

die Reste der Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Im Kolben bleibt eine ölige, ziemlich rasch erstarrende, gelbliche Masse zurück, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Bleiverbindung wurde so in Form schöner, weißer Nadeln erhalten, die zwischen 134° und 135° schmelzen und von 129° ab sintern. Diese Substanz ist in Benzol, Toluol, Xylol, Ligroin und Chloroform bereits in der Kälte spielend leicht löslich.

0.1838 g Subst.: 0.3867 g CO<sub>2</sub>, 0.0746 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>Pb. Ber. C 57.47, H 4.42.

Gef. » 57.38, » 4.54.

Brüssel, am 29. Dezember 1915.

### 35. M. Claasz: Über einige Derivate des Sulfazons.

#### II. Abhandlung über heterocyclische Sulfone.

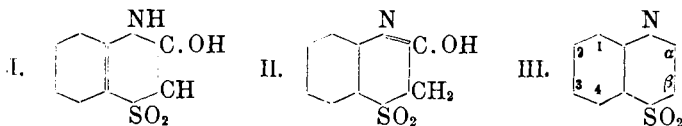
Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 12. Januar 1916.)

In meiner ersten Abhandlung über Sulfazon<sup>1)</sup> wies ich auf die auffallend große Reaktivität dieses neuen stickstoffhaltigen Ringsulfons hin und hob hervor, daß die cyclisch angeordnete, von den sauren Gruppen OH und SO<sub>2</sub> flankierte Methylengruppe hier weit stärker aktiviert sei als unter gleichen Bedingungen in offener Kette<sup>2)</sup>.

Damals wurde die Kupplungsfähigkeit mit Azokomponenten zu Azofarbstoffen beschrieben, nunmehr soll über eine Reihe von Derivaten berichtet werden.

Bezüglich der Konstitution des Sulfazons bestanden damals noch Zweifel, denn es war nicht entschieden, ob Formel I oder II zuträfe. Wenn auch die Lactimformel II auf Grund der Synthese aus *o*-Aminobenzolsulfonessigsäure nahe lag, so war doch eine Umlagerung in Formel I infolge Wanderung eines Methylenwasserstoffs an den Stickstoff nicht ausgeschlossen. Diese Zweifel sind durch die verschiedensten Reaktionen beseitigt, und es ist sicher, daß dem Sulfazon nur Formel II zukommt:



<sup>1)</sup> B. 45, 747 [1912].

<sup>2)</sup> Vergl. Troeger und Müller, Ar. 252, 32 [1914].

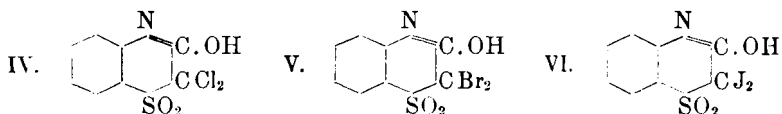
Die Bezeichnung der Substituenten-Stellungen soll, wie beim Chinolin, im Benzol-Kern mit Zahlen, im Py-Kern mit  $\alpha$  und  $\beta$  erfolgen (Formel III.). Sulfazon wäre also ein  $\alpha$ -Oxy-sulfazin.

Sulfazon hat ausgesprochenen Phenol-Charakter. Es bildet leichtlösliche Alkalisalze. Die Erdalkalisalze sind schwer löslich, z. B. das Magnesiumsalz, das durch Umsetzung des Alkalisalzes mit Magnesiumsulfat sich bildet. Eisenchlorid erzeugt keine Färbung. Die Basizität ist stark gemindert, Salzsäure und Schwefelsäure geben keine isolierbaren Salze. Mit Salpetersäure entsteht ein schwer lösliches, schön krystallisierendes Nitrat.

Alkalische Permanganatlösung spaltet das Sulfazon zu Oxanil-<sup>1</sup>o-sulfonsäure,  $C_6H_4(SO_3H)(NH.CO.COOH)$  auf. Selbst bei Anwendung von nur zwei Atomen wirksamen Sauerstoffs, auch in neutraler Lösung unter Zusatz von Magnesiumsulfat, entsteht kein Keto-sulfazon, sondern hauptsächlich die Sulfosäure neben unangegriffenem Sulfazon. Das intermediär entstehende Ketosulfazon wird also sofort aoxydiert.

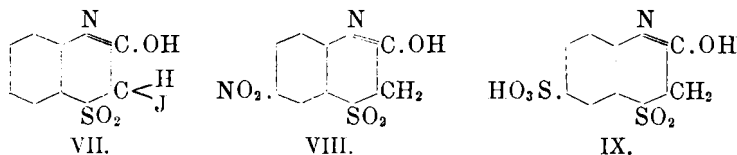
Halogene werden äußerst leicht aufgenommen. Sie treten ausnahmslos in  $\beta$ -Stellung. Auch bei überschüssiger Halogenzufuhr nimmt der Benzolkern kein Halogen auf.

Es wurde eine Dichlor- (IV.), eine Dibrom- (V.) und eine Dijod- verbindung (VI.) hergestellt. Auch ein Monojodid (VII.) wurde erhalten.



Die Halogene sind sehr locker gebunden. Silbernitrat fällt aus der Jodverbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur Jodsilber. Bei der Bromverbindung ist Erwärmen nötig. Die Chlorverbindung wird nicht gefällt. Das Bromid kann vermittels alkoholischer Jodnatriumlösung in das Jodid übergeführt werden.

Wird Sulfazon mit Nitriersäure<sup>1)</sup> oder mit rauchender Schwefelsäure<sup>2)</sup> behandelt, so tritt die Nitro- bzw. die Sulfogruppe in den Benzolkern. Es entsteht 3-Nitro- $\alpha$ -sulfazon (VIII.) und  $\alpha$ -Sulfazon-3-sulfonsäure (IX.), was um so merkwürdiger ist, als man auch

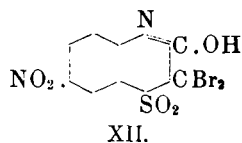
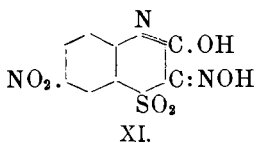
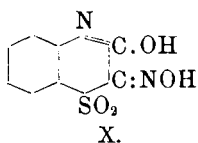


<sup>1)</sup> D. R.-P. 269747.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 269748.

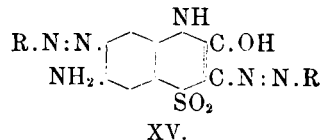
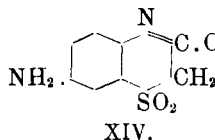
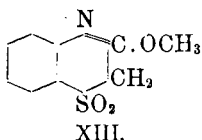
hier den Eintritt der Substituenten am  $\beta$ -Kohlenstoff hätte erwarten können.

Salpetrige Säure<sup>1)</sup> reagiert dagegen wieder mit den Methylenwasserstoffen. Es entsteht das gelbe  $\alpha$ -Sulfazon- $\beta$ -oxim (X.). Demzufolge läßt sich 3-Nitrosulfazon in  $\beta$ -Stellung oximieren, auch bromieren. Man erhält das Nitroxim (XI.) und das Nitrodibromid (XII.).



Arbeitet man in umgekehrter Folge, d. h. nitriert man das Oxim oder das Dibromid, so entstehen dieselben Verbindungen, ein Beweis für die regelmäßige Platzanordnung aller dieser Substituenten.

Jodmethyl gibt mit guter Ausbeute den farblosen Methyläther (XIII.). Nitro-sulfazon läßt sich mit sauren Reduktionsmitteln leicht zum Aminosulfazon (XIV.) reduzieren.

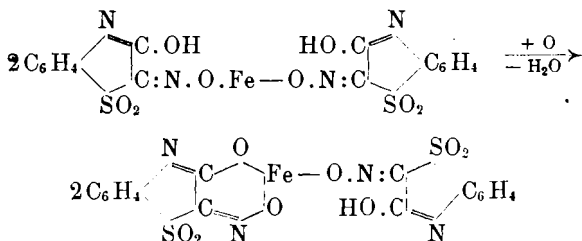


Dieses Amin ist sowohl als aktive als auch als passive Azokomponente verwendbar. Zweimal gekuppelt, entstehen Disazofarbstoffe (XV.) von ganz besonderer Echtheit, was wohl auf dem Eingriff beider Azokomponenten in *ortho*-Stellung zu beiden Auxochromen beruht.

Die Oxime X und XI stehen konstitutionell den Nitrosfarbstoffen der Phenol- und Naphtholreihe nahe, sie unterscheiden sich jedoch durch den Mehrgehalt eines Wasserstoffatoms in den Auxochromgruppen. Sie sind wie jene Beizenfarbstoffe, doch von weit größerer Acidität. Sie verhalten sich wie eine Phenolcarbonsäure. Auf Metalle, z. B. auf Eisen, wirken sie unter Salzbildung ein, was die Nitrosophenole nicht tun. Die Eisenlacke der Nitrosophenole oder Naphthole sind durchweg grün und können nur auf vorher gebeizter Faser erzeugt werden. Für die Baumwollfärbung sind manche sogar unbrauchbar. Der Eisenlack des Sulfazonoxims ist blau und läßt sich auf der Wollfaser direkt erzeugen. Erwärmt man das Färbematerial in einer wäßrigen Oximlösung mit Eisenspänen nur kurze Zeit, so färbt es sich intensiv blau, das Bad bleibt aber vollkommen farblos.

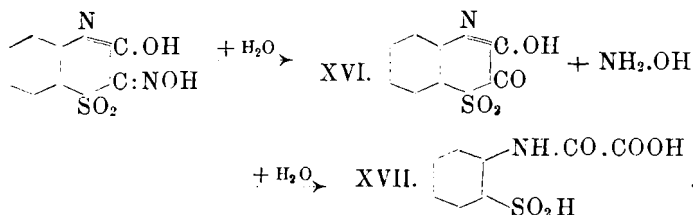
<sup>1)</sup> D. R.-P. 288682.

Erst nach vollständiger Sättigung der Faser mit Farbstoff nimmt auch das Bad eine blaue Farbe an. Dieser interessante und äußerst praktische Vorgang beruht auf einer Oxydationswirkung der Faser. Das farblose Ferrosalz wird zu Ferrisalz oxydiert nach folgendem Schema:



und bildet darauf, ähnlich wie ich es bei der Salicylsäure<sup>1)</sup> nachgewiesen habe, komplexe Verbindungen von großer Beständigkeit. Die Baumwollfaser wirkt nicht oxydierend auf das Ferrosalz. Sie muß vorher gebeizt werden, dann wird auch sie tief indigoblau gefärbt.

Wie schon erwähnt, läßt sich  $\alpha$ -Sulfazon am  $\beta$ -Kohlenstoff nicht oxydieren. Zum  $\beta$ -Keto- $\alpha$ -sulfazon (XVI.) hätte man aber auch über das Oxim gelangen können. Wird dieses mit Mineralsäure gespalten, so entsteht primär sicher auch die Ketoverbindung, doch ergreift die Hydrolyse sofort den Py-Kern unter Aufspaltung zu Oxanil- $\alpha$ -sulfinsäure (XVII.).

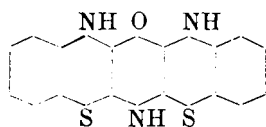


Ähnliche, ebenso unerwartete wie ungewöhnliche Erscheinungen treten beim Behandeln des Oxims mit Reduktionsmitteln auf. In der ersten Phase entsteht dabei anscheinend das entsprechende Amin, doch gelingt dessen Isolierung nicht. Je nach den Versuchsbedingungen wird es sofort in andere Substanzen umgewandelt. Das isonuclare  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -sulfazon steht also in ausgesprochenem Gegensatz zu dem schon beschriebenen heteronuclaren 3-Amino- $\alpha$ -sulfazon. Hier wird bei der Reduktion die Oximgruppe als Ammoniak abgespalten; es

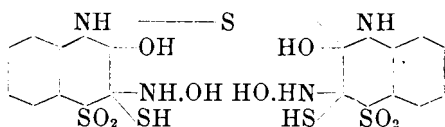
<sup>1)</sup> Ar. 253, 345 [1915].

wird aber nicht das Sulfazon zurückgebildet, sondern der Ring wird zur Sulfinsäure aufgespalten.

Das ist der Fall bei Anwendung von Zink und Essigsäure, auch von Natriumamalgam selbst in neutraler Lösung unter Zusatz von Magnesiumsulfat. Ganz anders wirkt Zinn und Salzsäure. Aus zwei Molekülen des primär entstehenden Amins wird unter Ammoniakabspaltung ein Imin gebildet, worauf dann unter Wasseraustritt Kondensation zum Oxazin erfolgt. Die beiden Sulfogruppen erleiden aber dabei Reduktion und es entsteht schließlich ein eigentümlich gebautes fünfkerniges Gebilde, das Dibenzthiaz-oxazin (XVIII.).



XVIII.

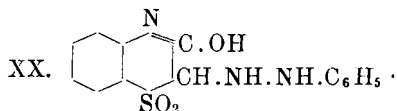


XIX.

Sehr bemerkenswert ist hierbei die Reduktion der  $\text{SO}_2$ -Gruppen, denn wie Otto<sup>1)</sup> s. Z. nachgewiesen hat, lassen sich Sulfone mit Zinn und Salzsäure nicht reduzieren. Nach den Untersuchungen von Krafft und Voerster<sup>2)</sup> gelingt das nur durch Erhitzen mit Schwefel auf höhere Temperaturen. Allerdings trifft das nur für offene, aliphatisch gebundene Sulfogruppen zu, und es scheint, daß ringständige  $\text{SO}_2$ -Gruppen ihren Sauerstoff leichter abgeben.

Ein Versuch, das Oxim mit Schwefelammonium zum Amin zu reduzieren, führte zu einem stark schwefelhaltigen, äußerst elektrischen Körper, der seine Entstehung der Anlagerung von 3 Mol. Schwefelwasserstoff an 2 Mol. Oxim verdankt und dem Formel XIX zukommt.

Schließlich wurde noch die reduktive Spaltung der Sulfazon-azofarbstoffe versucht. Auch auf diesem Wege gelang es nicht, zu dem Amin zu kommen, denn diese Farbstoffe werden sowohl mit Zinnchlorür als auch mit Phenylhydrazin nur zum Hydrazon (XX.) reduziert. Eine Spaltung zwischen den Stickstoffatomen erfolgt nicht.



XX.

Die Untersuchungen über Sulfazonderivate werden fortgesetzt. Zahlreiche Analysen wurden von Frl. cand. chem. H. Holtz ausgeführt, wofür ich zu Dank verpflichtet bin. Ferner haben die Höchster Farbwerte durch Überlassung ausreichender Mengen Sulfazon

<sup>1)</sup> B. 13, 1275 [1880].

<sup>2)</sup> B. 26, 2813 [1893].

mich bei meinen Arbeiten hilfsbereit unterstützt. Auch dafür möchte ich an dieser Stelle meinen Dank ausdrücken.

### Experimenteller Teil.

#### Sulfazon-nitrat.

Verdünnte Salpetersäure von 60—70 % wurde auf dem Wasserbade auf ca. 70° angewärmt und nach und nach Sulfazon in kleinen Portionen eingetragen, so daß sich Stickoxyddämpfe nicht entwickeln. Das Sulfazon geht in Lösung. Das Nitrat scheidet sich bald bei genügender Konzentration in glänzenden, ganz schwach gelb gefärbten Blättchen aus, die abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen sofort rein sind. Zur Analyse wurde das Salz aus 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. Im Röhrchen erhitzt, tritt bei 172° Verpuffung ein.

0.2038 g Sbst.: 0.2755 g CO<sub>2</sub>, 0.0606 g H<sub>2</sub>O. — 0.3076 g Sbst.: 28 ccm N (22°, 756 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S (260). Ber. C 36.90, H 3.08, N 10.76.

Gef. » 36.87, » 3.32, » 10.25.

#### β,β-Dichlor-α-sulfazon (Formel IV).

Man löst 20 g α-Sulfazon in 250 ccm Eisessig und leitet unter Kühlung bis zur Sättigung gewaschenes Chlorgas ein. Aus der gelb gewordenen Lösung darf sich nichts abscheiden, andernfalls muß mit Eisessig verdünnt werden. Man läßt über Nacht stehen, gießt dann in ca. 1 l Wasser, saugt die weiße Fällung ab, wäscht mit Wasser und trocknet aus Ton. Ausbeute 23 g. Zur Analyse wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Farblose, zugespitzte, schillernde Blättchen.

0.188 g Sbst.: 0.203 g AgCl (bestimmt nach Carius).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>NS (268.04). Ber. Cl 26.45. Gef. Cl 26.72.

Die Substanz schmilzt bei 182° zu einer farblosen Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht löslich in Alkohol und Eisessig in der Wärme, unlöslich in Äther, Wasser, Benzol, Ligroin, Chloroform. Alkoholische Silbernitratlösung fällt auch in der Hitze nicht. Alkalien lösen leicht, Säuren fällen unverändertes Dichlorid. Mit Diazolösungen kuppelt die Verbindung nicht, reagiert auch nicht mit Nitrit.

#### β,β-Dibrom-α-sulfazon (Formel V).

Man löst 20 g Sulfazon in 200 ccm verdünnter Essigsäure, versetzt die Lösung mit einer solchen von 32.5 g Brom (4 Atome) in 60 ccm Eisessig und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Die schwach gelb gefärbte, warme Lösung wird bis zur Trübung mit

Wasser versetzt. Es scheiden sich farblose harte Prismen aus. Ausbeute 35 g. Zur Analyse wurde aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert.

0.2507 g Sbst.: 0.2488 g CO<sub>2</sub>, 0.0372 g H<sub>2</sub>O. — 0.2282 g Sbst.: 8.0 ccm N (17.4°, 761 mm). — 0.2334 g Sbst.: 0.2430 g AgBr (nach K. F. Schulze)<sup>1)</sup>

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>NS (356.96). Ber. C 27.45, H 1.41, N 3.92, Br 44.76.

Gef. » 27.07, » 1.66, » 4.03, » 44.30.

Die Substanz schmilzt bei 214° zu einer fast farblosen Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht löslich in Essigsäure und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Alkalien lösen leicht, Säuren fällen unverändertes Dibromid. Alkoholische Silbernitratlösung fällt in der Hitze alles Brom als Bromsilber (quantitative Bestimmung). Alkoholische Jodnatriumlösung tauscht das Brom quantitativ gegen Jod aus. Diazosalze kuppeln nicht, Nitrit wirkt nicht ein.

#### β,β-Dijod-α-sulfazon (Formel VI).

19 g Dibromsulfazon und 15 g Jodnatrium wurden in 120 ccm Methylalkohol etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückfluß erwärmt. Aus der braunen Lösung schied sich Bromnatrium ab. Der Alkohol wurde zur Hälfte verjagt, dann mit Wasser gefällt und die braune Fällung abgesaugt. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert gelbe zarte Nadelchen.

0.2108 g Sbst.: 0.2175 g AgJ (bestimmt nach K. E. Schulze l. c.).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>J<sub>2</sub>NS (450.96). Ber. J 56.28. Gef. J 55.75.

Die Substanz schmilzt bei 217° zu einer rotvioletten Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Silbernitrat fällt bei gewöhnlicher Temperatur Jodsilber; in der Wärme ist die Fällung quantitativ. Auf diesem Wege wurde auch das Jod bestimmt, weil die Methode nach Carius versagte infolge Springens der Rohre. Offenbar oxydiert die Salpetersäure zu explosiven Jodosverbindungen. Weder salpetrige Säuren noch Diazoniumsalze wirken ein.

#### β-Jod-α-sulfazon (Formel VII).

20 g Sulfazon wurden in 100 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Natronlauge gelöst und mit 400 ccm Wasser verdünnt. Hierzu wurde in kleinen Portionen unter Umschütteln eine Lösung von 25 g Jod (2 Atome) und 25 g Kaliumjodid in 500 ccm Wasser gegeben. Es schied sich ein gelber Niederschlag von Sulfazonjod ab. Nach einiger Zeit hatte sich diese

<sup>1)</sup> B. 17, 1675 [1884].

gelbe Ausscheidung in einen farblosen, schön krystallinischen Körper, das Jodsulfazon, umgelagert:



Ausbeute 28 g. Zur Analyse wurde aus 80-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Mikrokrystallinisches Pulver.

0.1526 g Stbst.: 0.1096 g AgJ (bestimmt nach K. F. Schulze l. c.).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{JNS}$  (325.05). Ber. J 39.05. Gef. J 38.81.

Die Substanz schmilzt bei  $196^\circ$  zu einer braunen Flüssigkeit. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie beim Dijodid, doch löst sich das Monojodid im allgemeinen etwas schwerer. Die Reaktionen wie beim Dijodid.

### 3-Nitro- $\alpha$ -sulfazon (Formel VIII).

50 g Sulfazon wurden in 375 g konzentrierter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst. Die grünlich-braune Lösung wurde auf  $5^\circ$  abgekühlt und nach und nach mit 70 g einer 23-prozentigen Mischsäure unter Umrühren versetzt, so daß die Temperatur nicht über  $20$ — $25^\circ$  stieg. Nach einigen Stunden wurde auf 600 g Eis gegossen und die fast farblose, kaum gelblich gefärbte Fällung abgesaugt. Ausbeute 53 g, also quantitativ. Das Filtrat ist satt gelb gefärbt. Zur Weiterverarbeitung ist das Produkt rein genug, zur Analyse wurde aus viel heißem Wasser umkrystallisiert. Farblose, schön ausgebildete zugespitzte Blättchen, die am Licht sich schwach gelblich färben.

0.3354 g Stbst.: 0.4908 g  $\text{CO}_2$ , 0.078 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2520 g Stbst.: 25 ccm N ( $18^\circ$ , 763 mm).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$  (242.14). Ber. C 39.64, H 2.49, N 11.57.

Gef. » 39.90, » 2.58, » 11.50.

Die Verbindung schmilzt bei  $219$ — $220^\circ$  unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und in Eisessig in der Wärme, schwerer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Natronlauge löst in konzentrierter Lösung gelbrot, in verdünnter weingelb. Die wäßrige Lösung schmeckt intensiv bitter. Nitriert man ohne Kühlung, so steigt die Temperatur bis auf etwa  $50^\circ$ . Dabei wirkt dann die Salpetersäure teilweise oxydierend und man erhält ein intensiv gelbgefärbtes Produkt von unscharfem Schmp.  $192$ — $196^\circ$ . Aus den Analysen zu schließen, ist es eine Mischung von 3-Nitrosulfazon und  $\beta$ -Ketosulfazon. Letzteres zu isolieren, gelang jedoch nicht.



$\alpha$ -Sulfazon-3-sulfonsäure (Formel IX).

20 g Sulfazon wurden in 120 g 20-prozentiger rauchender Schwefelsäure 5—6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Eis gegossen, mit Calciumcarbonat neutralisiert, heiß abgenutscht und nachgewaschen wurde die etwa 600 g betragende Lösung auf  $\frac{1}{2}$  eingedampft. Zwecks Abscheidung geringer Mengen unverändert gebliebenen Sulfazons wurde 24 Stunden beiseite gestellt und filtriert. Aus dem Filtrat wird die Sulfonsäure mit konzentrierter Salzsäure als farbloser Niederschlag gefällt und die Mutterlauge nochmals zur Krystallisation eingedampft. Zur Analyse wurde aus heißem Wasser unter Zusatz der vierfachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Farblose Prismen.

0.1804 g Sbst.: 0.2280 g  $\text{CO}_2$ , 0.0463 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0967 g Sbst.: 3.9 ccm N ( $16^\circ$ , 770 mm).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{NS}_2$  (277). Ber. C 34.65, H 2.52, N 5.05.

Gef. » 34.46, » 2.85, » 4.76.

Mit Diazoniumsalzen kuppelt die Säure zu Azofarbstoffen. Die Sulfogruppe sitzt also im Benzolkern. Auf  $120^\circ$  erhitzt, verliert die Säure nicht an Gewicht, enthält also kein Krystallwasser.

 $\alpha$ -Sulfazon- $\beta$ -oxim (Formel X).

20 g Sulfazon wurden in 200 g verdünnter Essigsäure warm gelöst, bis zur beginnenden Ausscheidung abgekühlt und dann mit einer Lösung von 7 g Natriumnitrit in 50 g Wasser versetzt. Die Mischung erstarrt bald zu einem Brei gelber feiner Nadeln. Abgesaugt und mit Wasser gewaschen ist das Produkt sofort rein. Ausbeute: 20 g gleich 91 % der Theorie. Zur Analyse wurde aus Essigsäure umkrystallisiert.

0.1463 g Sbst.: 0.2281 g  $\text{CO}_2$ , 0.0405 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1760 g Sbst.: 18.6 ccm N ( $17.6^\circ$ , 763 mm).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$  (226.13). Ber. C 42.47, H 2.65, N 12.34.

Gef. » 42.52, » 3.09, » 12.25.

Theoretische Ausbeute wird erhalten, wenn man das Sulfazon in der berechneten Menge Natronlauge löst, die berechnete Menge Natriumnitrit hinzufügt und mit Mineralsäure oder Essigsäure ansäuert. Die Fällung ist dann quantitativ.

Das Oxim schmilzt bei  $203^\circ$  unter lebhafter Zersetzung. Die Liebermannsche Nitrosoreaktion bleibt aus. Schwer löslich in Eisessig und in Alkohol, löslich in Wasser in der Wärme mit gelber Farbe, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. Alkalien lösen mit orange gelber Farbe.

Das Oxim gehört zur Klasse der Nitrosofarbstoffe, sein Eisenlack ist blau. Während Baumwolle in der üblichen Weise eisengebeizt werden muß, bildet sich auf Wolle der Lack direkt.

0.3 g Oxim werden in etwa 200 g Wasser warm gelöst. In diese Lösung bringt man 10 g Wolle und beläßt etwa 5 Minuten auf dem Wasserbade. Dann bringt man ein kleines Quantum in Leinwand gebundener Eisenspäne in das Bad und erwärmt weiter. Die Wolle färbt sich in der farblosen Flüssigkeit sehr bald intensiv blau. Man spült und trocknet.

### 3-Nitro- $\alpha$ -sulfazon- $\beta$ -oxim (Formel XI).

24 g Nitrosulfazon wurden in 150 ccm verdünnter Essigsäure warm gelöst und nach dem Erkalten mit einer Lösung von 7 g Natriumnitrit in 50 g Wasser versetzt. Nach längerem Stehen schied sich das Oxim als gelbliche Krystallmasse aus. Ausbeute 15 g. Zur Analyse wurde aus 70-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Hellgelbe Warzen.

0.1272 g Sbst.: 17 ccm N (21°, 762 mm).

$C_8H_5O_6N_3S$  (271.14). Ber. N 15.50. Gef. N 15.25.

Die Substanz schmilzt bei 198° unter Verpuffung. Leicht löslich in Essigsäure und in Wasser in der Wärme. Schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in Äther, Benzol, Aceton und Ligroin. Alkalien lösen mit tief gelber Farbe.

Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man das Nitrosulfazon in der berechneten Menge Natronlauge löst, die berechnete Menge Natriumnitrit hinzufügt und dann mit Essigsäure unter ständigem Rühren langsam ansäuert.

Der zuerst farblos ausfallende Niederschlag wird nach kurzer Zeit gelb.

Die färberischen Eigenschaften dieses Oxims weichen von denen des nicht nitrierten etwas ab. Der Farbton ist etwas grünstichig, auch wird der Farbstoff nicht so schnell auf der Faser entwickelt.

### 3-Nitro- $\alpha$ -sulfazon- $\beta,\beta$ -dibromid (Formel XII).

4.8 g Nitrosulfazon wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit einer Mischung von 6.4 g Brom in 20 ccm Eisessig versetzt.

Die braune Mischung wird erst nach einiger Zeit farblos, sie wird dann mit 300 g Wasser verdünnt und der farblose Niederschlag abgesaugt. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße Nadeln.

0.1260 g Sbst.: 8 ccm N (21°, 756 mm).

$C_8H_4O_5N_3SBr_2$  (399.96). Ber. N 7.00. Gef. N 7.16.

Die Verbindung schmilzt bei 261°. Sehr leicht löslich in Aceton. Löslich in Alkohol und Eisessig. Unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform.

Beim Nitrieren des Dibromids entsteht derselbe, bei 261° schmelzende Körper. 7 g Dibromid wurden in 60 ccm konzentrierter

Schwefelsäure gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 6 g 23-proz. Nitriersäure versetzt. Es trat nur eine geringe Temperaturerhöhung ein. Auf Eis gegossen, abgenutscht und aus Eisessig umkrystallisiert. Schöne, weiße Nadeln.

$\alpha$ -Sulfazon-methyläther (Formel XIII).

20 g Sulfazon wurden in 100 ccm  $\frac{1}{1}$  n-Natronlauge gelöst, mit einer Mischung von 14.5 g Jodmethyl und 50 ccm Methylalkohol versetzt und ca. 2 Stunden bei 80° geschüttelt. Der Methyläther scheidet sich in krystallinischem Zustande ab. Ausbeute 17 g. Zur Analyse wurde in der sechsfachen Menge Alkohol warm gelöst und mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Farblose Nadelchen.

0.1404 g Subst.: 0.2636 g CO<sub>2</sub>, 0.0492 g H<sub>2</sub>O. — 0.0989 g Subst.: 5.8 ccm N (16°, 772 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS (211.15). Ber. C 51.18, H 4.26, N 6.63.

Gef. » 51.20, » 3.89, » 6.86.

Die Substanz schmilzt bei 210° zu einer farblosen Flüssigkeit, einige Grade vorher erweichend. Sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol und verdünnter Essigsäure. Unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform.

3-Amino- $\alpha$ -sulfazon (Formel XIV).

50 g Nitrosulfazon wurden mit 160 ccm rauchender Salzsäure übergossen und nach und nach 75 g Zinn eingetragen. Der Nitrokörper geht bald in Lösung. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich ein schwer lösliches Zinn-doppelsalz ab, das durch Einleiten von Salzsäuregas vollständig abgeschieden werden kann. Die Zinnfällung wurde abgesaugt, in warmem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Aus dem eingedampften Filtrat scheidet sich dann das Chlorhydrat der Base in farblosen Blättchen ab. Aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats wurde die Base durch Ammoniak gefällt. Ausbeute 40 g. Schön ausgebildete, zarte Nadelchen. Zur Analyse wurde aus kochendem Wasser umkrystallisiert.

0.2870 g Subst.: 0.4795 g CO<sub>2</sub>, 0.1250 g H<sub>2</sub>O. — 0.1086 g Subst.: 13 ccm N (18°, 750 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S (212.15). Ber. C 45.25, H 3.80, N 13.20.

Gef. » 45.56, » 3.92, » 13.64.

Das Amin schmilzt bei 226°. Es löst sich sowohl in Säuren als in Alkalien.

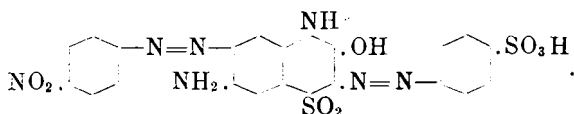
Das Chlorhydrat, weiße Blättchen vom Schmp. 258° unter Zersetzung. Perchlorsäure gibt ein schön krystallisierendes Perchlorat.

Die Acetylverbindung, farblose Prismen, Schmp. 267°.

Die Base ist sehr leicht löslich in Eisessig. Löslich in der Wärme in Aceton und Alkohol, schwerer in Wasser. Unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform.

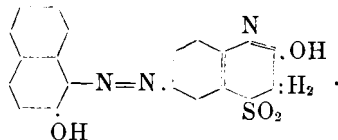
Das Amin kuppelt mit Diazoniumsalzen in neutraler bezw. essigsaurer Lösung in 2-Stellung, in alkalischer Lösung in  $\beta$ -Stellung. Erstere Kupplung erfordert einige Zeit, letztere erfolgt momentan. Bei der Herstellung von Diazofarbstoffen verschiedener Komponenten wird man vorher in 2-Stellung kuppeln. Auch als aktive Komponente kann das Amin benutzt werden, indem man es diazotiert und mit Aminen oder Phenolen zusammenlegt. Es wurde eine Anzahl solcher Farbstoffe hergestellt, die sämtlich auch Baumwolle substantiv färbten. Es mögen hier zwei dieser Farbstoffe beschrieben werden.

*p*-Nitrobenzol-*p'*-benzolsulfonsäure-3-amino-2- $\beta$ -disazo- $\alpha$ -sulfazon,



Zu einer Lösung von 2.5 g 3-Amino- $\alpha$ -sulfazon-chlorhydrat in 100 g Wasser wurde eine mit der berechneten Menge Nitrit in konzentriert salzsaurer Lösung hergestellte Lösung von 1.4 g diazotiertem *p*-Nitranilin hinzugefügt und mit Natriumacetat bis zum Verschwinden der Kongoreaktion versetzt. Es entstand eine gelbe Fällung. Nach Ablauf einer halben Stunde wurde die Diazolösung von 1.7 g Sulfanilsäure hinzugefügt und schwach ätzalkalisch gemacht. Die Farbe schlug nach dunkelkirschrot um. Nach einiger Zeit wurde angesäuert, mit Kochsalz versetzt und der dunkelbraune Farbstoff abfiltriert. Die Ausfärbung auf Baumwolle ist dunkelgelbbraun, sehr chlorecht.

$\beta$ -Naphthol-3-azo- $\alpha$ -sulfazon,



2.5 g 3-Amino- $\alpha$ -sulfazon-chlorhydrat wurden in salzsaurer Lösung mit 0.7 g Natriumnitrit diazotiert. Ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedene schwer lösliche gelbe Diazoverbindung wird die Lösung in eine Auflösung von 1.5 g  $\beta$ -Naphthol in 100 g Wasser und mit Natriumacetat bis zum Verschwinden der Kongoreaktion versetzt.

Nach einiger Zeit wurde angesäuert, der ausfallende bordeauxrote Farbstoff abfiltriert und getrocknet.

Baumwolle wird schön kirschrot gefärbt.

#### Aufspaltung des Sulfazonoxims zu Oxanil-*o*-sulfinsäure (Formel XVII).

10 g  $\alpha$ -Sulfazon- $\beta$ -oxim wurden mit 50 g verdünnter Salzsäure und mit ebensoviel verdünnter Essigsäure am Rückfluß solange gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Nach dem Erkalten wurde von geringer Ausscheidung abfiltriert und auf dem Wasserbade, bei immer erneutem Wasserzusatz, zwecks Verjagen der Säuren öfters eingedampft. Aus der erkalteten, konzentrierten Lösung krystallisierte Hydroxylaminchlorhydrat in kompakten Krystallen aus. Das Filtrat wurde abermals öfters eingedampft und schließlich zur Trockne verdampft. Beim Behandeln des Rückstandes mit kaltem Alkohol blieb ein Krystallpulver zurück, das als die zweibasische Oxanil-*o*-sulfinsäure mittels Titration erkannt wurde.

0.0788 g Sbst. verbrauchten 69 ccm  $\frac{1}{100}n$ -Kalilauge.

$C_8H_7O_5NS$  (229). Ber. 68.8 ccm  $\frac{1}{100}n$ -KOH.

Die Säure ist äußerst leicht löslich in Wasser, löslich auch in Alkohol. Sie schmilzt bei 215° unter Zersetzung.

### Reduktion des Sulfazon-oxims.

#### 1. Mit Zinn und Salzsäure

##### Dibenzthiaz-oxazin (Formel XVIII).

22 g  $\alpha$ -Sulfazon- $\beta$ -oxim wurden in etwa 200 ccm Salzsäure von etwa 20% verteilt und unter Zugabe von 45–50 g Zinn auf dem Wasserbade unter öfterem Umschwenken erwärmt. Nach vollständiger Lösung des Zinns wurde die jetzt fahlgelb gewordene Ausscheidung abgesaugt, zuerst mit Salzsäure, dann mit Wasser und schließlich, zur Entfernung unangegriffenen Oxims, mit Ammoniak gewaschen, dann getrocknet und aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert.

0.1776 g Sbst.: 0.3860 g  $CO_2$ , 0.0610 g  $H_2O$ . — 0.1020 g Sbst.: 11.2 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{16}H_{11}ON_3S_2$  (325). Ber. C 59.07, H 3.38, N 12.92.

Gef. » 59.27, » 3.81, » 12.69.

Feine Nadelchen von fahlgelber Farbe, die bei 275–278° zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen. Die Substanz ist außer in siedendem Nitrobenzol und Pyridin in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, desgleichen auch in Salzsäure und Natronlauge. Bei der Elementaranalyse sublimiert die Substanz in prachtvollen Nadeln.

## 2. Mit Schwefelammonium (Formel XIX).

10 g Sulfazonoxim wurden in verdünntem Ammoniak warm gelöst. Diese Lösung wurde bei 70—80° mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei die anfangs dunkle Farbe erheblich sich aufhellte. Zum Abdunsten wurde in eine Schale gegossen und mit verdünnter Salzsäure eben mineralsauer gemacht. Die geringe Ausscheidung wurde abfiltriert und das Filtrat darauf mit viel starker Säure versetzt und nach längerem Stehen der voluminöse fast farblose Niederschlag abfiltriert, gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Verbindung löst sich in Alkohol, Essigsäure, auch in Ammoniak, sie erleidet aber dabei anscheinend eine Veränderung oder Zersetzung. Deshalb wurde von einem Umkrystallisieren Abstand genommen und der Körper so verbrannt. Die Analyse zeigt, daß es sich um ein Produkt aus 2 Mol. Sulfazonoxim und 3 Mol. Schwefelwasserstoff handelt der Formel XIX.

0.1966 g Sbst.: 17.8 ccm N (24.5°, 762 mm). — 0.2374 g Sbst.: 0.5150 BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>5</sub> (552). Ber. N 10.14, S 29.00.

Gef. » 10.14, » 29.30.

Die Substanz schmilzt bei 126° unter Zersetzung und stellt ein stark elektrisches, mikrokristallinisches Pulver dar.

Reduktion des Benzolazo- $\alpha$ -sulfazons zum Hydrazon  
(Formel XX).

10 g  $\alpha$ -Sulfazon- $\beta$ -azobenzol<sup>1)</sup> wurden in ca. 100 ccm siedendem Wasser verteilt, mit 60 ccm Zinnchlorürlösung (10 g Sn Cl<sub>2</sub> in 25 ccm HCl) versetzt und kurze Zeit erhitzt. Die rote Farbe des Farbstoffes ging bald in gelb über, ohne daß Lösung eintrat. Auch bei längerem Kochen am Rückfluß ging die gelbe Substanz nicht in Lösung. Sie wurde abgesaugt, mit Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und aus viel siedendem Eisessig umkrystallisiert. Hellgelbe, glasglänzende Blättchen, die bei 259—260° unter Zersetzung schmelzen.

0.1146 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 751 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S (303). Ber. N 13.86 Gef. N 13.86.

Die Reduktion des Farbstoffes mit Phenylhydrazin führt ebenfalls nur bis zum Hydrazon. Aufspaltung zum Amin erfolgt auch hier nicht. 3 g Farbstoff (1 Mol.) wurden mit 2 g Phenylhydrazin (2 Mol.) und 5 g Xylol längere Zeit am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Alkohol versetzt und abfiltriert. Ausbeute fast 3 g Hydrazon, das aus Eisessig umkrystallisiert den Schmp. 260° zeigte.

<sup>1)</sup> B. 45, 747 [1912].