Salzsäure gelöst und unter Umrühren und guter Kühlung mit Eis eine eiskalte Lösung von 7 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser langsam zufließen gelassen. Die Lösung färbt sich tiefrot und das salzsaure Salz der Nitrosoverbindung scheidet sich in roten Nadelchen ab. Nach einstündigem Stehen wird abgesaugt und mit etwas Salzsäure ausgewaschen.

Die Abscheidung der Base aus dem salzsauren Salz gelingt am besten mit Natriumacetat; man löst das Salz in Wasser und setzt eine konzentrierte Lösung von Natriumacetat zu, die Base scheidet sich als gelber krystallinischer

¹⁾ B. 45, 644 [1912].

²⁾ B. 46, 781 [1913].

Niederschlag aus; sie wird rasch abgesaugt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

Die Nitrosoverbindung krystallisiert aus Alkohol in prächtig grünen Nadeln vom Schmp. 143° , der Schmelzfluß ist tief blau. In Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, schwerer löst sie sich in Alkohol. Wasser scheidet sie aus der grünen alkoholischen Lösung in gelben wasserhaltigen Nadeln ab, welche beim Trocknen in die grüne wasserfreie Form übergehen.

0.1816 g Sbst.: 0.2196 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S}$. Ber. S 16.35. Gef. S 16.55.

Das salzsaure Salz (vergl. oben) krystallisiert in schönen roten Nadeln; in Wasser und in Alkohol ist es leicht löslich, auch in verdünnter Salzsäure löst es sich. Kochsalz scheidet es aus dieser Lösung wieder ab.

0.2162 g Sbst.: 0.1316 g AgCl .

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OSCl}$. Ber. Cl 15.18. Gef. Cl 15.04.

Beim Kochen mit verdünntem Alkali spaltet die Nitrosoverbindung Dimethylamin ab und geht in Sulfmethyl-nitroso-phenol über.

3-Sulfmethyl-4-nitroso-phenol (Formel IV).

Das Sulfmethyl-nitroso-dimethylanilin wird mit der 10-fachen Menge *n*-Natronlauge solange gekocht, bis alles mit dunkelvioletter Farbe in Lösung gegangen ist. Man läßt dann erkalten, säuert vorsichtig mit Salzsäure an, läßt einige Zeit stehen, saugt das Ausgeschiedene ab und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um.

Das 3-Sulfmethyl-4-nitroso-phenol krystallisiert in langen ockergelben Nadeln vom Schmp. 186° . In Alkohol und heißem Eisessig ist es leicht löslich, weniger in Benzol. Alkali löst mit violetter Farbe.

0.1364 g Sbst.: 0.1910 g BaSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$. Ber. S 18.95. Gef. S 19.20.

Acetylverbindung Durch kurzes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Feine ockergelbe Nadeln vom Schmp. 165° . Leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

0.1200 g Sbst.: 0.1326 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}$. Ber. S 15.18. Gef. S 15.17.

3-Sulfmethyl-4-amino-phenol (Formel V).

Man löst 10 g Sulfmethyl-nitroso-phenol in 20 ccm $\frac{2}{1}$ -*n*-wäßrigem Ammoniak, erhitzt und leitet in die siedend heiße Lösung einen kräftigen Strom Schwefelwasserstoff. Die Flüssigkeit färbt sich rasch heller und nach wenigen Minuten scheidet sich die Aminoverbindung in bräunlich-gelben Blättchen aus. Man saugt ab, löst in verdünnter Salzsäure, fällt wieder mit Ammoniak aus und sublimiert schließlich im Vakuum.

Das 3-Sulfmethyl-4-amino-phenol bildet fast farblose Nadeln vom Schmp. 154°, in Alkohol und heißem Wasser ist es leicht löslich, viel schwerer löst es sich in der Kälte.

0.0928 g Sbst.: 0.1386 g BaSO₄.

C₇H₉ONS. Ber. S 20.67. Gef. S 20.51.

Die Alkalisalze sind leicht löslich, ebenso das salzsaure Salz, schwerer löslich ist das Sulfat. Die freie Base oxydiert sich leicht; schon beim Liegen an der Luft färbt sie sich schmutzig blau. Verdünnte Chromsäure oxydiert sie zu einem chinhydronartigen Körper.

Diacetyl-Verbindung. Mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Kleine, weiße Kryställchen vom Schmp. 100°, die 1/2 Mol. Essigsäure enthalten; leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

0.1376 g Sbst.: 0.1168 g BaSO₄. — 0.1242 g Sbst. verloren im Vakuum bei 80° getrocknet: 0.0136 g.

C₁₁H₁₃O₃NS, 1/2 C₂H₄O₂. Ber. S 11.65, C₂H₄O₂ 11.14.

Gef. » 11.64, » 11.09.

Salicylaldehyd-Verbindung. 2 g der Aminoverbindung werden mit 2 g Salicylaldehyd in wenig Alkohol gelöst, die Lösung kurze Zeit gekocht, mit Wasser gefällt und das ausgeschiedene Produkt nach dem Erstarren aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Bräunliche, gelbe Nadeln vom Schmp. 134°, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

0.0928 g Sbst.: 0.0876 g BaSO₄.

C₁₄H₁₃O₂NS. Ber. S 12.37. Gef. S 12.66.

3-Sulfmethyl-*p*-benzoquinon (Formel II).

Aus dem entsprechenden Hydrochinon bzw. Chinhydron durch Oxydation dargestellt.

Man löst die Aminoverbindung (V) in verdünnter Schwefelsäure und setzt Bichromatlösung zu. Es scheidet sich ein blauschwarzer Körper aus, wahrscheinlich ein Chinhydron, der aus Methylalkohol in fast schwarzen Nadelchen krystallisiert. Näher untersucht haben wir ihn nicht. Zur Überführung in das Chinon wird er in wenig Eisessig gelöst, verdünnte Salpetersäure in eben ausreichender Menge zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Chinon in schönen, roten Nadeln ab. Ein Überschuß von Salpetersäure ist aber sorgfältig zu vermeiden, da er Abspaltung der Sulfmethylgruppe bewirkt.

Man verfährt deshalb besser in der folgenden Weise: Das Chinhydron wird durch Erwärmen mit wäßriger, schweflicher Säure in das leicht lösliche Hydrochinon übergeführt, dieses der Lösung durch Ausschütteln mit Äther entzogen und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst, etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und dann mit Bichromatlösung oxydiert. Zur Reinigung krystallisiert man am besten aus Methylalkohol um.

Das 3-Sulfmethyl-*p*-benzochinon bildet schön rote Nadeln vom Schmp. 148°. In Chloroform und in Alkohol ist es leicht löslich, weniger leicht in Eisessig und in Methylalkohol. Salpetersäure (1.4 spez. Gew.) löst mit tief roter Farbe ohne Veränderung, durch konzentrierte Schwefelsäure wird es schwarzgrün; schweflige Säure reduziert zum Hydrochinon.

0.1642 g Sbst.: 0.3444 g CO₂, 0.0604 g H₂O. — 0.1090 g Sbst.: 0.1652 g BaSO₄.

C₇H₆O₂S. Ber. C 57.08, H 3.92, S 20.80.

Gef. » 57.20, » 4.11, » 20.81.

Einwirkung von Chlor. In Chloroformlösung mit Chlor behandelt, geht das Chinon unter Abspaltung der Sulfmethylgruppe in Tetrachlor-chinon über, welches sich in kleinen Täfelchen abscheidet.

Einwirkung von Anilin. Wird das Chinon in Eisessiglösung mit Anilin erhitzt, so macht sich sofort der Geruch nach Methylmercaptan bemerkbar, und 2.5-Dianilino-chinon scheidet sich aus. Aus Eisessig krystallisiert es in bläulichvioletten Blättchen.

0.2012 g Sbst.: 0.5388 g CO₂, 0.0842 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₂N₂. Ber. C 72.76, H 4.86.

Gef. » 73.02, » 4.68.

3-Sulfmethyl-benzohydrochinon (Formel VIII).

Aus dem Oxydationsprodukt der Aminoverbindung (Chinhydron) in der angegebenen Weise durch Reduktion mit schwefliger Säure dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt.

Weiß, büschelige Nadeln vom Schmp. 83°, die sich beim Liegen an der Luft dunkel färben. In Wasser, Alkohol, Äther leicht löslich. Eisenchlorid und verdünnte Chromsäure oxydieren das Hydrochinon zum Chinon. Auch in alkalischer Lösung wird es rasch oxydiert, die Lösungen färben sich dunkel.

0.1062 g Sbst.: 0.1584 g BaSO₄.

C₇H₈O₂S. Ber. S 20.54. Gef. S 20.48.

Diacetyl-Verbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert.

Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 101°, leicht in Alkohol und in Eisessig löslich.

0.1224 g Sbst.: 0.1170 g BaSO₄.

C₁₁H₁₂O₄S. Ber. S 13.34. Gef. S 13.12.