

schen Charakters die Bildung der kolloiden Lösung noch zu begünstigen. Daß die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure zur Darstellung kolloiden Schwefels sehr geeignet ist, hat u. a. Sv. Odén¹⁾ gezeigt.

Zur Herstellung der kolloiden Schwefel- und Selen-Lösungen löst man in einigen Kubikzentimetern Hydrazinhydrat (Kahlbaum) gepulverten Schwefel oder gepulvertes Selen, sei es rotes amorphes oder graues krystallinisches oder selbst geschmolzenes, bis zur Sättigung auf, was bei energischem Umschütteln sehr rasch unter Bildung dicker, sirupöser, dunkel gefärbter Lösungen erfolgt. Gibt man zu diesen Lösungen einige Tropfen unter schnellem Umrühren in mehrere Liter Wasser, so erhält man beim Selen eine intensiv rot gefärbte, beim Schwefel eine im ersten Augenblick citronengelb, dann durch Bildung des kolloiden Schwefels gelblichweiß gefärbte Lösung. Die Selenlösung ist außerordentlich stabil, kann lange gekocht werden, ohne sich zu verändern, und hält sich monatelang. Bei ruhigem Stehen scheidet sich eine minimale Menge roten Selens ab, die aber durch Schütteln wieder verschwindet. Die Schwefellösung ist im konzentrierteren Zustande nicht so beständig wie die Selenlösung. Dialysierbarkeit ist nicht vorhanden.

Läßt man die konzentrierte Selen-Hydrazinhydrat-Lösung einige Tage stehen und säuert sie dann nach mäßigem Verdünnen schwach mit Salzsäure an, so riecht sie intensiv nach Selenwasserstoff. Wahrscheinlich reduziert das überschüssige Hydrazinhydrat etwas selenige Säure zu Selen, so daß bei der Reaktion zwischen seleniger Säure und Selenwasserstoff, die beim Verdünnen eintritt, etwas Selenwasserstoff unzersetzt übrig bleibt und beim Ansäuern mit Salzsäure von der Hydrazoniumverbindung freigemacht wird.

407. H. Apitzsch: Über α -*p*-Nitrophenyl- β -oxy-thionaphthen.

[Mitt. a. d. Pharm. Inst. u. Labor. für angew. Chemie d. Universität Erlangen.]

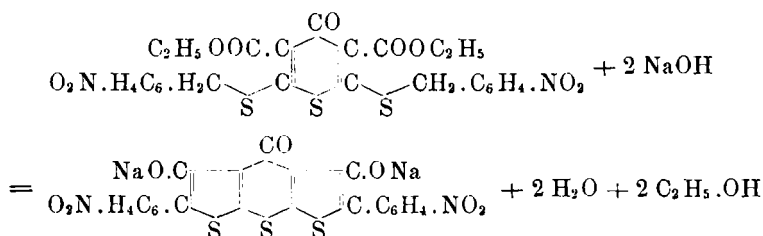
(Eingegangen am 10. Oktober 1913.)

Der *p*-Nitro-benzyläther des aus Aceton-dicarbonssäureester, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali erhaltenen α, α_1 -Disulphydryl-thio- γ -pyron- β, β_1 -dicarbonssäureesters²⁾ löst sich im Gegensatz zu dem nicht nitrierten Benzyläther, der die Reaktion nicht gibt, in

¹⁾ Ph. Ch. 78, 682 [1912]; Ztschr. Chem. Industrie der Kolloide 8, 186 [1913].

²⁾ B. 41, 4029 [1908].

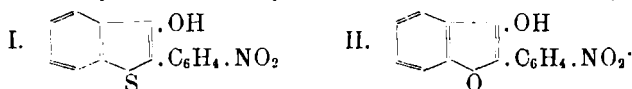
alkoholischem Alkali mit prachtvoller, blauvioletter Farbe. Dabei entsteht nach der Gleichung:



unter zweimaligem Ringschluß das Natriumsalz des α, α_1 -Di-*p*-nitrophenyl- β, β_1 -dioxy-thio- γ -pyron-dithiophens¹⁾.

Nach dem D. R.-P. Nr. 200200²⁾ der Höchster Farbwerke läßt sich unter der Einwirkung alkalischer Kondensationsmittel bei höherer Temperatur aus dem Methyl-thiosalicylsäure-methylester β -Oxy-thionaphthen gewinnen, während das Analogon, die Methyl-salicylsäure, unter diesen Bedingungen kein Ketocumaron, sondern Aisol und Kohlensäure gibt. Ob aus den höheren Homologen der Methyl-thiosalicylsäure, also z. B. aus der Äthyl-thiosalicylsäure oder der Benzyl-thiosalicylsäure, die entsprechenden α -substituierten Methyl- bzw. Phenyl- β -oxy-thionaphthene entstehen, wird nicht angegeben.

In Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher der oben angeführte *p*-Nitro-benzyläther sich kondensieren läßt, schien es aussichtsreich, die Reaktion auf die *p*-Nitro-benzyläther der Thiosalicylsäure und der Salicylsäure bzw. deren Ester zu übertragen, um so zu dem bisher unbekannten α -Nitrophenyl- β -oxy-thionaphthen (I), bzw. dem entsprechenden Oxycumaron-Derivat (II) zu gelangen.



Ein Versuch zeigte, daß beim Kochen der nicht nitrierten Benzyl-thiosalicylsäure mit Alkali-alkoholat, unter gewöhnlichem Druck wenigstens, keine Kondensation eintrat. Aus den *p*-nitrierten Ätherestern aber werden die erwarteten Verbindungen leicht in vorzüglicher Ausbeute erhalten. Damit ist zugleich ein neuer Beweis dafür erbracht, daß die eingangs angeführte Verbindung mit Recht als Thio- γ -pyron-Derivat aufgefaßt wird.

Bezüglich des *p*-Nitro-benzyläthers des Thiopyron-Derivates habe ich mich mit der Konstatierung der angeführten Tatsachen begnügt, da-

¹⁾ B. 43, 1260 [1910]. ²⁾ C. 1908, II, 552.

gegen die wegen der möglichen Isomeriefälle interessanten Verhältnisse eingehender an der einfacher gebauten und leichter zugänglichen Thio-salicylsäure bzw. ihrem Methylester studiert. Da in neuerer Zeit von anderer Seite¹⁾ auf nahem Gebiet gearbeitet wird, möchte ich kurz die bisherigen Resultate mitteilen, um mir die Fortsetzung der Arbeit noch für einige Zeit vorzubehalten.

Über das α -*p*-Nitrophenyl- β -oxy-cumaron (II), das leicht aus *p*-Nitrobenzyl-salicylsäureestern erhalten wird, soll später berichtet werden.

Die ersten Versuche zur Darstellung des *p*-Nitrophenyl-oxy-thionaphthens gingen von der in vorzüglicher Ausbeute aus *p*-Nitrobenzylchlorid und Thiosalicylsäure in wäßrig-alkoholischer Sodalösung erhaltenen Äthersäure aus, führten aber zu keinem befriedigenden Resultat. Es empfiehlt sich die Säure mit Methylalkohol und Salzsäure zu verestern oder, falls der Thio-salicylsäureester²⁾ zur Verfügung steht, hieraus zunächst den Ätherester zu bereiten. Aus diesem wird durch kurzes Kochen mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung und vorsichtigem Ansäuern mit Essigsäure oder Mineralsäuren das α -*p*-Nitrophenyl- β -oxy-thionaphthen (I) in äußerst feinen verfilzten Nadelchen gewonnen. Sie sind feucht orangerot, trocken dagegen rein gelb, beim Befeuchten mit Wasser werden sie wieder orangerot usf. Die gelbe Substanz färbt sich bei ca. 170° ziegelrot, schmilzt aber erst bei 192° unter lebhafter Zersetzung. Dabei färbt sich meist das Schmelzröhrchen, soweit es in das Bad eintaucht, wohl infolge Salzbildung mit dem Alkali des Glases, deutlich blau.

Das nicht substituierte β -Oxy-thionaphthen reagiert bekanntlich in manchen Fällen als desmotropes β -Keto-dihydrothionaphthen³⁾, ist aber bisher nur in einer Form, farblosen Nadelchen vom Schmp. 71°, beschrieben worden. Die *p*-nitrophenylierte Verbindung dagegen existiert in einer gelben, die aus den unten angeführten Gründen als Keto-, und einer roten, die als Enolform anzusehen ist. Dazu kommt noch eine orangerote Mischform der beiden ersten.

Alle drei Formen gehen leicht in einander über, und es ist kaum möglich, die für die Bildung der einzelnen Formen günstigsten Bedingungen genau wiederzugeben, da oft ohne ersichtlichen Grund unter scheinbar gleichen Verhältnissen aus demselben Lösungsmittel bald die eine, bald die andre, bald beide neben einander, bald die Mischform sich abscheiden. Mit Sicherheit erhält man die rote Enolform beim Umkrystallisieren des gelben Roh-

¹⁾ Vergl. Auwers, B. 45, 976, 994 [1912]; A. 393, 338 [1912].

²⁾ B. 32, 1150 [1899]; A. 351, 401 [1907].

³⁾ Vergl. Richters Lehrbuch der organ. Chemie II, 739, XI. Aufl.

produkts aus heißen, konzentrierten, wasserhaltigen Lösungen, am besten aus verdünntem Alkohol. Sie bildet dann kleine, derbe, prismatische Nadelchen von der Farbe des Chromtrioxyds, die durchaus beständig sind und keine Krystallflüssigkeit enthalten. Bei durchfallendem Licht prächtig rubinrot zeigen sie bei auffallendem deutlich stahlblaue Reflexe. Aus den Mutterlaugen kann man mit viel Wasser die schon vorher erwähnten, feinen, orangeroten Nadelchen ausfallen, die beim Trocknen reingelb werden, aber bei erneutem Umkrystallisieren aus heißem verdünntem Alkohol sich wieder in die chromsäure-rote Form umwandeln usf.

Weniger leicht gelingt es, durch Umkrystallisieren des Rohprodukts die gelbe Ketoform¹⁾ rein zu erhalten. Aus Essigäther, Chloroform oder Eisessig krystallisieren häufig schön ausgebildete, bernsteingelbe, rhomboedrische Krystalle neben den chromsäure-roten Nadelchen, ebenso resultierten häufig beim Eindunsten der Lösungen der letzteren gelbe feine Nadeln der Ketoform. Bleiben diese längere Zeit mit der Mutterlauge oder roten Krystallen in Berührung, so kann man gelegentlich ihre Umwandlung in die rote Form beobachten. Aus Benzol, Toluol oder Xylol wird eine Mischform in Gestalt sehr dünner, flacher, orangeroter Nadeln erhalten, die beständig sind und beim Trocknen nicht gelb werden.

Die oben erwähnten, bernsteingelben, rhomboedrischen Krystalle aus Essigäther verlieren an der Luft schnell ihren Glanz, bleiben aber gelb; sie scheinen Krystall-Essigäther zu enthalten. Dagegen verwitterten aus Aceton erhaltene, dunkelgoldgelbe Spieße sehr schnell und nahmen eine dunkelrotorange Farbe an, die beim Befeuchten mit Aceton wieder in gelb überging. Jedenfalls lag eine Mischform mit Krystallaceton vor. Auch die aus Benzol erhaltenen orangeroten Nadeln werden ebenso wie die chromsäure-roten beim Befeuchten mit Aceton gelb, verlieren das Aceton aber sehr schnell und gehen dabei in die orangerote Mischform über.

Die Berechtigung zur Bezeichnung als Enol- bzw. Ketoform dürfte aus Folgendem hervorgehen.

Alle Formen lösen sich in der Kälte in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe, die erst beim Erhitzen allmählich, besonders auf Zusatz von Wasser, nach Orange zu dunkler wird. In wäßrigem Alkali, auch in Alkalicarbonat, lösen sie sich mit kirschroter Farbe, die bei starker Verdünnung bei auffallendem Licht einen Stich ins Violette zeigt. Die kirschrote Farbe geht auf Zusatz von genügend viel Alkohol in Violett, auf Zusatz von Pyridin in reines Blau über. Umgekehrt ist die Lösung in alkoholischem Alkali rein violett, wird durch Wasser kirschrot und durch Pyridin rein blau. Pyridin allein löst mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Alkohol bräunlich, von Wasser dunkelrot wird, bei starker Verdünnung mit Stich ins Violett.

¹⁾ Anmerkung. Am leichtesten erhält man die gelbe Form durch Umkrystallisieren aus Eisessig, der bekanntlich die Ketoform begünstigt. (Vergl. Meyer, A. 396, 152 [1913]).

Auf Zusatz von Alkali dagegen schlägt die gelbe Farbe der Pyridinlösung in prachtvolles reines Blau um. Ebenso verhalten sich die Lösungen in Chinolin, während Piperidin, Propylamin, Benzylamin als Basen wirken, also rote-violette-blaue Lösungen mit Wasser-Alkohol-Pyridin geben. Anilin dagegen verändert die Farbe der Pyridinlösung nicht nach Blau; sie bleibt bräunlich gelb, wird auf Zusatz von Alkohol etwas dunkler, von Wasser rot, wie bei Pyridin allein.

Die blaue Farbe der Alkalilösungen wird auch durch Aceton oder Äthylmethylketon hervorgerufen, doch ist der Farbenton, wenn auch in sehr geringem Grade, etwas rotstichig. Durch Essigäther wird das Blau ganz zurückgedrängt, und man erhält rote, etwas blautichige Lösungen.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Nitroverbindung mit der äquivalenten Menge Natriummethylat und dann mit Äther, so fällt ein Natriumsalz aus, das aus so äußerst feinen Nadelchen besteht, daß sie unter dem Mikroskop fast farblos erscheinen, stärkere unter ihnen bei auffallendem Licht blau, bei Durchsicht grün. Dickere Massen erscheinen rein blau und zeigen beim Reiben stark kupferfarbigen Strich wie Indigo. Die Mutterlauge ist tiefrot. Wie zu erwarten, löst sich das Salz in Pyridin mit rein kobaltblauer Farbe, die mit Alkohol bzw. Wasser in Violett bzw. Rot umschlägt.

Beim Einleiten von gut getrocknetem Ammoniak bleibt die gelbe Farbe der Benzollösungen aller Formen zunächst bestehen, erst allmählich werden sie rot. Beim Überleiten von Ammoniak werden die trocknen Substanzen dagegen momentan in das metallisch glänzende Ammoniumsalz übergeführt.

Aus dem Natriumsalz lassen sich mit Benzylchlorid zwei verschiedene Benzylverbindungen darstellen, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol von einander getrennt werden können. Die schwerer lösliche bildet grüngelbe Nadeln vom Schmp. 143.5°, die andre fast farblose, derbe Kryställchen vom Schmp. 144—145°. Ein Gemisch beider schmilzt bereits bei 120°.

Mit Bromäthyl konnte bisher aus dem Natriumsalz nur ein gelber Äther vom Schmp. 109—110° erhalten werden.

Brom, dessen Anwendung zur quantitativen Prüfung des Keto-Enol-Gleichgewichts nach K. H. Meyer¹⁾ so vortreffliche Dienste leisten kann, entfärbt die gelbe, alkoholische Lösung der Nitroverbindung momentan. Die Reaktion muß noch eingehender untersucht werden.

Die Nitroverbindung läßt sich mit alkalischer Hydrosulfidlösung leicht in eine farblose Oxybase überführen, die aus der alkalischen

¹⁾ A. 380, 212 [1911].

Lösung durch Kohlendioxyd in Gestalt feiner Nadelchen vom Schmp. 130° abgeschieden wird. Vor Licht und Luft geschützt ist die Verbindung beständig, an der Luft bräunt sich die Substanz allmählich, auch verträgt sie kein längeres Erhitzen in Lösungsmitteln. Ihre meist sehr schwer löslichen Salze mit Mineralsäuren sind anfangs ebenfalls farblos, werden aber schnell dunkler, graublau bis schwärzlich¹⁾.

Das fast farblose Oxalat sowie das hellbraune Pikrat lassen sich leicht auch durch Umkrystallisieren rein darstellen. Behandelt man das erstere mit konzentrierter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.23), so wird der zunächst entstandene dunkelblaubraune Krystallbrei bald dünnflüssiger, und auf Zugabe von eiskalter roter Salpetersäure (spez. Gew. 1.48—1.5) tritt Lösung ein. Die so entstandene Diazoniumsalz-Lösung läßt sich mit Azokomponenten kuppeln, so mit R-Salz in sodaalkalischer Lösung, wobei ein roter Farbstoff, der ausgesalzen werden kann, erhalten wird. Die orangeroten Ausfärbungen auf Seide und Wolle zeigen aber keine besonders hervorragenden Eigenschaften. Baumwolle wird nicht angefärbt.

Aus der hellgelben Farbe der kalten Lösungen der Nitroverbindung in indifferenten Flüssigkeiten und der Vertiefung der Farbe unter dem Einfluß enolisierend wirkender Agenzien wird man schließen dürfen, daß in der gelben Form die Keto-, in der chromsäure-roten die Enolform vorliegt, auch wird man in der Annahme, daß die orangerote Form als eine Mischform²⁾ der beiden ersteren zu betrachten ist, kaum fehlgehen. Schwieriger ist die Frage nach der Konstitution der Salze und der Ester bzw. Äther zu beantworten. Am einfachsten wäre folgende Erklärung: In dem festen blauen Natriumsalz wie in seiner blauen Pyridin- oder Acetonlösung liegt das normale Enolsalz vor, das in seiner roten, wäßrigen Lösung stark, in seiner violetten alkoholischen Lösung weniger stark dissoziiert ist. Mit Pyridin, ebenso mit Anilin, bildet die Nitroverbindung keine Salze, beim Verdünnen der gelben Pyridinlösungen mit Wasser zeigt sich die rote Farbe des Enol-Anions, das nur mit den starken anorganischen und organischen Basen Salze zu bilden vermag.

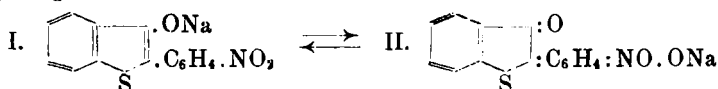
Diese Auffassung steht aber freilich im Widerspruch mit den modernen Anschauungen über Konstitution und Farbe organischer Verbindungen, nach denen wesentliche Änderungen in der Farbe

¹⁾ Wahrscheinlich findet dabei eine Umlagerung in eine chinoide Form statt.

²⁾ Anmerkung: Diese Mischform tritt selbst wieder in mehreren, durch ihre Beständigkeit unterschiedenen Formen auf. Die Ursache, die den leichten Übergang des feuchten Rohproduktes in die gelbe Form bedingt, ist vielleicht in geringen Mengen stets noch vorhandener Essigsäure zu suchen.

eines gelösten Stoffes Anzeichen wesentlicher Änderungen seiner Konstitution sind.

Man wird geneigt sein, den Farbenwechsel der Salze durch Umlagerungen vielleicht im Sinne von:



zu deuten. Die roten, wäßrigen Lösungen würden dann dem Enolsalz (I), die blauen dagegen der chinoiden Formel II entsprechen müssen. Die violetten alkoholischen Lösungen würden einen Gleichgewichtszustand beider Formen darstellen können.

Vielleicht hat man auch in dem Farbenwechsel eine Betätigung von Nebervalenzen zu erblicken; doch möchte ich auf diese Spekulationen hier nicht näher eingehen.

Die Frage nach der Konstitution der verschiedenen Äther läßt sich ebenfalls noch nicht ohne weiteres beantworten. Es bedarf hier auch noch der Erweiterung des experimentellen Materials vom rein chemischen Standpunkt aus.

Vielleicht dürfte mit einiger Sicherheit eine Aufklärung dieser Fragen von einer gründlichen spektrometrischen Untersuchung des *p*-Nitrophenyl-oxy-thionaphthens und seiner Derivate zu erwarten sein. Leider war mir diese bisher nicht möglich.

Schließlich sei bemerkt, daß der *m*-Nitro-benzyläther des Thiosalicylsäure-methylesters beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali nur eine ganz schwache rosa Farbenreaktion gibt. Die *ortho*-Nitro-Verbindung zeigt eine stärkere Reaktion, doch ist die Farbe viel weniger intensiv, mehr ein stumpfes Rotbraun mit violetttem Stich. Auf Zusatz von Salzsäure schlägt sie in Gelb um; ein Kondensationsprodukt wurde aber bisher ebenso wenig isoliert wie bei der nicht nitrierten Benzyl-thiosalicylsäure, die durch Kochen mit wäßrig-alkoholischem Alkali nicht verändert wird.

Experimentelles.

p-Nitrobenzyl-thiosalicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$.

Zur Verwendung kam technische Thiosalicylsäure, die zur Reduktion beigemengter Dithiosäure mit Zinkstaub und Natronlauge behandelt worden war.

Eine Lösung von 61.64 g (0.4 Mol) Säure in 300 ccm Alkohol wurde mit 42.4 g (0.4 Mol.) in 250 ccm heißem Wasser gelöstem Natriumcarbonat versetzt. Nach Zugabe von soviel verdünntem Alkohol, daß das Volumen der Flüssigkeit ungefähr 900 ccm betrug und der größte Teil des ausge-

schiedenen Natriumsalzes gelöst war, wurde alles rasch in die heiße Lösung von 68.6 g (0.4 Mol.) *p*-Nitro-benzylchlorid in 400 ccm Alkohol eingegossen, die jetzt klare Flüssigkeit 30 Minuten auf siedendem Wasserbad erhitzt und dann noch 2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Zur Entfernung des event. nicht verbrauchten Chlorids, des Kochsalzes und eines in geringer Menge gebildeten Nebenproduktes wurden noch 750 ccm Wasser zugegeben und nach Verlauf mehrerer Stunden die geringe Ausscheidung abfiltriert. Im Filtrat wurde mit Salzsäure die Nitrobenzyl-thiosalicylsäure ausgefällt. Sie fiel stets in amorpher, das Filtrieren sehr erschwerender Form aus, und man mußte sie zunächst längere Zeit sich absetzen lassen. Dann wurde sie abgenutscht, mit kaltem Wasser gewaschen und zuerst auf Ton im Dampfschrank, dann im Vakuum über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 110.1 g gegen 115.67 g der Theorie, gleich 95.16%. Aus Eisessig umkrystallisiert, wurden 100.3 g reine Äthersäure erhalten.

Sie löst sich nicht in Chloroform, Petroläther und Ligroin, sehr schwer in Wasser, Benzol, Toluol, leichter in heißem Xylol, Eisessig, Essigäther, Aceton, Äther, Methyl- und Äthylalkohol.

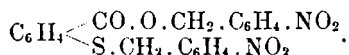
Sie bildet fast farblose, in dickeren Schichten blaßgelbe, schief abgeschnittene, glänzende Prismen, die bei ungefähr 200° zu sintern beginnen, aber erst bei 215.5° korr. zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen.

Die Einwirkung von Alkalien auf die Äthersäure, in denen sie sich mit rein gelber, beim Erwärmen in dunkelrotbraun übergehender Farbe löst, gab keine einheitlichen Reaktionsprodukte.

0.1815 g Sbst.: 0.3862 g CO₂, 0.0629 g H₂O. — 0.1176 g Sbst.: 0.2506 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.2395 g Sbst.: 10.3 ccm N (18°, 739 mm). — 0.1392 g Sbst.: 0.1120 g BaSO₄.

C₁₄H₁₁O₄NS. Ber. C 58.10, H 3.84, N 4.84, S 11.09.
Gef. » 58.03, 58.12, » 3.88, 4.14, » 4.91, » 11.05.

p-Nitrobenzyl-thiosalicylsäure-nitrobenzylester,



Das bei der Darstellung der Äthersäure erwähnte Nebenprodukt wog 2 g. Es wurde von wenig mit abgeschiedenem Nitrobenzylchlorid durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt und bildete dann blaßgelbe, spröde, in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Kryställchen von typischer Wetzsteinform. Schmp. 194°.

Es zeigte gegen Alkalien dasselbe Verhalten wie der folgende Methyl-ester und ist als Ätherester obiger Formel anzusprechen.

0.1002 g Sbst.: 6 ccm N (19°, 741 mm).

C₂₁H₁₆O₆N₂S. Ber. N 6.61. Gef. N 6.82.

p-Nitrobenzyl-thiosalicylsäure-methylester,
 $C_6H_4(CO.OCH_3).S.CH_2.C_6H_4.NO_2$.

I. 100.3 g Äthersäure wurden in zwei gleichen Portionen in je 800 ccm siedendem Methylalkohol durch ungefähr 5-stündiges Einleiten von Salzsäure in Lösung gebracht. Ist dies geschehen, wird noch eine weitere Stunde in der Siedehitze mit HCl behandelt. Beim Erkalten krystallisierten zusammen 94.7 g Ätherester aus, die mit kaltem Methylalkohol gewaschen, rein waren. Aus den auf je 130 ccm eingeengten Mutterlaugen kamen noch zusammen 8.2 g heraus, die aus Chloroform-Petroläther umkrystallisiert wurden. So wurden erhalten 7 g. Die Gesamtausbeute betrug 95.2% der Theorie, bezogen auf die verarbeitete Äthersäure, oder 82.5%, bezogen auf die ursprünglichen 0.4 Mol Thiosalicylsäure.

Die Verbindung löst sich farblos in kalter, konzentrierter Schwefelsäure, erst bei längerem Erhitzen wird die Lösung rotbraun. Sie wird, wenn auch langsam, schon von wäßrigem Alkali angegriffen. Heißes, alkoholisches Alkali wird schon durch geringe Mengen tief violett gefärbt.

Die Substanz ist in den üblichen Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther und Äther, besonders in der Hitze ziemlich leicht löslich. Sie krystallisiert sehr schön aus heißem Ligroin in großen, glänzenden, prismatischen Spießen von schwach gelblicher Farbe. Schmp. 111–112°.

0.1633 g Sbst.: 0.3555 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.2308 g Sbst.: 9.5 ccm N (19°, 737 mm). — 0.1974 g Sbst.: 0.1514 g BaSO₄.

C₁₅H₁₃O₄NS. Ber. C 59.37, H 4.32, N 4.62, S 10.58.

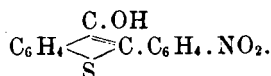
Gef. » 59.37, » 4.66, » 4.66, » 10.54.

II. Da der unscharfe Schmelzpunkt der Nitrobenzyl-thiosalicylsäure Bedenken bezüglich ihrer Reinheit erweckte, wurde ein Vergleichspräparat des Ätheresters auf folgende Weise dargestellt.

3.36 g (0.02, Mol) Thiosalicylsäure-methylester¹⁾ (Sdp. 262–263° (korr.) 728 mm B.) wurden mit einem kleinen Überschuß von *p*-Nitro-benzylchlorid (3.6 g statt der ber. 3.23 g) in 50 ccm Methylalkohol gelöst und hierzu 11.2 ccm 2-n. Kalilauge gegeben. Die Reaktionsflüssigkeit färbt sich gelb, dann rötlichbraun, schließlich violett und erstarrt plötzlich zu einem Krystallbrei. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde über Nacht stehen gelassen, wobei sich 5.7 g Rohprodukt, gleich 93.4% der Theorie abschieden.

Die Verbindung war identisch mit der nach I. dargestellten und damit auch die Reinheit der Äthersäure erwiesen.

¹⁾ Vergl. Friedländer, A. 351, 401 [1907]. — Gattermann, B. 32, 1150 [1899].

α -p-Nitrophenyl- β -oxy-thionaphthen,

Man löst 50 g Nitrobenzyl-thiosalicylsäure-methylester in 1600 ccm siedendem Methylalkohol, fügt 200 ccm Natriummethylat (23 g Na im Liter) hinzu und kocht 20 Minuten am Rückflußkühler. Man läßt die Lösung noch $\frac{1}{2}$ Tag stehen, kühlt sie dann und säuert sie vorsichtig mit Essigsäure an. Dabei scheidet sich das Oxy-thionaphthen in äußerst feinen, orangeroten Nadelchen ab. Zur Vervollständigung der Fällung gibt man noch etwas verdünnte Salzsäure zu. Ist die überstehende Flüssigkeit klar geworden, so wird die Krystallmasse abgenutscht, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure so lange getrocknet, bis sie eine dunkelgoldgelbe Farbe angenommen hat. Damit ist Gewichtskonstanz erreicht. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt ungefähr 44 g gleich 98% der Theorie.

Das Rohprodukt färbt sich bei ungefähr 140° ziegelrot, schmilzt aber erst bei 192° (unkorr.) unter lebhafter Zersetzung.

Zur Reinigung kann man es aus Eisessig umkrystallisieren, wobei man in der Hauptsache lange gelbe Nadeln erhält, die auch bei langem Aufbewahren im Vakuum nicht verwittern und ihre gelbe Farbe behalten. Meist sind ihnen aber dunkelrote, derbe Kryställchen beigemengt. Diese erhält man in einheitlichen Krystallisationen beim Umlösen des gelben Rohprodukts in siedendem, mit Wasser verdünntem Alkohol. Sie bestehen aus derben Nadelchen von der charakteristischen Farbe des Chromtrioxyds. Krystallflüssigkeit enthalten sie nicht. Sie zersetzen sich nach vorhergehendem Sintern unter starkem Aufschäumen bei 195° (korr.).

0.1190 g Sbst.: 0.2717 g CO₂, 0.0379 g H₂O. — 0.1178 g Sbst.: 0.2668 g CO₂, 0.0380 g H₂O. — 0.1778 g Sbst.: 8.1 ccm N (20°, 739 mm). — 0.2175 g Sbst.: 0.1863 g BaSO₄. — 0.1945 g Sbst.: 0.1661 g BaSO₄.

C₁₄H₉O₃NS. Ber. C 61.96, H 3.35, N 5.17, S 11.83.

Gef. » 62.27, 61.77, » 3.56, 3.61, » 5.16, » 11.77, 11.73.

Natriumsalz. 1 g Nitroverbindung¹⁾ wurde in absolutem Alkohol gelöst, die äquivalente Menge Natriummethylat (7.4 ccm $\frac{1}{2}$ -NaOCH₃) und absoluter Äther zugesetzt. Darauf fällt das blaue Na-Salz in feinsten Nadelchen aus. Ausbeute 1.08 g, also fast quantitativ.

Auf dem Platinblech erhitzt, zersetzt es sich plötzlich unter Bildung äußerst voluminöser Massen nach Art der bekannten Pharaoschlangen. Die Natriumbestimmung erfordert daher große Vorsicht.

0.4956 g Sbst.: 0.1251 g Na₂SO₄.

C₁₄H₉O₃NSNa. Ber. Na 7.84. Gef. Na 8.17.

¹⁾ Hier wie im Folgenden wurde stets die chromsäure-rote Form verwandt.

Benzylierung des *p*-Nitrophenyl-oxy-thionaphthens.

2.71 g (0.01 Mol) Nitroverbindung, 5 ccm 2-n. Natronlauge, 20 ccm Alkohol und 1.26 g (0.01 Mol) Benzylchlorid wurden 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Bald nach Beginn des Erhitzens schieden sich gelbe Krystalle ab, eine Entfärbung der violetten Flüssigkeit trat aber nicht ein. Die Ausbeute an mit kaltem Alkohol und Wasser gewaschenen Rohprodukt betrug nur 2.7 g statt der berechneten 3.6 g.

Als an Stelle der wäßrigen Natronlauge 10 ccm *n*-Natriummethylat und 30 ccm Methylalkohol angewandt wurden, war die Ausbeute noch schlechter, nämlich nur 1.5 g. Diese wurden zusammen mit den 2.7 g des ersten Versuchs aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten schieden sich ab 2.4 g glänzende, grünlichgelbe Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 142° sinterten und bei 143.5° schmolzen.

0.1635 g Sbst.: 5.9 ccm N (19°, 733 mm).

$C_{21}H_{15}O_3NS$. Ber. N 3.88. Gef. N 4.02.

Aus der alkoholischen Mutterlauge fielen auf Zusatz von Wasser 4.5 g einer Substanz aus, die, zuerst aus Essigäther-Petroläther, dann aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisiert, fast farblose, unregelmäßig gekrümmte Nadeln bildete. Der Schmelzpunkt war 144–145° (korr.) und blieb nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin unverändert.

Das Gemisch der beiden Krystallisationen aus Ligroin schmolz schon bei 120°.

0.1860 g farblose Sbst.: 6.6 ccm N (21°, 733 mm).

$C_{21}H_{15}O_3NS$. Ber. N 3.88. Gef. N 3.97.

Äthylierung des *p*-Nitrophenyl-oxy-thionaphthens.

5.42 g (0.02 Mol) Nitroverbindung wurden mit 10.5 ccm ungefähr 2-n. Natronlauge, 50 ccm Alkohol und 45 g (0.4 Mol) Äthylbromid am Rückflußkühler gekocht. Als die Flüssigkeit nach 6 Stunden rein gelb geworden war, wurde das überschüssige Bromid durch Abdestillieren möglichst entfernt. Beim Erkalten begann die Krystallisation schöner gelber Nadeln, die durch Zusatz von Wasser vervollständigt wurde.

Die abgesaugten Nadeln wurden mit wenig stark verdünnter, wäßrig-alkoholischer Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen. Erhalten wurden so 5.88 g statt 5.98 g der Theorie.

Die Substanz ist außer in kaltem Alkohol und Petroläther in den üblichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Ligroin lag ihr Schmelzpunkt scharf bei 109.5°.

0.1543 g Sbst.: 0.3639 g CO_2 , 0.0636 g H_2O . — 0.1488 g Sbst.: 6.4 ccm N (18°, 726 mm).

$C_{15}H_{13}O_2NS$. Ber. C 64.17, H 4.38, N 4.68.
Gef. » 64.32, » 4.61, » 4.82.

α - μ -Aminophenyl- β -oxy-thionaphtheu, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C.OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{C.C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2$.

10.85 g (0.04 Mol.) Nitroverbindung wurden unter gutem Rühren in 100 ccm 2-n. Natronlauge, die mit 200 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol verdünnt waren, eingetragen. Als alles gelöst war, ließ man langsam unter gutem Turbinieren und zeitweiser Zugabe von Eisstückchen eine filtrierte Natriumhydrosulfit-Lösung zufließen, die bereitet war aus 60 g Kahlbaumschem Natriumhydrosulfit, 200 ccm Wasser und 200 ccm 2-n. Natronlauge. Bis zum Farbenumschlag von Violett nach Bläßgelb wurden ungefähr 200 ccm verbraucht. Als dieser eingetreten — die Flüssigkeit war nur ganz schwach getrübt —, wurde die Oxybase mit Kohlendioxyd als dicker, weißer Krystallbrei ausgefällt, dieser schnell abgesaugt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 9.4 g statt der berechneten 9.65 g.

Eine Reinigung der Base, die sich in Alkohol mit schön blauer Fluorescenz, in Essigäther und Äther leicht löst, ist durch Umkrystallisieren nur schwer zu erreichen, da sie sich beim Erhitzen auch mit indifferenten Lösungsmitteln leicht zersetzt. Am meisten empfiehlt es sich, sie in viel absolutem Äther aufzunehmen, reines Benzol, in dem sie sich sehr schwer löst, hinzuzufügen und darauf den Äther bis zur beginnenden Krystallisation abzudestillieren. Man erhält sie so in weißen, gegen Licht und Luft empfindlichen, wolligen Nadeln vom Schmp. 130° (korr.). Über das Verhalten der Base gegen Säuren s. o.

0.1157 g Sbst.: 5.8 ccm N (19° , 734 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ONS}$. Ber. N 5.81. Gef. N 5.66.

Von den Salzen kam das Pikrat zur Analyse, das man beim Versetzen der in Äther gelösten Base mit überschüssiger, alkoholischer Pikrinsäurelösung in braunen, prismatischen Nadelchen erhält. Es ist in Wasser und in Alkohol schwer, dagegen in heißem, verdünntem Alkohol leichter löslich und zersetzt sich von 165° an.

0.1365 g Sbst.: 0.2552 g CO_2 , 0.0401 g H_2O . — 0.2047 g Sbst.: 22.3 ccm N (19° , 729 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}$. Ber. C 51.04, H 3.00, N 11.92.

Gef. » 50.99, » 3.28, » 12.05.

Benzyl-thiosalicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}).\text{S}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$.

Sie entsteht beim Kochen von 3.08 g Thiosalicylsäure, 2.77 g Kaliumcarbonat, 2.53 g Benzylchlorid, 25 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol als Kaliumsalz.

Die freie Säure bildet farblose Nadeln vom Schmp. 189° und wird beim Kochen mit wäßrig-alkoholischem Alkali nicht verändert.

0.1194 g Sbst.: 0.1119 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$. Ber. S 13.13. Gef. S 12.83.

o-Nitrobenzyl-thiosalicylsäure-methylester,
 $C_6H_4(COOCH_3).S.CH_2.C_6H_4.NO_2$.

Er wurde dargestellt durch Kochen von Thiosalicylsäure-methylester, der berechneten Menge 2-*n*. Kalilauge und einem geringen Überschuß von *o*-Nitrobenzylchlorid in methylalkoholischer Lösung. Ausbeute 95 %.

Die schwach gelblichen, feinen Nadeln sind schwer löslich in Methylalkohol. Schmp. 122.5° (korr.).

0.1244 g Sbst.: 0.0947 g BaSO₄.

C₁₅H₁₃O₄NS. Ber. S 10.58. Gef. S 10.46.

m-Nitrobenzyl-thiosalicylsäure-methylester,
 $C_6H_4(COOCH_3).S.CH_2.C_6H_4.NO_2$.

Der Ätherester wurde erhalten, als 3.36 g Thiosalicylsäure-methylester mit 3.6 g *m*-Nitrobenzylchlorid, 11.2 ccm 2-*n*. Kalilauge und 120 ccm Methylalkohol kurze Zeit gekocht wurden. Ausbeute 5.27 g statt 6.06 g theoretisch.

Aus Essigäther-Methylalkohol umkrystallisiert, bildet er prächtige, glänzende, schwach gelbliche, rhomboedrische Tafeln, die in Methylalkohol schwer löslich sind. Schmp. 88—89° (korr.). Mit heißem, alkoholischem Alkali gibt er nur eine ganz schwache Rosafärbung.

0.2274 g Sbst.: 0.1721 g BaSO₄.

C₁₅H₁₃O₄NS. Ber. S 10.58. Gef. S 10.40.

**408. Fritz Ephraïm: Über die Natur der Nebenvalenzen. V.¹⁾:
 Der Einfluß des Anions auf die Beständigkeit komplexer
 Kationen.**

(Eingegangen am 18. September 1913).

In den vorhergehenden Mitteilungen habe ich u. a. die Dissoziations-Temperaturen von Ammoniak-Verbindungen vom Typus des [Ni(NH₃)₆]Cl₂ bestimmt und aus der Höhe dieser Temperaturen auf die Haftfestigkeit des Ammoniaks geschlossen. Ich habe dabei systematisch das Zentral-Metallatom variiert und dessen Einfluß auf die Beständigkeit des Komplexes geprüft.

Im Folgenden ist eine ebensolche systematische Variation nunmehr für den Säurerest durchgeführt, um zu untersuchen, welche Bedeutung die Natur des Anions für die innere Festigkeit des kom-

¹⁾ Vierte Mitteilung: Ph. Ch. 83, 196 [1913].