

**84. P. Friedlaender:**  
**Über Oxy- und Methoxy-Derivate des Thioindigos.**

[Mitt. aus dem organ. Laborat. der technischen Hochschule zu Darmstadt.]  
 (Eingegangen am 24. März 1916.)

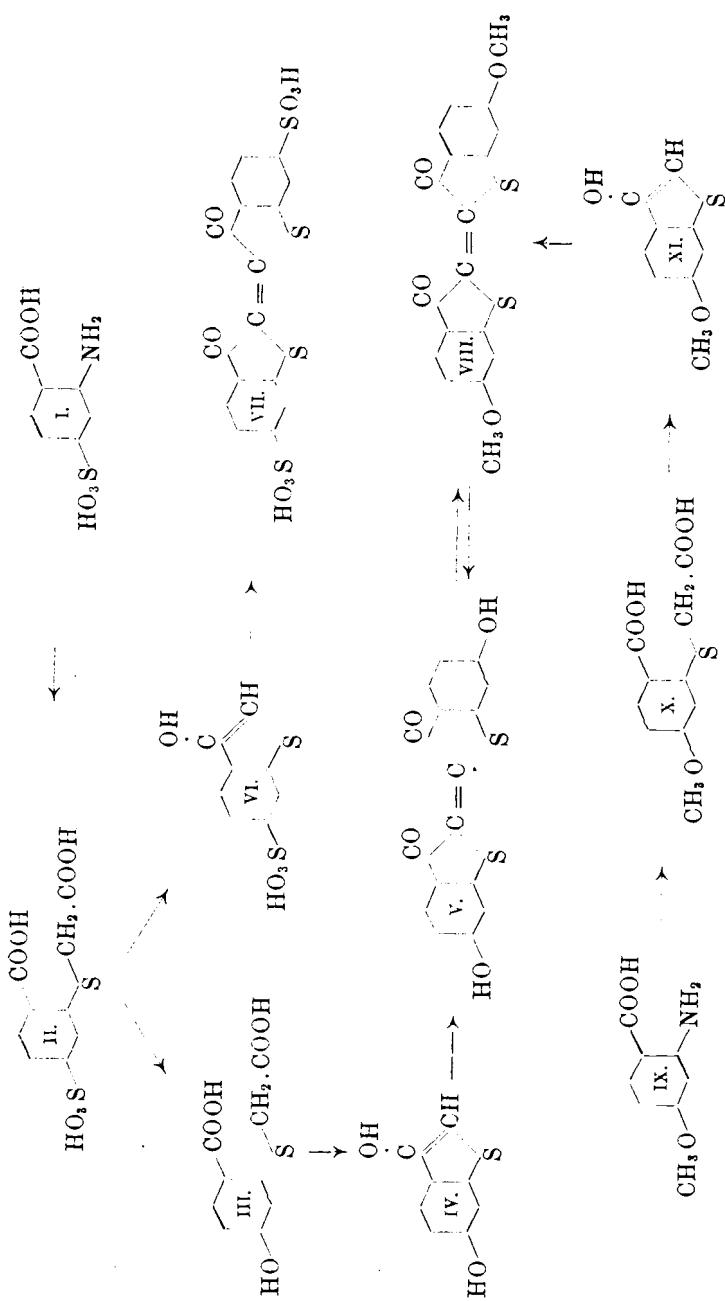
Vor kurzem<sup>1)</sup> konnte gezeigt werden, daß die Oxyderivate des Indigos im Vergleiche mit diesem eine unerwartet große Zersetzungskraft aufweisen; sie werden bei Gegenwart von Alkalien schon durch den Sauerstoff der Luft vollständig zerstört. Als Ursache dieser Empfindlichkeit konnte man annehmen, daß sie als monosubstituierte Derivate der Amino-phenole die Oxydationsneigung derselben teilen. Dann durfte man erwarten, daß Oxy-thioindigo und Thioindigo in ihrer Beständigkeit keine prinzipiellen Unterschiede zeigen würden, und das trifft bei den nachstehend beschriebenen 5,5'- und 6,6'-Dioxy-thioindigos auch zu. Die Darstellung<sup>2)</sup> des letzteren gelingt leicht unter Benutzung von Sulfoanthranilsäure (I.) als Ausgangsmaterial, die sich nach bekanntem Verfahren in Sulfothioglykol-o-carbonsäure (II.) überführen läßt.

Diese tauscht beim Erhitzen mit Ätzkali zunächst ihre Sulfogruppe gegen Hydroxyl aus; die gebildete Oxyphenyl-thioglykol-o-carbonsäure (III.) verliert bei höherem Erhitzen Wasser und geht in 3,6-Dioxy-thionaphthen (IV.) über, aus dem durch Oxydation 6,6'-Dioxy-thioindigo (V.) erhältlich ist. Unter etwas veränderten Bedingungen läßt sich die Säure aber auch großenteils zu 3-Oxythionaphthen-6-sulfosäure (VI.) verschmelzen, die bei der Oxydation Thioindigo-6,6'-disulfosäure (VII.) liefert.

Durch Methylieren geht 6,6'-Dioxy-thioindigo in 6,6'-Dimethoxythioindigo (VIII.) über, zu dem man bequemer noch auf einem andern Wege gelangen kann, wie aus den Formeln IX, X, XI ohne weiteres ersichtlich ist. Versuche, diesen leicht erhältlichen, schön krystallisierenden Farbstoff zu Dioxythioindigo zu verseifen, ergaben kein sehr befriedigendes Resultat. Starke Jodwasserstoffsäure ent-

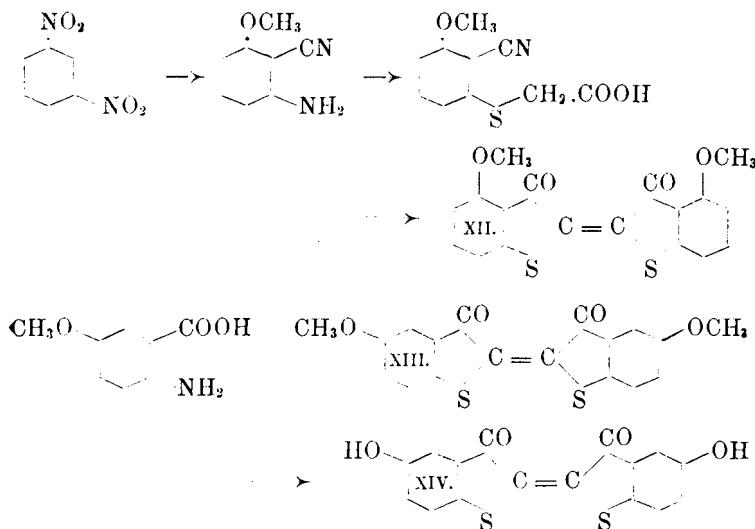
<sup>1)</sup> P. Friedlaender und O. Schenk, B. 47, 3040 [1914].

<sup>2)</sup> Die Untersuchung, an der sich die HHrn. H. Kassner und O. Raskin (Inaug.-Dissert., Wien 1909) beteiligten, wurde großenteils schon vor mehreren Jahren durchgeführt. Gleichzeitig und unabhängig davon wurde dasselbe Thema in den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning bearbeitet. Vergl. namentlich D. R.-P. 200202, Frdl. IX, 584; 239089, 239090, 239991, 239092, Frdl. X, 482–488. Amerikan. Pat. 867306, 881157 (K. Schirmacher und R. Leopold); 867305, 881158 (K. Schirmacher und B. Deike); 881159, 888852 (K. Schirmacher und A. Brunner). Die Angaben der genannten Patente zeichnen sich durch große Zuverlässigkeit aus.



methyliert zwar beim Kochen, verändert aber gleichzeitig den Farbstoff noch in andrer Weise. Dagegen konnte etwas Dioxothioindigo bei der Einwirkung von überschüssigem Aluminiumchlorid auf die Dimethoxyverbindung (in Nitrobenzol bei 168°) aus dem Reaktionsprodukt durch Extraktion mit Sodalösung erhalten werden. (Identifizierung durch sein spektroskopisches Verhalten in Soda und  $H_2SO_4$ .)

Nach dem Schema des 6,6'-Dimethoxy-thioindigos gelingt auch die Synthese der isomeren 4,4'- und 5,5'-Dimethoxy-indigos (XII., XIII.), wobei als Ausgangsmaterial Methoxyaminobenzonitril (aus Dinitrobenzol) resp. 5-Methoxy-2-amino-benzoësäure benutzt wurde:



5,5'-Dioxy-thioindigo (XIV.) wurde (in geringer Ausbeute) durch Verseifen der Dimethoxyverbindung mit  $AlCl_3$  erhalten.

Da die einzelnen Phasen dieser Synthesen normal verlaufen und nichts prinzipiell Neues bieten, darf von einer ausführlichen Beschreibung der Operation abgesehen werden. Von größerem Interesse sind die Nuancen der isomeren Farbstoffe. Zunächst ergab sich, daß die Absorptionsspektren der zusammengehörigen Methoxy- und Oxy-thioindigos nur wenig von einander abweichen. Die alkalischen Lösungen der letzteren sind etwas blauästigiger als die alkoholischen. Auffallend stark ist aber der Einfluß der Stellung der  $OCH_3$ - resp. OH-Gruppe. Schon bei den Indigoderivaten konnte darauf hingewiesen werden, daß Substitution in *para*-(6-)Stellung zur CO-Gruppe die Absorptionsstreifen nach dem langwelligen Teile des Spektrums verschiebt, *meta*-(5-)Substitution nach dem kurzweligen. 6,6'-Dibrom-

und 6.6'-Dimethoxy-indigo sind violettblau resp. violett, die 5.5'-Isomeren grünstichigblau. Dieselbe Erscheinung, nur sehr viel ausgeprägter, läßt sich auch an den isomeren Substitutionsprodukten des Thioindigo beobachten. 6.6'-Dimethoxy-thioindigo ist orangerot, 5.5'-Dimethoxy-thioindigo blau stichig violett. 4.4'-Dimethoxy-thioindigo entfernt sich in seiner Nuance nicht auffallend vom Thioindigo.

Substituierende Sulfogruppen bedingen eine weit geringere Veränderung der Färbung, hier ebenso wie bei zahlreichen andern Farbstoffen. 5.5'- und 6.6'-Thioindigo-disulfosäure unterscheiden sich nur wenig von einander.

### 6.6'-Dioxy-thioindigo (Formel V).

Als Ausgangsmaterial diente Sulfoanthranilsäure (I.), die sich nach den Angaben von Kalle & Co.<sup>1)</sup> in guter Ausbeute durch Einwirkung von Natronlauge auf *o*-Nitrotoluolsulfosäure erhalten läßt. Durch Umsetzen ihrer Diazoverbindung mit Thioglykolsäure usw. wurde daraus in bekannter Weise 4-Sulfophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure (II.) gewonnen, die sich aus wäßriger Lösung durch Zusatz von Chlorkalium als saures Kaliumsalz isolieren läßt. Chlorbarium fällt aus seiner Lösung ein schwer lösliches saures Bariumsalz (feine Nadeln aus heißem Wasser) von der Zusammensetzung  $C_9H_4O_7S_2Ba + 3H_2O$  (lufttrocken), das im Vakumexsiccator oder bei  $120^\circ$  nur  $2H_2O$  verliert (1.008 g nahmen um 0.0755 g ab; gef. für  $2H_2O$  7.54, ber. 7.48) und dann einen der Formel  $C_9H_4O_7S_2Ba + H_2O$  entsprechenden Bariumgehalt ergab.

0.3690 g Sbst.: 0.1935 g  $BaSO_4$  ( $K_2SO_4$ -frei). — 0.3478 g Sbst.: 0.1810 g  $BaSO_4$ . — 0.3017 g Sbst.: 0.1572 g  $BaSO_4$ .

Ber. Ba 30.83. Gef. Ba 30.86, 30.63, 30.72.

Erhitzt man die Säure mit der 6-fachen Menge starker Natronlauge auf ca.  $125^\circ$ , so scheidet sich aus der zunächst klaren Lösung ein in Natronlauge schwer, in Wasser leicht lösliches Natriumsalz ab, aus dessen wäßriger Lösung sich auf Zusatz von Salzsäure in der Kälte glänzende Blättchen abscheiden, die sich bei schnellem Arbeiten aus warmem Wasser unzersetzt umkristallisieren lassen. Beim Kochen verlieren sie Kohlensäure und gehen in eine viel leichter lösliche Säure über. Das Verhalten dieser Verbindungen (Oxidations- und Kondensationsfähigkeit, Unlöslichkeit in wasserfreien organischen Lösungsmitteln) lassen es zweifellos erscheinen, daß unter diesen Bedingungen Sulfophenyl-thioglykolcarbonsäure in Sulfo-oxy-thionaph-

<sup>1)</sup> D. R.-P. 138188, Frdl. VI, 1302.

thencarbonsäure resp. Sulfo-oxy-thionaphthen (IV.) übergeht; die Umsetzung verläuft fast quantitativ.

Versetzt man die wäßrige mit NaCl gesättigte Lösung des über Asbest abgesaugten Natriumsalzes mit Ferricyankalium, so scheidet sich ein roter, voluminöser Niederschlag ab, der beim Erwärmen kristallinisch wird und sich aus wenig warmem Wasser zu kupferglänzenden, violetten Blättchen umkristallisieren lässt. Die heiße Lösung des so erhaltenen Dinatriumsalzes der Thioindigo-6,6'-disulfosäure (VII.) gibt mit Chlorbarium einen schwer löslichen Niederschlag (rote, mikroskopische Nadelchen) der Zusammensetzung  $C_{16}H_6O_8S_4Ba$ .

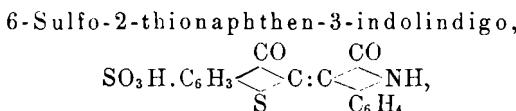
0.2561 g Sbst.: 0.1010 g  $BaSO_4$ .

Ber. S 23.22. Gef. S 23.10.

In wäßriger Lösung wird die Säure überraschend leicht schon durch verdünnte Natronlauge in der Kälte zersetzt. Die rote Farbe geht in eine hellgelbe über, beim Ansäuern tritt Entfärbung ein und die Lösung enthält vermutlich die Spaltungsprodukte 3-Oxy-thionaphthen-2-aldehyd-6-sulfosäure und Thioanthranilsulfosäure.

Ob die beim Behandeln von Thioindigo mit rauchender Schwefelsäure erbältliche gleichfalls leicht aussalzbare Disulfosäure mit obiger identisch ist, muß dabingestellt bleiben. Ihre Salze konnten nicht kristallisiert erhalten werden. Wahrscheinlicher besteht sie vorwiegend aus dem 5,5'-Isomeren. Das Verhalten gegen Natronlauge ist das Gleiche. Auch in dem spektroskopischen Verhalten sind nur geringe Unterschiede zu konstatieren; beide Säuren zeigen einen bei zunehmender Konzentration sich stark verbreiternden Streifen im Gelbgrün bis Grün mit dem Maximum der Absorption bei ca  $\lambda 550$ .

Ebenso glatt wie die Oxydation der Sulfoxythionaphthencarbonsäure zu Thioindigodisulfosäure erfolgt die Kondensation mit Isatin zu:



in heißem Wasser ziemlich leicht, in Salzsäure schwer lösliche, grünschwarz schillernde, feine, lange Nadeln. Das schwer lösliche Bariumsalz besitzt die Zusammensetzung  $(C_{16}H_8O_5NS_2)_2Ba$ .

0.1884 g Sbst.: 0.0789 g  $BaSO_4$ .

Ber. Ba 16.10. Gef. Ba 15.69.

Thioindigo-6-monosulfosäure wurde durch Kochen von Sulfoxythionaphthencarbonsäure mit einer alkoholischen Lösung von Dibromketodihydrothionaphthen erhalten. Rote, mikroskopische Nadel-

chen, die sich von der Disulfosäure nur durch eine geringere Löslichkeit in Wasser unterscheiden.

Der Ersatz der Sulfogruppe in der Sulfophenyl-thioglykol-*o*-carbonsäure durch Hydroxyl gelingt in der Natronschmelze nur schlecht, weil bei der erforderlichen hohen Temperatur bereits anderweitige Zersetzung eintreten. Glatter erfolgt der Austausch mit Ätzkali bei 170—180°. Auffallenderweise entsteht hierbei zunächst vorwiegend bei 180—200° Oxyphenyl-thioglykolcarbonsäure III und erst bei weiterer Einwirkung 3.6-Dioxy-thionaphthen IV, das auch aus Sulfoxythionaphthen mit KOH bei 180—200° gewonnen werden kann.

Die erstere Verbindung scheidet sich aus der angesäuerten konzentrierten Lösung der Ätzkalischmelze bei längerem Stehen in weißen, mikroskopischen Nadelchen aus, die aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert wurden.

0.2079 g Sbst.: 0.3557 g CO<sub>2</sub>, 0.0583 g H<sub>2</sub>O. — 0.2005 g Sbst.: 0.3483 g CO<sub>2</sub>, 0.0560 g H<sub>2</sub>O. — 0.2003 g Sbst.: 0.2125 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>S. Ber. C 47.34, H 3.54, S 14.05.  
Gef. • 47.66, 47.38, » 3.15, 3.13, » 14.78.

Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Eisessig und Nitrobenzol, unlöslich in Benzolkohlenwasserstoffen und Ligroin. Schmp. ca. 223° unter Zersetzung und Rotfärbung. Die Säure gibt weder mit Ferricyankalium noch mit Isatin usw. Farbstoffreaktionen.

3.6-Dioxy-thionaphthen IV resp. dessen 2-Carbonsäure entsteht (in nicht sehr guter Ausbeute), wenn man die Kalischmelze bei 180—200° bis zur eintretenden Dünnlösigkeit fortsetzt. Aus der heißen Lösung derselben scheidet es sich beim Ansäuern mit Salzsäure (unter SO<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Entwicklung) fast vollständig aus und wird durch Umkristallisieren aus viel heißem Wasser oder Solventnaphtha in meist schwach rosa Blättchen rein erhalten werden. Leicht löslich in Äther, sehr schwer in kaltem Wasser und Benzolkohlenwasserstoffen. Schmp. 212—213°.

0.1523 g Sbst.: 0.3230 g CO<sub>2</sub>, 0.0440 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 57.79, H 3.65.  
Gef. » 57.84, » 3.24.

Beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat entsteht der mit Wasserdampf flüchtige Dimethyläther, weiße Nadelchen vom Schmp. 72—78°.

6.6'-Dioxy-thioindigo. Das Kaliumsalz des Farbstoffs scheidet sich in grünschwarz schillernden Kräuselchen aus, wenn man eine schwach alkalische Lösung des Dioxythionaphthens in der Kälte mit der berechneten Menge Ferricyankalium versetzt und mit Chlorkalium

sättigt. Aus der orangeroten Lösung fällt Chlorbarium schwer lösliche, schwarzviolett graphitartig schimmernde Nadelchen des Bariumsalzes, die schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt werden und bei der Analyse einen etwas zu geringen Ba-Gehalt ergaben.

0.1078 g Sbst.: 0.0525 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Ba. Ber. Ba 29.64. Gef. Ba 28.66.

Der freie Farbstoff aus dem Bariumsalz mit Säuren abgeschieden bildet orangerote Flocken, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich sind und nicht in ausgebildeten Krystallen erhalten werden konnten. Aus alkalischer Lösung mit Säuren amorph abgeschieden löst er sich zunächst etwas mit gelbroter Nuance in Alkohol, scheidet sich aber beim Stehen fast vollständig mikrokristallin wieder aus. Leicht aufgenommen wird er von Pyridin mit orangeroter Farbe, ebenso von verdünnter Soda oder Natronlauge. Die Lösungen zeigen keine Absorptionsbanden, sondern nur eine kontinuierliche Absorption des Grün und Blau von ca.  $\lambda$  555. Charakteristischer ist das Spektrum der blaustrichig-violetten Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, welches zwei getrennte Streifen mit dem Maximum ca.  $\lambda$  560 und ca.  $\lambda$  520 zeigt. Die alkalischen Lösungen sind luftbeständig und können längere Zeit bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge ohne Zersetzung gekocht werden. Beim Schütteln derselben mit Dimethylsulfat entsteht 6.6'-Dimethoxy-indigo.

#### 6.6'-Dimethoxy-indigo (Formel VIII).

4-Methoxy-2-amino-benzoësäure lässt sich durch Umsetzen ihrer Diazoverbindung mit Thioglykolsäure usw. in normaler Weise in 4-Methoxyphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure überführen, die sich aus heißem Wasser in kleinen bräunlich-gelben Nadelchen kristallisiert erhalten lässt.

0.2420 g Sbst.: 0.4382 g CO<sub>2</sub>, 0.0936 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>S. Ber. C 49.59, H 4.13.

Gef. » 49.39, » 4.30.

Schmp. 218—219° (unter Zersetzung). Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther, Benzol, Ligroin, sehr leicht in Alkohol.

Erhitzt man die Säure mit 4 Tln. Ätnatron und wenig Wasser kurze Zeit auf 160—170°, bis eine Probe nach dem Verdünnen auf Zusatz von Ferricyankalium keine Zunahme der Farbstoffbildung zeigt, so geht sie glatt in Methoxyoxythionaphthencarbonsäure über, die beim Kochen der angesäuerten Lösung Kohlensäure verliert und sich in 6-Methoxy-3-oxy-thionaphthen verwandelt, das durch Wasserdampf-Destillation sehr leicht rein erhalten werden kann. Feine,

weiße Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 119°, die sich an der Luft rötlich färben, aber wesentlich luftbeständiger sind als 3-Oxy-thionaphthen. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Äther und Ligroin.

0.1844 g Sbst.: 0.4072 g CO<sub>2</sub>, 0.0872 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 60.00, H 5.00.

Gef. » 60.22, » 5.26.

Die Oxydation zu 6,6'-Dimethoxy-indigo verläuft normal. Der Farbstoff krystallisiert aus Nitrobenzol in schönen roten Nadeln.

0.3562 g Sbst.: 0.7896 g CO<sub>2</sub>, 0.1096 g H<sub>2</sub>O. — 0.2021 g Sbst.: 0.2555 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 60.67, H 3.37, S 17.97.

Gef. » 60.46, » 3.42, » 17.48.

Die Absorptionsspektren der orangefarbenen Lösung in Acetylen-tetrachlorid sowie der violetten in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sind fast dieselben wie beim 6,6'-Dioxy-thioindigo. Kontinuierliche Absorption von ca.  $\lambda$  555 resp. (in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zwei Streifen mit den Maxima ca.  $\lambda$  570 und 530. Textilfasern werden aus der fast farblosen Hydrosulfitküpe der Farbstoffe sehr echt orangefarben gefärbt.

Die entsprechenden Äthoxyverbindungen wurden in analoger Weise aus 4-Äthoxy-2-amino-benzoësäure erhalten. Dieselbe krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 174° (unter Zersetzung), löst sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform und gibt ein licht apfelgrünes, wasserunlösliches Kupfersalz.

0.2090 g Sbst.: 0.4345 g CO<sub>2</sub>, 0.1048 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 59.66, H 6.08.

Gef. » 59.61, » 5.60.

Sie wurde durch Verseifen ihrer Acetverbindung mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) gewonnen, die durch Oxydation von Acetaminokresoläthyläther entsteht. Farblose Blättchen vom Schmp. 182—183°, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform, schwer in Benzol, Ligroin, Äther.

0.1844 g Sbst.: 0.3969 g CO<sub>2</sub>, 0.0976 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 59.16, H 5.83.

Gef. » 58.71, » 6.00.

Äthoxyphenyl-thioglykol-*o*-carbonsäure, bräunliche, mikroskopische Nadelchen (aus heißem Wasser), sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol, Ligroin. Schmp. 208—209° unter Zersetzung.

0.2560 g Sbst.: 0.4828 g CO<sub>2</sub>, 0.1105 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S. Ber. C 51.56, H 4.69.

Gef. » 51.44, » 4.80.

6-Äthoxy-3-oxy-thionaphthen. Schwach rötliche, verfilzte Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 124—125°, schwer löslich in Ligroin, leichter in Benzol, leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform. Methyläther, Schmp. 83°.

0.2120 g Sbst.: 0.4777 g CO<sub>2</sub>, 0.0508 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 61.85, H 5.15.

Gef. » 61.45, » 5.30.

6.6'-Diäthoxy-thioindigo. Krystallisiert aus Nitrobenzol in roten, verfilzten Nadelchen. Löslichkeitsverhältnisse, Nuance und Absorptionsspektrum nahezu wie bei der Dimethoxyverbindung.

0.3840 g Sbst.: 0.8794 g CO<sub>2</sub>, 0.1492 g H<sub>2</sub>O. — 0.1822 g Sbst.: 0.2235 g BaSO<sub>4</sub>.

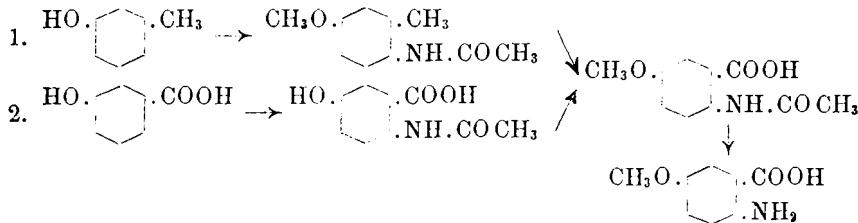
C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 62.50, H 4.17, S 16.66.

Gef. » 62.46, » 4.32, » 16.86.

Der Farbstoff kommt als Helindon-Orange R (Höchst), Thioindigo-Orange R (Kalle) in den Handel.

### 5.5-Dimethoxy-thioindigo.

Die als Ausgangsverbindung benutzte 2-Amino-5-methoxy-benzoesäure kann sowohl durch Oxydation von Acetamino-*m*-kresol-methyläther (1) wie durch Methylieren der bereits bekannten, durch Reduktion der Azoderivate der *m*-Oxybenzoësäure erhältlichen Oxy-anthraniësäure<sup>1)</sup> resp. deren Acetederivat gewonnen werden (2):



1. Acetamino-*m*-kresol-methyläther wird durch Turbinieren einer Lösung von Acetamino-*m*-kresol<sup>2)</sup> in verdünnter Natronlauge mit Dimethylsulfat dargestellt und krystallisiert aus Wasser in schönen farblosen Nadeln vom Schmp. 134°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Ligroin.

0.2043 g Sbst.: 0.5029 g CO<sub>2</sub>, 0.1366 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 67.04, H 7.26.

Gef. » 67.14, » 7.44.

Die Oxydation mit Permanganat (unter Zusatz von MgSO<sub>4</sub>) wird wie bei dem isomeren Acetamino-*p*-kresoläther durchgeführt.

2. 2-Amino-5-oxy-benzoësäure wird durch Erwärmen mit einem geringen Überschuß von Essigsäureanhydrid acetyliert, das Acetyl-

<sup>1)</sup> Limpicht, A. 263, 234.

<sup>2)</sup> E. Noelting und Kohn, B. 17, 367 [1884].

derivat aus Wasser umkristallisiert. Glänzende Blättchen vom Schmp. 227°. Die Methylierung mit Dimethylsulfat muß in der Kälte in schwach alkalischer Lösung vorgenommen werden. Die Ausbeute an Acet-amino-methoxy-benzoësäure (Schmp. 161—162°, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Ligroin) ist erheblich besser als nach (1). Die Verseifung der Acetylverbindung erfolgt durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure, aus der sich beim Erkalten das salzsäure Salz der Methoxy-antrhanilsäure in farblosen Nadeln (Schmp. 210°) abscheidet. Die freie Säure bildet farblose, in Wasser und Äther leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 179—180°.

0.2351 g Sbst.: 0.4953 g CO<sub>2</sub>, 0.1175 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 57.49, H 5.39.

Gef. » 57.46, » 5.55.

Die Umwandlung der Säure in 5-Methoxy-phenyl-2-thio-glykol-1-carbonsäure erfolgt wie bei Anthranilsäure. Die Säure scheidet sich aus heißem Wasser in gelben Krystallchen ab, die bei etwa 200° unter Zersetzung schmelzen und beim Erhitzen mit der 4-fachen Menge Ätznatron auf 160—170° in die entsprechende Oxy-thionaphthen-carbonsäure übergehen, die nicht näher untersucht, sondern direkt in schwach alkalischer Lösung mit Ferricyankalium zu 5.5'-Dimethoxy-thioindigo oxydiert wurde. Der Farbstoff löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht mit violetter Farbe, in Schwefelsäure grün. Aus Nitrobenzol und anderen hochsiedenden Lösungsmitteln krystallisiert er in dunkelvioletten Nadeln.

0.3522 g Sbst.: 0.7822 g CO<sub>2</sub>, 0.1072 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 60.63, H 3.40.

Gef. » 60.57, » 3.38.

Die Lösung in Acetylentetrachlorid zeigt einen breiten Absorptionsstreifen in Gelborange mit dem Maximum der Auslöschung bei etwa  $\lambda$  590.

### 5.5'-Dioxy-thioindigo

wurde in nicht sehr guter Ausbeute erhalten durch halbstündiges Erhitzen einer Lösung von Dimethoxythioindigo in Nitrobenzol mit überschüssigem wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 160° und Ausschütteln (nach Entfernung des AlCl<sub>3</sub> mit verdünnter Salzsäure) mit Soda. Säuren fallen aus der blauen, luftbeständigen, alkalischen Lösung den Farbstoff in blauvioletten, amorphen Flocken, die sich frisch gefällt mit derselben Nuance etwas in Alkohol lösen. Absorptionsstreifen bei etwa  $\lambda$  590.

## 4,4'-Dimethoxy-thioindigo (XII.).

Das bereits beschriebene<sup>1)</sup> 2-Amino-methoxy-benzonitril wurde nach dem Verfahren von A. Chwala und P. Friedlaender<sup>2)</sup> in 6-Methoxycyanphenyl-2-thioglykolsäure übergeführt, die aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 182° krystallisiert.

0.1701 g Sbst.: 0.1769 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. S 14.36. Gef. 14.28.

Schwer löslich in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht in Alkohol. Verseifung und Kondensation zu 4-Methoxy-3-oxy-thionaphthen-carbonsäure (unter Entwicklung von NH<sub>3</sub>) erfolgt gleichzeitig schon beim Kochen mit konzentrierter Natronlauge<sup>3)</sup>, wobei sich das an der Luft unter Blaufärbung leicht oxydable Natriumsalz krystallinisch abscheidet. Das beim Erwärmen der angesäuerten Lösung unter CO<sub>2</sub>-Verlust entstehende Methoxy-oxy-thionaphthen wurde nicht näher untersucht, sondern in bekannter Weise mittels Fe(CN)<sub>6</sub>K<sub>3</sub> zu Farbstoff oxydiert.

Dimethoxy-thioindigo wird von Lösungsmitteln wesentlich leichter aufgenommen als Thioindigo. Aus Nitrobenzol krystallisiert er in gut ausgebildeten, hellroten Nadeln. Die Lösungen sind durch eine außerordentlich starke gelbe Fluorescenz ausgezeichnet.

0.1295 g Sbst.: 0.2860 g CO<sub>2</sub>, 0.0400 g H<sub>2</sub>O. — 0.1650 g Sbst.: 0.2110 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 60.63, H 3.40, S 17.99.

Gef. » 60.31, » 3.54, » 17.58.

Die Lösung in Acetylentetrachlorid zeigt ein bei ca.  $\lambda$  596 scharf ansteigendes, sich nach Grün zu verflachendes Absorptionsband mit einem Maximum bei  $\lambda$  554 und einem schwächeren, wenig ausgeprägten bei ca.  $\lambda$  504.

4,4'-Diäthoxy-thioindigo ist in seinem Aussehen und Verhalten von dem Dimethoxyderivat kaum zu unterscheiden. Lange, hellrote Nadeln aus Nitrobenzol.

0.1573 g Sbst.: 0.358 g CO<sub>2</sub>, 0.061 g H<sub>2</sub>O. — 0.1522 g Sbst.: 0.181 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 62.45, H 4.20, S 16.68.

Gef. » 62.21, » 4.38, » 16.42.

Die zu seiner Synthese benutzten Verbindungen sind:

6-Äthoxy-2-amino-benzonitril, lange, weiße Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 98.5°, die sich an der Luft citronengelb färben; leicht löslich

1) P. Friedlaender, S. Brückner und G. Deutsch, A. 388, 42.

2) P. Friedlaender und A. Chwala, M. 28, 247 [1907].

3) Kalle & Co., D. R.-P. 184496, Frdl. VIII, 482. P. Friedlaender und V. Laske, A. 351, 412.

in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von kaltem Wasser und Ligroin.

0.1385 g Sbst.: 21.8 ccm N (25°, 748 mm).

$C_9H_{10}N_2O$ . Ber. 17.31. Gef. 17.25.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Natronlauge auf 170° entsteht 6-Äthoxy-2-amino-benzamid, das aus Wasser in langen, büschelförmigen Nadeln vom Schmp. 169° krystallisiert.

0.136 g Sbst.: 0.298 g  $CO_2$ , 0.084 g  $H_2O$ . — 0.1445 g Sbst.: 20.6 ccm N (27°, 750 mm).

$C_9H_{12}O_2N_2$ . Ber. C 59.93, H 6.72, N 15.58.

Gef. » 59.74, » 6.98, » 15.47.

3-Äthoxy-2-cyan-1-phenyl-thioglykolsäure krystallisiert aus Wasser in gelben Nadelchen vom Schmp. 172°.

0.155 g Sbst.: 0.153 g  $BaSO_4$ .

$C_{11}H_{11}O_3NS$ . Ber. 13.4. Gef. 13.5.

---

### 85. J. v. Braun: Synthese von Oxybasen und homologen Cholinen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 30. März 1916.)

Die von mir vor drei Jahren<sup>1)</sup> beschriebenen gebromten Benzoesäureester,  $Br.(CH_2)_x.O.CO.C_6H_5$ , stellen ein für mannigfache Synthesen wichtiges Ausgangsmaterial dar. Da sie die Einführung der Reste  $-(CH_2)_x.O.CO.C_6H_5$  in eine Reihe von Komplexen gestatten, so muß sich, wie das von vornherein klar war, bei der leichten Verseifbarkeit der endständigen Estergruppe mit ihrer Hilfe u. a. auch die Einführung von Oxyalkylgruppen  $-(CH_2)_x.OH$  ermöglichen lassen. Wie leicht diese Operationen gelingen, das möge im Folgenden an dem Beispiel einer Anzahl von sekundären Basen gezeigt werden, die mit Hilfe der neuen Bausteine zunächst in Verbindungen vom Typus  $R_2N.(CH_2)_x.O.CO.C_6H_5$  und weiterhin in Oxybasen  $R_2N.(CH_2)_x.OH$  übergehen; von diesen schließlich leiten sich die entsprechenden durch Halogenalkyl-Addition entstehenden, bis jetzt außer dem schwer zugänglichen  $\gamma$ -Homocholin  $OH.(CH_2)_3.N(CH_3)_2Cl$  gar nicht darstellbaren homologen Choline  $R_3N(Cl)-(CH_2)_x.OH$  ab. Die Synthese dieser Verbindungen, die mir teils vom chemischen, teils aber auch vom pharmakologischen Gesichtspunkt interessant

---

<sup>1)</sup> B. 46, 1782 [1913].