

184—186° schmelzen. Es empfiehlt sich, die Substanz zwei- bis dreimal aus Acetylentetrachlorid für die Analyse umzukristallisieren. Das Bromderivat löst sich auch in Toluol und Alkohol, aus welchen Lösungsmitteln die Substanz zwar kristallisiert, doch weist sie keinen konstanten Schmelzpunkt auf. Wie schon erwähnt, wird es durch verdünnte Salpetersäure zu Dioxy-hemimellitsäure oxydiert. 0.8 g des Bromproduktes werden mit 8 ccm Salpetersäure und 30 ccm Wasser oxydiert. Das so erhaltene Oxydationsprodukt schmilzt bei 104—105°. (Misch-Schmelzpunkt mit Dioxy-hemimellitsäure 105—106°.)

0.1238 g Sbst.: 0.1582 g CO₂, 0.0226 g H₂O. — 0.1934 g Sbst.: 0.2486 g CO₂, 0.0358 g H₂O. — 0.2353 g Sbst.: 0.2354 g AgBr.

C₁₁H₆Br₂O₃. Ber. C 34.97, H 1.61, Br 42.36.

Gef. » 34.85, 35.05, » 2.04, 2.07, » 42.56.

Dieses Bromderivat ist höchst unbeständig; so verschmiert es beim Acetylieren und liefert beim Behandeln mit Diazomethan nur Öle, die nicht erstarren wollen. Versucht man, das Tetraacetyl-purpurogallin in Tetrachlorkohlenstoff zu bromieren, so resultieren Produkte, deren Krystallisation uns nicht glücken wollte.

Diese Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln ausgeführt, die uns das University Colston Research Committee bewilligt hat, wofür wir ihm verbindlichst danken.

Bristol, Biochem. Universitätslaboratorium.

492. Ludwig Kalb und Joseph Bayer: Über 2-Phenyl-3-oxy-thionaphthen und 2,2'-Diphenyl-thioindigweiß.

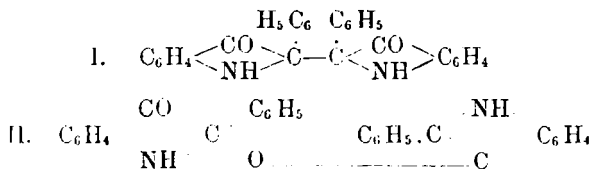
[Mitteil. a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 22. November 1913.)

Eine vor kurzem erschienene Veröffentlichung von A. Apitzsch¹⁾ veranlaßt uns zu einer vorläufigen Mitteilung über noch nicht abgeschlossene Versuche auf gleichem Gebiet. Hr. Apitzsch hat das *p*-Nitroderivat des Phenyl-oxy-thionaphthens und dessen interessante Farb- bzw. Umlagerungsreaktionen studiert. Unsere Untersuchungen betrafen die nicht substituierte Verbindung, welche wir bereits seit einem halben Jahre in Händen haben, und bewegen sich in einer Richtung, die das Arbeitsfeld des Hrn. Apitzsch nicht berührt, indem wir in erster Linie die fragliche Bildung eines heterocyclischen Radikals im Auge hatten.

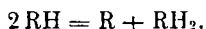
¹⁾ B. 46, 3091 [1913].

Bei unserer Arbeit über Phenyl-indolon und Phenyl-indoxyl¹⁾ waren wir einem schwer löslichen, gelben Körper begegnet, der in seiner Oxydations-Stufe zwischen beiden Verbindungen steht und sowohl vom Indolon aus durch gelinde Reduktion, als auch vom Indoxyl aus durch Luftoxydation erhalten wird. Der nächstliegenden Formulierung des Körpers als 2.2'-Diphenyl-indigweiß (I)



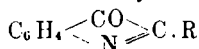
zogen wir seine Auffassung als ätherartiges Additionsprodukt (II) eines Mols. Indoxyl an ein Mol. Indolon vor. Die eigentümliche Dissoziations-Reaktion des Körpers beim Erhitzen mit indifferenten Lösungsmitteln schien uns für letztere zu sprechen. Die dissoziierte Lösung enthielt nämlich nichts anderes als Phenyl-indolon und Phenyl-indoxyl, während nach unserer Anschauung bei der Dissoziation des Indigweiß-Derivates I ein leicht nachweisbares Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff hätte entstehen müssen.

Dieser Schlußfolgerung steht nun der Einwand gegenüber, ein solches, zweifellos wenig beständiges Radikal könne sich im Entstehungszustande unter Wasserstoff-Verschiebung in das erwähnte Gemisch von Indolon und Indoxyl umwandeln, gemäß dem von H. Wieland für die Selbstzersetzung organischer Radikale aufgestellten allgemeinen Schema:



Wenn auch die Schwefelsäure-Reaktion der gelben Verbindung gegen diesen Einwand spricht, so schien es uns doch von Interesse, zu prüfen, ob ein in seiner Konstitution gemäß I sicherstehendes Diaryl-indigweiß überhaupt zur Dissoziation in Radikale befähigt sei.

Nach dem Gesagten war es hierfür vor allem nötig, die Bildungsmöglichkeit eines Körpers von der Oxydationsstufe der Indolone:



auszuschließen und daher von einem Indoxyl auszugehen, das keine freie Imidogruppe besitzt.

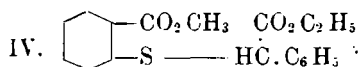
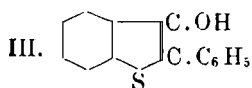
In dieser Absicht stellten wir das

2-Phenyl-3-oxy-thionaphthen (III)

dar. Unserer Erwartung entsprechend, lieferte es leicht ein um zwei Wasserstoffatome ärmeres Oxydationsprodukt, für welches wohl nur

¹⁾ B. 45, 2153 [1912].

die Formel eines 2,2'-Diphenyl-thioindigweißes (V., S. 3882) in Betracht kommt.



Die Synthese des ersteren (III) suchten wir, ebenso wie Hr. Apitzsch, zunächst vergeblich durch Behandlung von Benzyl-thio-salicylsäure oder deren Ester mit Kondensationsmitteln zu verwirklichen. Wir erreichten dann aber unser Ziel, als wir Benzyl-thio-salicyl-carbonsäure-diester (IV), erhältlich aus Natrium-thio-salicylsäureester und Phenyl-brom-essigester, mit Natriumäthylat in Alkohol-Äther erwärmten. Der Heteroring schließt sich dabei leicht und glatt unter Ausscheidung von Alkalicarbonat.

2-Phenyl-3-oxy-thionaphthen ist farblos und schmilzt bei 103—104°. In den gebräuchlichen Mitteln löst es sich leicht und ohne Fluorescenz. Die gleichfalls farblose Lösung in Natronlauge ist nicht merklich luftempfindlich und scheidet auf Säurezusatz den Körper wieder unverändert aus.

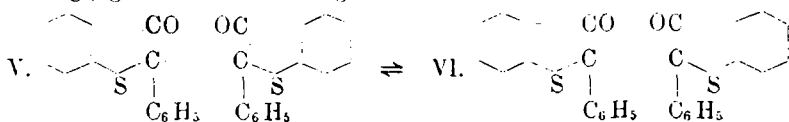
2,2'-Diphenyl-thioindigweiß (V) und sein Verhalten gegen Lösungsmittel.

Der Körper wird aus der alkalischen Lösung des Phenyl-oxy-thionaphthens durch Ferricyankalium als gelblicher Niederschlag gefällt, der aus Benzol in kleinen, ganz schwach grünstichig gelblichen Prismen krystallisiert. Sie schmelzen, rasch erhitzt, bei 231° zu einer gelbgrünen Flüssigkeit. Gegen Oxydations- und Reduktionsmittel ist die Substanz recht beständig. Selbst Hydrosulfit in kochender, verdünnter Natronlauge vermag nicht, sie unter Rückbildung von Phenyl-oxy-thionaphthen zu lösen, ein Umstand, der uns eine phenol-peroxyd-artige Konstitution auszuschließen scheint.

In niedrig siedenden Mitteln (Benzol, Chloroform) löst sich Diphenyl-thioindigweiß schwer und praktisch unzersetzt. Die Lösungen sind in der Kälte so gut wie farblos, nur bei Kochtemperatur, besonders in dicker Schicht, erscheinen sie grünlich-gelb.

Höher siedende Mittel, wie Xylol, Nitrobenzol, Naphthalin, Solventnaphtha, Benzoesäureester, liefern in der Hitze gelbgrüne bis smaragdgrüne Lösungen. Je höher die Temperatur, desto intensiver ist die Grünfärbung. Beim Erkalten geht sie wieder vollständig zurück. Offenbar handelt es sich hier um einen Dissoziationsprozeß, und wir nehmen — freilich noch unter Vorbehalt — an, daß

der erwartete Zerfall des Moleküls in zwei gleiche radikalartige Hälften vorliegt, gemäß der Gleichung:



Lösungen solcher Dissoziations-Gleichgewichte müssen nach J. Piccard¹⁾ beim Verdünnen eine charakteristische Abweichung vom Beerschen Gesetz zeigen, indem hierbei die Dissoziation zunimmt und daher die Farbe des Dissoziationsproduktes immer mehr hervortritt. Wir konnten diese Erscheinung in der Tat auch in unserem Falle durch folgenden Versuch nachweisen.

In zwei großen Reagensgläsern von gleichem Durchmesser wurden 5- bzw. 25 g Benzoesäure-äthylester in einem Bade von reiner Schwefelsäure auf die konstante Temperatur von 150° erhitzt. Die Verwendung einer Porzellanschale als Badbehälter gestattete es, den Inhalt der beiden Gläser auf weißem Untergrund durch Einblick von oben her gut zu beobachten und die nachher auftretenden Lösungsfarben zu vergleichen. Es wurden nun je 0.16 g Diphenyl-thioindigweiß gleichzeitig in den verschiedenen Benzoesäureester-Mengen aufgelöst. Das Ergebnis war, daß die verdünntere Lösung beträchtlich intensivere Grünfärbung zeigte als die konzentriertere.

Reaktionen des Radikals.

Selbstzersetzung. Bei längerem Erhitzen färben sich die grünen Lösungen, je nach Temperatur und Art des Lösungsmittels, allmählich oder rascher bleibend gelb, in kochendem Nitrobenzol beispielsweise nach einigen Minuten. Aus einer solchen Lösung krystallisierte nach dem Eindampfen ein anscheinend hochmolekularer Körper, den wir noch nicht näher untersuchten. Er ist bei 350° noch fest. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelbroter, in dünner Schicht rosaroter Farbe, die auf Zusatz von einer Spur Salpetersäure verschwindet.

Verhalten gegen Brom. Versetzt man die grüne Lösung in Nitrobenzol mit verdünnter Bromlösung im gleichen Mittel, so tritt Entfärbung und Bromabsorption ein. Die Grünfärbung erscheint auch beim Kochen nicht, tritt aber sofort wieder auf bei Zugabe von Zinkstaub oder Kupferbronze.

Einwirkung von Sauerstoff. Die Empfindlichkeit gegen Luft-sauerstoff ist geringer als bei den Triaryl-methylen; so läßt sich beim Umschütteln der grünen Lösungen im Reagensglase keine Veränderung

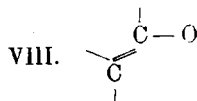
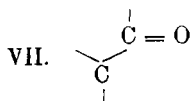
¹⁾ J. Piccard, Das colorimetrische Verdünnungsgesetz und seine Anwendung auf Triphenylmethyl. A. 381, 347 [1911].

beobachten. Anders aber, wenn man in die grüne Lösung, beispielsweise in Benzoesäureester von 150°, einen Sauerstoffstrom einleitet. Die Farbe geht dann binnen weniger Minuten in eine hellbraune über. War das Lösungsmittel schon vorher mit Sauerstoff gesättigt, so löst sich das Indigweiß-Derivat fast momentan mit brauner Farbe.

Oxydationsvermögen. Hydrochinon bewirkt Umschlagen der grünen Lösungen nach Hellgelb. Es wird dabei zu Chinon oxydiert, wie aus der Braunviolett-Färbung mit Dimethyl-anilin¹⁾ hervorgeht.

Es liegt nahe, die für ein Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff auffallenden Oxydationswirkungen und die relativ²⁾ geringe Luftempfindlichkeit auf die Anwesenheit der dem Methan-Kohlenstoffatom benachbarten Ketogruppe zurückzuführen.

α -Keto-methyle waren bis vor kurzer Zeit noch unbekannt. Über den ersten Fall hat neuerdings R. Pummerer³⁾ berichtet. Gemeinsam mit F. Frankfurter erhielt dieser Forscher aus Oxy-bis-naphthylendioxyd eine bimolekulare braungelbe Verbindung von sehr merkwürdigen Eigenschaften. Sie dissoziiert mit Lösungsmitteln schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise unter Bildung eines violettrotten Radikals, für welches Pummerer neben der Formel eines α -Keto-methyls (Schema VII) mit dreiwertigem Kohlenstoff auch die tautomere eines »Aroxyls« (Schema VIII) mit einwertigem Sauerstoff in Betracht zieht.



Das Verhalten unseres fraglichen Radikals erinnert in mancher Hinsicht an die Eigenschaften desjenigen von Pummerer und Frankfurter. Wir möchten jedoch Erörterungen über die Konstitution und die mögliche Tautomerie zurückstellen, bis wir den Beweis seiner Existenz durch das genauere Studium seiner Reaktionen vervollständigt haben. An eine Molekulargewichts-Bestimmung war bei der Vergänglichkeit unserer grünen Lösung nicht zu denken. Erwähnt sei noch, daß sie kein besonders charakteristisches Spektrum zeigt.

¹⁾ Die Kenntnis des Nachweises kleiner Mengen Chinon in indifferenten Lösungen durch die Violettrotfärbung mit Dimethyl-anilin verdanke ich Hrn. R. Pummerer.

²⁾ Im Vergleich zu den Triarylmethylen.

³⁾ Vortrag: »Über ein neues organisches Radikal«, gehalten auf der 58. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien. Vergl. Ref. in der Chem. Ztg. 1913, Nr. 115, S. 1158.

Wir sind mit der Untersuchung auch anderer 2,2'-substituierter, indigweiß-artiger Körper beschäftigt und bitten die HHrn. Fachgenossen, uns dieses Gebiet auf einige Zeit zu überlassen.

Experimentelles.

Benzyl-thiosalicyl-carbonsäure-methyl-äthyl-ester (IV).

Zur Lösung von 6.3 g Ätzkali in 70 ccm absolutem Alkohol werden 20 g Thiosalicylsäure-methylester gegeben. Zu der erhaltenen gelben Lösung des Kaliumsalzes fügt man 25 g Phenyl-brom-essigsäure-äthylester. Die Kondensation beginnt sofort unter Ausscheidung von Bromkalium. Man erwärmt noch einige Minuten auf dem Wasserbad. Das erkaltete Reaktionsgemisch gießt man in schwach alkalisches, kaltes Wasser, wobei sich der Dicarbonsäureester als gelbes Öl ausscheidet, während der überschüssige Thiosalicylsäure-ester gelöst bleibt. Man isoliert ersteren durch Ausschütteln mit Äther und erhält ihn nach Abdampfen des Lösungsmittels als Öl, welches beim Verreiben mit einigen Tropfen Gasolin zu einer weißen krystallinischen Masse erstarrt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich leicht in Gasolin. Aus letzterem Mittel krystallisieren prismatische Platten, die bei 62–63° schmelzen. Ausbeute 30 g (80% d. Th.).

0.1421 g Sbst.: 0.3422 g CO₂, 0.0680 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₄S. Ber. C 65.71, H 5.49.

Gef. » 65.68, » 5.35.

2-Phenyl-3-oxy-thionaphthen (III).

1.4 g Natrium werden unter schwachem Erwärmen in 14 ccm absolutem Alkohol eingetragen. Noch ehe sich das Metall ganz gelöst hat, fügt man eine Lösung von 10 g des vorher beschriebenen Dicarbonsäureesters in 60 ccm absolutem Äther zu, wobei vorübergehend eine tiefgelbe Färbung auftritt. Bald beginnt die Ausscheidung von Natriumcarbonat. Nach 1/2-stündigem Kochen unter Rückfluß ist die Kondensation beendet. Beim Eingießen des erkalteten Gemisches in Wasser geht das Oxy-thionaphthen als Natriumsalz in Lösung. Man trennt diese vom Äther ab und fällt die freie Verbindung durch Einleiten von Kohlensäure als krystallinischen Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich leicht in Gasolin. Aus letzterem erhält man Büschel feiner farbloser Nadeln, die bei 103–104° schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure löst gelbbraun; die Farbe wird beim Erhitzen vorübergehend grün, dann rotbraun. Die Haltbarkeit der Verbindung ist gering. Ein fünf Monate altes

Präparat war gelblich gefärbt und nicht mehr klar in Äther löslich. (Vergl. auch theoretischen Teil.)

0.1440 g Sbst.: 0.3914 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

C₁₄H₁₀OS. Ber. C 74.28, H 4.46.

Gef. » 74.13, » 4.66.

O.CO.C₆H₅

2-Phenyl-3-benzoyloxy-thionaphthen: C₆H₄ < $\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{S} \end{smallmatrix}$ > C.C₆H₅.

Das durch Benzoylierung nach der Methode von Schotten-Baumann in guter Ausbeute (90% d. Th.) erhaltliche Produkt ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Ligroin, unlöslich in Gasolin. Aus Ligroin erhält man es in farblosen Prismen vom Schmp. 115—116°. Konzentrierte Schwefelsäure löst zunächst farblos. Die Lösung färbt sich beim Stehen langsam gelb. Erwärmt man, so treten die charakteristischen Farbreaktionen der nicht benzoylierten Verbindung auf.

0.1664 g Sbst.: 0.4662 g CO₂, 0.0674 g H₂O.

C₂₁H₁₄O₂S. Ber. C 76.32, H 4.27.

Gef. » 76.41, » 4.51.

2.2'-Diphenyl-thioindigweiß (V).

Man versetzt die Lösung des 2-Phenyl-3-oxy-thionaphthens in verdünnter Natronlauge so lange mit Ferricyankalium-Lösung, als noch Ausfällung eines Niederschlages stattfindet. Das Produkt wurde mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert. Schwach grünstichig-gelbliche Prismen vom Schmp. 231°. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte schmutzig violett. Beim Stehen oder schneller beim Erwärmen geht die Färbung in Grün, schließlich in Braun über. (Vergl. auch theoretischen Teil.)

0.1771 g Sbst.: 0.4750 g CO₂, 0.0654 g H₂O.

C₂₈H₁₈O₂S₂. Ber. C 74.62, H 4.03.

Gef. » 74.51, » 4.13.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung. Lösungsmittel: 20.4 g Benzophenon. K = 98.

0.0530 g Sbst. ergaben eine Depression von 0.058°.

Mol.-Gew. Ber. 450.1. Gef. 438.2.