

Unter Stickstoff ist die Substanz in wenig Wasser klar löslich; die wäßrige Lösung scheidet beim Einstellen in Eis ein zerfließliches, in großen Nadeln krystallisierendes Hydrat des sulfinsauren Salzes ab. Bei Zutritt von Luft trübt sich die Flüssigkeit schnell, gibt Schwefeldioxyd ab und liefert beim Durchschütteln mit Äther eine Lösung, welche etwas freies Triphenylmethyl enthält.

Triphenylmethyl-natrium und Ammoniak. Fügt man eine Lösung von Ammoniak in Äther zur Lösung der Natriumverbindung, so bildet sich sofort eine sehr feinpulverige Fällung von etwas schmutzigem Aussehen. Die Flüssigkeit enthält dann Triphenylmethan, während der Niederschlag Natriumamid darstellt. Die Reaktion verläuft also nach dem Schema:



Auch dieser Reaktionsverlauf läßt erkennen, wie groß die Neigung des Triphenylmethyl-natriums zum Austausch des Metalls gegen Wasserstoff ist.

Triphenylmethyl-natrium und Kohlenoxyd. Die bei den oben beschriebenen Versuchen beobachtete große Reaktionsfähigkeit unserer Natriumverbindung ließ erwarten, daß die Substanz auch mit Kohlenoxyd Umsetzung eingehen würde. Das war merkwürdigerweise aber nicht der Fall; denn selbst nach 3 Stunden langem Einleiten des genannten Gases in eine Triphenylmethylnatrium-Lösung war jede Reaktion ausgeblieben.

60. M. Claasz: Über Sulfuryl-indoxyl. (III. Abhandlung über heterocyclische Sulfone.)

[Mitteil. a. d. Organ.-chem. Laboratorium d. Kgl. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 11. Februar 1916.)

Nach einem von Bucherer¹⁾ in die Technik eingeführten Verfahren wird Naphthol durch Erhitzen mit Ammoniak und Ammoniumsulfid unter Druck in Naphthylamin übergeführt.

Auf diese Weise sollte Sulfazon²⁾ in α -Amino-sulfazin verwandelt werden.

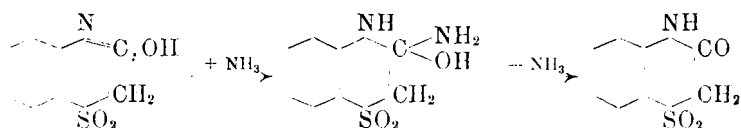
Wider Erwarten gelang das nicht, denn Sulfazon verhält sich bei diesem Prozeß ganz anders. Es entsteht nicht das gewünschte Amin, sondern eine Substanz, die weder basische noch saure Eigenschaften

¹⁾ J. pr. [2] 69, 88 [1904].

²⁾ Claasz, B. 45, 751 [1912].

besitzt und schon bei 85° schmilzt, während Amino-sulfazin nach Analogie anderer Sulfazonderivate¹⁾ viel höher, etwa gegen 200° , hätte schmelzen müssen. Es lag deshalb die Vermutung nahe, daß die Reaktion weiter gegangen wäre, etwa derart, daß zwei Moleküle Anilin unter Ammoniak-Abspaltung in ein Imin übergegangen wären, doch sprach, wie sich dann herausstellte, der viel zu niedrige Stickstoffgehalt dagegen.

Aus diesem Grunde war auch eine einfache Umlagerung von der Enol- in die Keto-Form nach dem Schema:



ausgeschlossen, denn auch hier differierte der Stickstoff immer noch um $1 \frac{1}{6}$.

Da nun also die neue Verbindung zweifellos kein Amin war, dieses aber nur unter Mitwirkung von Ammoniumsulfid hätte entstehen können, so war zu schließen, daß dieses an der Reaktion überhaupt nicht beteiligt war. Um das festzustellen, wurde Sulfazon einmal mit Wasser, das andre Mal mit Ammoniak unter Druck erhitzt. Im ersten Falle war Sulfazon vollständig unverändert geblieben, dagegen entstand im letzten Falle in überraschender Weise wieder die bei 85° schmelzende Verbindung, und zwar in genau derselben vorzüglichen Ausbeute wie mit Ammoniumsulfid.

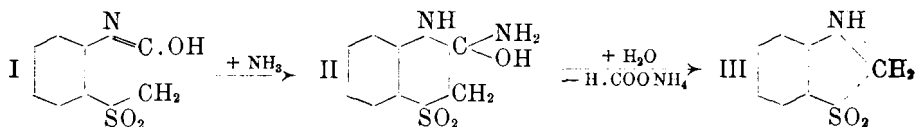
Nun wurde durch zahlreiche Analysen der mehrfach umkrystallisierten Substanz, die anfangs nicht übereinstimmende Werte gaben, dann schließlich die Zusammensetzung von $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$ ermittelt gegenüber der des Sulfazons mit $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$.

Danach mußte der sechsgliedrige Ring in einen fünfgliedrigen sich verwandelt haben, das Sulfazin also in ein Sulfazol übergegangen sein, und in der Tat konnte dann festgestellt werden, daß das α -Kohlenstoffatom als Ameisensäure aus dem Ringe herausgerissen wird.

Diese, wegen ihrer Eigenart allerdings etwas merkwürdige Reaktion kann jedoch dadurch befriedigend erklärt werden, wenn man annimmt, daß in dem durch Anlagerung von Ammoniak an die doppelte Bindung entstandenen Zwischenkörper II eine Wanderung

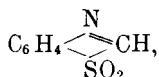
¹⁾ Claasz, B. 49, 350 [1916].

des Hydroxylwasserstoffs an das α -Kohlenstoffatom stattfindet, daß dann der Kohlenstoff, vielleicht als Formamid, oder, was wahrscheinlicher ist, unter Wasseraufnahme als Ammoniumformiat austritt, worauf sich der Ring dann wieder schließt:



Im Filtrat fand sich dann tatsächlich Ameisensäure als Ammoniumsalz und konnte durch ihr Verhalten gegen Silbernitrat nachgewiesen werden.

Konstitutionell kann man die neue Verbindung III als ein hydriertes Benzthiazol, in dem der Thioschwefel durch den Sulfoschwefel ersetzt ist, auffassen. Sie ist der einfachste Repräsentant einer neuen Klasse ringförmiger Sulfone, für welche ich schon früher¹⁾ die Bezeichnung »Sulfazole« vorgeschlagen habe. Als Dihydroderivat müßte man sie »Benzsulfazolin« nennen. Benzsulfazol,



ist inzwischen von Zincke²⁾ dargestellt und beschrieben worden.

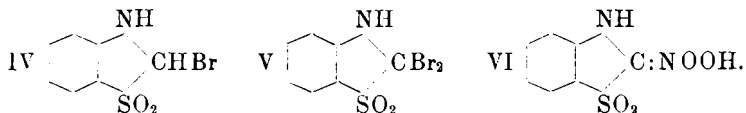
Indessen scheint mir die neue Verbindung doch einer andern Klasse, nämlich der Indolklasse, weit näher zu stehen. Man kann sie nämlich auch für ein Indoxyl, indem das Carbonyl durch eine SO_2 -Gruppe ersetzt ist, ansehen, und dann wäre sie ein »Sulfurylindoxyl«, eine Bezeichnung, die ihre Konstitution am besten zum Ausdruck bringt.

Das Sulfurylindoxyl zeigt ebenso wie das Indoxyl selbst und seine Sauerstoff- und Schwefelisologen, das β -Cumaranon und das Oxythionaphthen eine gewisse Beweglichkeit seiner Methylen-Wasserstoffe, doch ist diese Reaktivität gegenüber den genannten hier durch den fehlenden Einfluß des benachbarten Carboxyls so erheblich geschwächt, daß, wie schon an offenen Ketten festgestellt ist, ein Einfluß der SO_2 -Gruppe auf die benachbarten Methylen-Wasserstoffe kaum mehr in die Erscheinung tritt. An diesen vier konstitutionell nahestehenden Verbindungen zeigt sich eine graduell abnehmende Reaktivität, die vom Indoxyl über das Oxythionaphthen zum Cumaranon und endlich zum Sulfurylindoxyl verfolgt werden kann und die am meisten an ihren Derivaten, z. B. den Brom- und Nitroderivaten, in die Augen springt.

¹⁾ Claasz, A. 380, 304 [1911].

²⁾ Zincke und Siebert, B. 48, 1244 [1915].

Vom Indoxyl sind Bromderivate nicht bekannt. Brom oxydiert sofort zu Indigo. Oxy-thionaphthen liefert ein Mono- und ein Dibromid¹⁾. Beide sind sehr unbeständig. Sie spalten leicht Bromwasserstoff bezw. Brom ab und gehen in Thioindigo über. Die Bromide des Cumaranons²⁾ sind relativ beständig, doch läßt sich das Brom leicht durch Silberlösung herausnehmen. Mono-(IV.) und Dibrom-sulfurylindoxyl(V.) verhalten sich ganz anders.

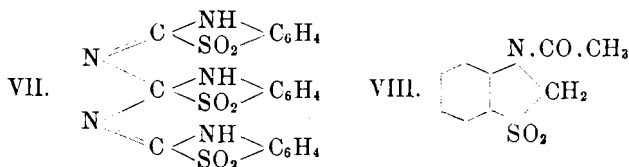


Die Bromatome sind hier so fest gebunden, daß ihre Entfernung ohne Zerstörung des Moleküls nicht gelingt. Weder Silberlösung, noch Anilin, noch metallisches Natrium in Benzollösung wirken in der Siedehitze ein.

Eine ähnliche Abstufung zeigt sich in dem Verhalten gegen Salpetersäure. Indoxyl und Oxythionaphthen geben kein Nitroderivat. Nitro-cumaranon³⁾ ist so unbeständig, daß es in gewissen Lösungsmitteln Selbstzersetzung erleidet. Dagegen läßt sich Nitro-sulfurylindoxyl (VI), wenn auch nicht in besonders guter Ausbeute, bequem darstellen und ist relativ beständig.

Ganz umgekehrten Verhältnissen begegnet man nun bei der Einwirkung von salpetriger Säure. Isatoxim⁴⁾, auch Oxy-thionaphthenchinon-oxim⁵⁾ sind mittels salpetriger Säure leicht darstellbar. Cumaranon-oxim⁶⁾ ist so nicht zugänglich, es ist nur auf dem Umwege über die Nitroverbindung bei deren Zersetzung erhältlich.

Sulfurylindoxyl verhält sich gegen salpetrige Säure ganz anders. In Eisessig oder in verdünnt essigsaurer Lösung entsteht als einziger isolierbarer Körper eine nitrilartige Verbindung der Formel VII, die



ihre Entstehung der Vereinigung von 1 Mol. N_2O_3 mit 3 Mol. Sulfurylindoxyl verdankt. Die Ausbeute beträgt nur 20 %. Die Haupt-

¹⁾ B. 41, 233 [1908]. M. 29, 371 [1908].

²⁾ B. 45, 160 [1912].

³⁾ B. 35, 1643 [1902]; 45, 162 [1912].

⁴⁾ B. 15, 782 [1883]; 41, 3512 [1908].

⁵⁾ B. 41, 238 [1908].

⁶⁾ B. 35, 1644 [1902].

menge wird oxydativ aufgespalten und nur eine geringe Menge fester Stoffe wird aus dem Filtrat nach mehrtägigem Stehen ausgeschieden. Nach dem Stickstoffgehalt sind es nitrierte Produkte, deren Reindarstellung aber wegen der geringen Menge nicht lohnte.

Aus allem ist zu schließen, daß das primär entstehende, sehr zersetzliche Oxim weiterer Umwandlung unterliegt, hauptsächlich wohl aufgespalten wird.

Mit Nitrosodimethylanilin konnte Sulfurylindoxyl nach den bekannten Methoden nicht in Reaktion gebracht werden.

Das *N*-Acetylderivat (VIII.) ist leicht zugänglich. Merkwürdigerweise stimmt der Schmp. 136° mit dem des *N*-Acetyl-indoxyls genau überein, ebenso wie auch Sulfurylindoxyl und Indoxyl denselben Schmp. 85° haben.

Die Arbeiten auf diesem Gebiet werden fortgesetzt.

Experimentelles.

Sulfurylindoxyl (Formel III).

20 g Sulfazon wurden mit 30 ccm etwa 25-prozentigem Ammoniak 4 Stunden im Rohr auf 160° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war kein Druck. Der Rohrinhalt bestand aus einem dicken, klaren Öl, das sich unter der wäßrigen Ammoniaksschicht befand. Beim Entleeren des Rohres erstarrte das Öl sofort zu einem Krystallkuchen. Zur Reinigung wurde die Krystallmasse zerrieben, gewaschen, mit sehr verdünnter Natronlauge kurze Zeit erwärmt und bis zum Erkalten gerührt, dann wieder abfiltriert, gewaschen und schließlich nochmals ebenso mit verdünntem Ammoniak behandelt. Das Produkt ist dann rein, jedoch nicht ganz farblos.

Ausbeute 16 g gleich 95 % der Theorie.

Zur völligen Reinigung wurde die Substanz destilliert. Sie siedet bei gewöhnlichem Druck (768 mm) bei 336° und geht bei dieser Temperatur ohne Zersetzung und ohne nennenswerten Rückstand als leicht gelb gefärbtes Öl über, das in der Vorlage zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Schön ausgebildete, farblose, glänzende, kompakte Krystallaggregate erhält man aus 50-prozentiger Essigsäure in nicht zu konzentrierter Lösung.

Zur Analyse wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Feine Nadeln. Exsiccator trocken.

0.1603 g Sbst.: 0.2952 g CO_2 , 0.0632 g H_2O . — 0.1056 g Sbst.: 0.1918 g CO_2 , 0.0427 g H_2O . — 0.3440 g Sbst.: 0.6176 g CO_2 , 0.1280 g H_2O . — 0.1074 g Sbst.:

7.7 ccm N (16°, 770 mm). — 0.1878 g Sbst.: 13.4 ccm N (17°, 763 mm). — 0.2278 g Sbst.: 16.0 ccm N (18°, 763 mm).

$C_7H_7O_2NS$ (169).

Ber. C 49.70, H 4.14, N 8.28
Gef. » 50.20, 49.53, 48.93, » 4.37, 4.49, 4.13, » 8.45, 8.32, 8.15.

Die Substanz schmilzt bei 85—86°, ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol und Chloroform, auch in Alkohol, etwas schwerer in Äther, schwer in siedendem Wasser, unlöslich in Lauge und Mineral-säuren. Konzentrierte Schwefelsäure löst nur in der Wärme. Sulfurylindoxyl hat keine basischen Eigenschaften, ist auch nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Es besitzt einen strengen, ausgesprochenen, schwer zu definierenden, etwas an aromatische Kohlenwasserstoffe erinnernden Geruch.

Monobrom-sulfurylindoxyl (Formel IV).

8.5 g Sulfurylindoxyl wurden in 40 g verdünnter Essigsäure gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von 8 g Brom in 30 g Eisessig versetzt und darauf so lange erwärmt, bis alles in Lösung gegangen und das Brom verschwunden war. Nach dem Erkalten schied sich das Bromid in perlmutterglänzenden Blättchen aus.

Die Ausbeute ist fast quantitativ. Zur Analyse wurde aus Essigsäure umkrystallisiert.

0.137 g Sbst.: 0.102 g AgBr.

$C_7H_6O_2NSBr$ (248). Ber. Br 32.25. Gef. Br 31.70.

Das Bromid schmilzt bei 138° und ist leicht löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin.

Silbernitrat erzeugt keine Fällung, auch nicht in der Hitze.

Dibrom-sulfurylindoxyl (Formel V).

8.5 g Sulfurylindoxyl wurden in 40 g verdünnter Essigsäure gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von 16 g Brom in 30 g Eisessig versetzt, worauf eine reichliche Fällung entstand. Bis zum Verschwinden des Broms wurde erhitzt, wobei die Fällung wieder in Lösung ging. Nach dem Erkalten schied sich das Dibromid in harten, glasglänzenden Prismen aus. Ausbeute 13 g. Zur Analyse wurde aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert.

0.2034 g Sbst.: 0.232 g AgBr

$C_7H_5O_2NSBr_2$ (327). Ber. Br 48.93. Gef. Br 48.62.

Das Dibromid schmilzt bei 130°, also niedriger als das Monobromid, was eine Abweichung von der allgemeinen Regel bedeutet. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Monobromid, ebenso erzeugt Silbernitrat auch hier keine Fällung.

aci-Nitro-sulfurylindoxyl (Formel VI).

8.5 g Sulfurylindoxyl wurden in 60 g konzentrierter Schwefelsäure warm gelöst, mit Eis auf 5° abgekühlt und mit 13 g einer 23-prozentigen Nitriersäure versetzt, so daß die Temperatur nicht 10—15° überstieg. Die Mischung wurde zuerst grün, dann braun. Nach einiger Zeit wurde auf Eis gegossen. Der rostfarbene, flockige Niederschlag wurde abfiltriert und gewaschen. In heißes Wasser gebracht, ballte er sich zusammen, wurde krystallinisch und tief dunkelbraun. Abfiltriert, zerrieben und mit Wasser gewaschen, wurde er zur Reinigung mit normaler Kalilauge kurze Zeit geschüttelt, dann abfiltriert und wieder gewaschen. Ausbeute 5 g gleich 46 % der Theorie. Nach dem Trocknen wurde er analysiert.

0.1550 g Sbst.: 17.8 ccm N (18°, 749 mm).

$C_7H_6O_4N_2S$ (214). Ber. N 13.08. Gef. N 13.06.

Natronlauge löst in der Wärme mit tief dunkelbrauner Farbe. Alkohol und Essigsäure lösen leicht. Aus diesen Lösungsmitteln schießen mikroskopische braune Nadelchen an, die bei 110—112° unter Zersetzung schmelzen.

Tri-sulfurylisato-dinitril (Formel VII).

In eine warm bereitete Lösung von 10 g Sulfurylindoxyl in 120 g 50-prozentiger Essigsäure wurde unter Kühlung mit vorgelegter leerer Waschflasche in raschem Tempo Salpetrigsäuregas eingeleitet. Nach kurzer Zeit gestand die Lösung zu einem Brei gelblicher Nadelchen, die abfiltriert und gewaschen wurden. Ausbeute 2 g. Aus 120 g siedendem Aceton umkrystallisiert wurden feine, verfilzte, kaum gelblich gefärbte Nadelchen mit 1 Mol. Krystallaceton erhalten.

0.1394 g Sbst.: 0.2485 g CO_2 , 0.0503 g H_2O . — 0.0984 g Sbst.: 10.3 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{21}H_{15}O_6N_5S_3$ + 1 Mol. Aceton. Ber. C 49.04, H 3.57, N 11.92.
Gef. » 48.61, » 4.00, » 11.91.

Die Substanz schmilzt bei 210—211° unter Zersetzung und ist in fast allen organischen Lösungsmitteln schwer oder unlöslich.

N-Acetyl-sulfurylindoxyl (Formel VIII).

10 g Sulfurylindoxyl wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser gefällt, abfiltriert und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Farblose Prismen, die bei 136° schmelzen.

0.1615 g Sbst.: 0.3008 g CO₂, 0.0691 g H₂O. — 0.1366 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 765 mm).

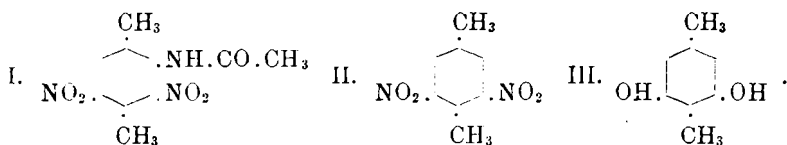
C₉H₉O₃NS (211). Ber. C 51.18, H 4.26, N 6.63.
Gef. » 50.79, » 4.75, » 6.40.

61. Adolf Sonn: Über die Darstellung von β-Orcin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 18. Februar 1916.)

Bei der Synthese von β-Orcin (III.) ging v. Kostanecki¹⁾ vom *p*-Xylol aus. Es gelang ihm, das durch Nitrierung entstandene Gemisch der Isomeren über die Nitramine zu trennen, und aus dem *m*-Nitramino-*p*-xylol erhielt er durch Reduktion und Diazotierung das *p*-Xylorcin.



Für die Bereitung größerer Mengen von einheitlichem β-Orcin zu synthetischen Versuchen ist dieser Weg nicht geeignet; man benutzt besser *p*-Xylidin²⁾ als Ausgangsmaterial. Acetyl-*p*-xylidin nimmt bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure in der Kälte sehr leicht zwei Nitrogruppen auf, und es entsteht sehr reines *m*-Dinitro-*p*-xylol (II.), wenn man nach der Abspaltung des Essigsäurerestes die

¹⁾ B. 19, 2318 [1886].

²⁾ Für gütiges Überlassen einer größeren Menge von *p*-Xylidin bin ich der Firma Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M. zu bestem Dank verpflichtet.