

beiden Hälften — sowie die Leichtigkeit der Bildung durch Reduktion von Isatin, wobei das primär entstehende Hydroisatin sofort mit unveränderter Substanz zusammentritt. Anderseits erfolgt die Zusammenlegung von Dioxindol und Isatin nur träge, da offenbar die Neigung ersterer Verbindung, sich in Hydroisatin zurückzuverwandeln, sehr gering ist.

Auch die Farblosigkeit der Substanz läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die Bindung der beiden Komponenten doppelt erfolgt und dadurch etwas fester ist, als sie bei Chinchydronen zu sein pflegt. Es kommt dann die Thielesche Regel zur Geltung, daß die beiden Doppelbindungen der farbigen Hälften verschwinden und dafür eine neue Doppelbindung auftritt, womit die Aufhebung der Färbung verbunden ist. Für diese Änderung spricht auch der Umstand, daß Isatyd sich langsamer in Alkali löst als Isatin.

Formel II ist demnach dasjenige Symbol, welches die größte Wahrscheinlichkeit besitzt.

148. M. Claasz: Über die Einwirkung von Halogenverbindungen auf Sulfurylindoxyd.

(IV. Abhandlung über heterocyclische Sulfone.)

[Mitteilung aus dem Org.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Danzig.]
(Eingegangen am 30. Mai 1916.)

Bei der Beschreibung des Sulfurylindoxyls¹⁾ hatte ich erwähnt, daß dieses Sulfon in Mineralsäuren, außer in konzentrierter warmer Schwefelsäure, sich nicht löst. Daraus hatte ich gefolgert, daß dieser Verbindung basische Eigenschaften fehlen, und führte diese Beobachtung auf die Anwesenheit der SO₂-Gruppe im Ringe zurück. Bei weiteren Untersuchungen hat sich nun herausgestellt, daß das Sulfurylindoxyd dennoch, jedoch nur unter gewissen Bedingungen, zur Salzbildung befähigt ist. Löst man es nämlich in Eisessig und sättigt mit gasförmiger Salzsäure, so erstarrt die Lösung alsbald zu einem Krallbrei feiner Nadelchen des Chlorhydrats. Durch Verdünnen und Waschen mit Äther kann das Salz isoliert werden. Es schmilzt bei 172° unter lebhafter Zersetzung. Merkwürdigerweise ist es in Wasser unlöslich; erst beim Erwärmen erfolgt Lösung, jedoch unter vollständiger Hydrolyse und Abscheidung der Base. Man kann also dem Sulfurylindoxyd, entgegen den früheren Angaben, gewisse, wenn auch schwache basische Eigenschaften nicht absprechen.

Dieses im Zusammenhange mit der l. c. geschilderten Reaktivität der Methylenwasserstoffe ließ die Frage entstehen, ob bei Einwirkung

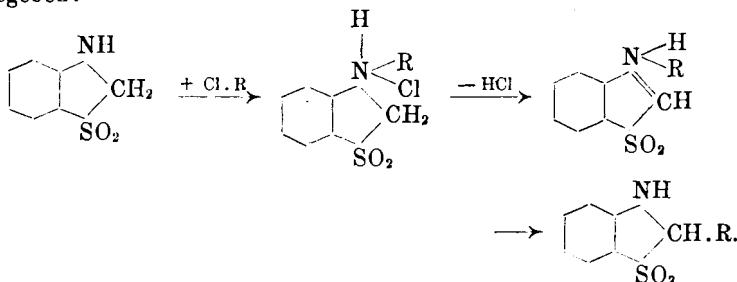
¹⁾ B. 49, 619 [1916].

von Halogenverbindungen mit beweglichem Halogen die Substituenten an den Stickstoff oder an das α -Kohlenstoffatom treten würden. Der basische Charakter der Verbindung sprach für Bildung von *N*-Derivaten. Diese entstehen jedoch ausnahmslos nicht, denn in allen untersuchten Fällen erfolgt Substitution am Kohlenstoff.

Die Methylenwasserstoffe sind also reaktiver als der Imidwasserstoff.

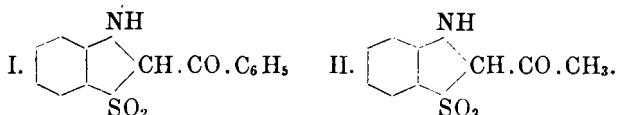
Nun verläuft aber die Reaktion nicht immer derart, daß das Halogen einen Methylenwasserstoff sofort als Halogenwasserstoff herausnimmt und der Rest an das Kohlenstoffatom tritt. Es entstehen, wenn man in wasserfreien Medien arbeitet, zunächst schön krystallisierte und gut isolierbare Ammoniumsalze, die dann durch Sodalösung zersetzt und umgelagert werden. Arbeitet man im Rohr unter Druck, so erhält man sogleich die umgelagerten Produkte.

Die Reaktion erinnert lebhaft an die Kernwanderung bei aromatischen Aminen oder Phenolen, ist meines Wissens bei Fünfringen aber noch nicht festgestellt und wird durch folgendes Schema wiedergegeben:



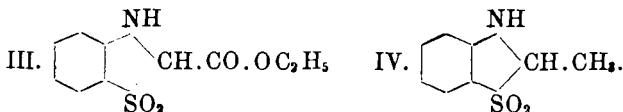
Hierzu wurden Benzoylchlorid, Acetylchlorid, Chlorameisensäureester, Äthyl-phenylharnstoffchlorid, Jodmethyl und Isatinchlorid herangezogen. Je nach der Natur dieser Agenzien mußte die Arbeitsmethode variiert werden.

Benzoylchlorid reagiert schon beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge bei schwachem Erwärmen. Das Sulfurylindoxyl-phenylketon (I.) entsteht fast quantitativ.



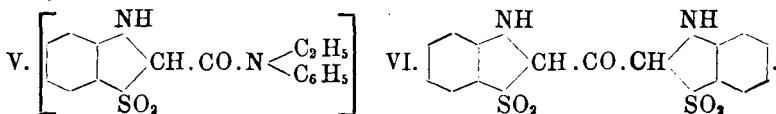
Acetylchlorid und Chlorameisensäureester müssen, wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Wasser, in Benzol durch Erwärmen am Rückfluß in Reaktion gebracht werden. Zunächst scheiden sich die Ammoniumsalze aus, sie werden mit Sodalösung zersetzt, und man erhält

Sulfurylindoxyl-methyl-keton (II.), das von dem früher l. c. beschriebenen *N*-Acyl-Derivat verschieden ist, und den prächtig krystallisierenden Sulfurylindoxylsäure-ester (III.).



Jodmethyl wirkt nur unter Druck bei erhöhter Temperatur ein. Man erhält sofort das umgelagerte α -Methyl-sulfurylindoxyl (IV.).

Auch Äthyl-phenyl-harnstoffchlorid wirkt nur bei Temperaturen über 100° ein. Im Rohr in Benzollösung auf 120° erhitzt, entsteht jedoch nicht, wie zu erwarten wäre, das Anilid (V.), sondern dieses geht unter Verlust des Anilinrestes in das Di-sulfurylindoxyl-keton (VI.) über.



Sicher verseift die abgespaltene Salzsäure das Anilid sofort, bevor sämtliches Chlorid in Reaktion tritt, denn bei Anwendung molekularer Mengen der Komponenten wurde immer die Hälfte des Chlorids unverändert zurückerhalten, was für besondere Labilität des Anilids spricht.

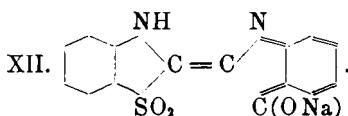
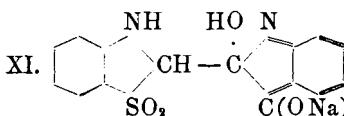
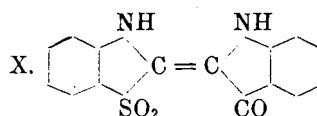
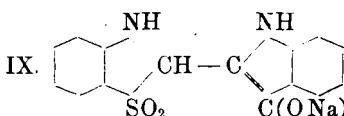
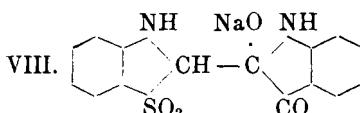
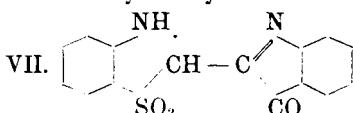
Das Anilid lässt sich auch nicht durch Verköchen des Esters (III.) mit Anilin herstellen. Auch hierbei zerfällt es, und zwar in Diphenyl-harnstoff und Sulfurylindoxyl. Selbst bei Anwendung nur eines Mols Anilin als Chlorhydrat erfolgt auch dann glatte Loslösung des Carboxyls.

In den Ketonen I, II und VI hat die Methingruppe eine mittelständige Stellung zwischen den Gruppen CO und SO₂. Diese Anordnung befähigt zur Tautomerie SO₂—C = C(OH). In dieser *aci*-Form sind diese Ketone in Lauge löslich, werden aber schon durch Kohlensäure wieder gefällt, ein zwingender Beweis für tatsächliche *C*-Derivate. Bei dem Sulfurylindoxylsäure-ester ist dagegen diese Desmotropie ausgeschlossen; ihm fehlt daher die Alkalilöslichkeit.

Aber auch die andre mögliche *aci*-Form $\text{NaO} \cdot \text{OS} \geqslant \text{C} \cdot \text{COOR}$, wie sie Camps¹⁾ am Trimethylentrисulfon beobachtet hat, ist dann ausgeschlossen, und das Gleiche wird man aus diesem Grunde auch bei dem folgenden Isatinderivat anzunehmen haben.

¹⁾ B. 25, 236 [1892]; vergl. auch Peters, B. 38, 2566 [1905].

Isatinchlorid wirkt auf Sulfurylindoxyl momentan ein. Bringt man die warmen benzolischen Lösungen zusammen, so scheidet sich sofort eine braune krystallinische Fällung aus, die aber, entgegen den oben beschriebenen Fällen, nicht das Ammoniumsalz darstellt, sondern das Kondensationsprodukt selbst ist. Die Salzsäure-Abspaltung vollzieht sich hier ohne Hilfe von Soda, ja ein Zusatz von Soda ist sogar schädlich, denn beim Durchschütteln der warmen benzolischen Lösung mit Sodalösung wird das Kondensationsprodukt zum Teil wieder in seine Komponenten, Sulfurylindoxyl und Isatin, gespalten. Die Haftfestigkeit am Methinkohlenstoff ist hier noch geringer als beim Sulfurylindoxylsäureester.



Das Isato-sulfurylindoxyl (VII.) ist in Wasser kaum löslich, in Alkohol und in Essigsäure löst es sich mit gelbbrauner Farbe. Zur Krystallisation war die Substanz aus diesen Lösungsmitteln nicht zu bringen. Natronlauge löst mit tiefblauer, in Ton und Farbstärke dem Indigo äußerst ähnlicher Farbe. Das Salz (VIII.) ist besonders in Gegenwart von überschüssigem Alkali wenig beständig. Konzentrierte Lauge zerstört es sehr bald unter Abscheidung schwarzer Massen; verdünnte Lösungen werden zuerst violett, nach einigen Stunden verschwindet die Farbe vollständig.

Der Farbstoff entsteht durch Anlagerung von Natriumhydroxyd an die Doppelbindung C=N, deren Anlagerungsfähigkeit vom Dehydroindigo¹⁾ her, wo dieselbe Bindung in cyclischer Anordnung zweimal vorkommt und außer Bisulfit und Essigsäure sogar Alkohol und Phenol anzulagern vermag, bekannt ist.

Das ist für die Formulierung des Farbstoffes insofern von Bedeutung, als daraus seine Konstitution VIII sich direkt ergibt. Der Farbstoff ist verküpbar. Die Hydrosulfitküpe ist farblos (Leukoverbindung [IX.]), an der Luft regeneriert sich der Farbstoff. Gegen Säuren

¹⁾ Kalb, B. 42, 3642 [1909].

ist er sehr empfindlich. Kohlensäure fällt aus der blauen Lösung einen anfangs braunen, nach einiger Zeit gelbstichig rot werdenden Niederschlag. Dieser Farbenumschlag verrät die Wasserabspaltung zwischen den mittelständigen Kohlenstoffatomen und die Herstellung der doppelten Bindung. Das rote Endprodukt ist daher nichts andres als der aus dem Isatosulfurylindoxyl (VII.) durch Alkali umgelagerte isomere Sulfurylindoxyl- α -indol-indigo (X.).

Das Indigoid X unterscheidet sich von dem Isatinderivat VII durch das verschiedene Verhalten gegen konzentrierte Natronlauge. Während letzteres sich mit tiefblauer Farbe sofort löst, bleibt ersteres vollkommen unverändert, erst beim Verdünnen mit Wasser tritt die blaue bzw. violette Färbung auf. An den Heteroatomen C:N erfolgt also die Anlagerung von Alkali weit leichter als an der Doppelbindung C:C. In beiden Fällen entstehen dieselben Salze, sie werden beide in Sulfurylindoxyl und Isatin bzw. Isatinsäure gespalten. Ein Zerfall in Aldehyd und Anthranilsäure, wie er bei anderen Indigoiden¹⁾ stattfindet, konnte nicht wahrgenommen werden.

Bezüglich der Konstitution des blauen Farbstoffes VIII könnten, trotz der durch die Synthese gegebenen Gewißheit, dennoch Einwände erhoben werden. Es könnte nämlich die anscheinend berechtigte Ansicht vertreten werden, daß die Anlagerung des Alkalis an der Doppelbindung C:N derart erfolgt, daß das Hydroxyl an das Kohlenstoffatom, das Natrium aber an den elektronegativen Stickstoff tritt. Das würde eine Wanderung des Natriums an das Carbonyl zur Folge haben, es würde also eine Umlagerung des Salzes VIII im Sinne der Formeln XI und XII stattfinden. Die Formel XII hat nun auf den ersten Blick etwas Bestechendes, denn sie erklärt vortrefflich die tiefe Farbe durch die chinoide Bindung, und auch die Rückumlagerung durch Säuren in das Indogenid X wäre ganz selbstverständlich. Nur entsteht aber, wie oben erwähnt, aus diesem Indigoid durch Alkali wieder der blaue Farbstoff. Das Indigoid X kann aber Alkali nur aufnehmen entweder wie der Indigo, $\text{NH} \begin{matrix} > \\ \text{CO} \end{matrix} \text{C(OH).C} \begin{matrix} < \\ \text{C(ONa)} \end{matrix} \text{NH}$, dann müßte das Salz farblos sein, oder wie die Indigoide von Friedländer (l. c.), nämlich an der doppelten Kohlenstoffbindung, und dann kann nur Salz VIII entstehen. Bei dieser Addition ist aber eine Umlagerung so gut wie ausgeschlossen. Danach kommt für den blauen Farbstoff nur Formel VIII in Betracht.

Wie die indigoartige tiefe Farbe bei der hier fehlenden, für den Indigo als Chromophor geltenden Gruppe CO.C:C.CO zu erklären ist, darüber wird in einer späteren Abhandlung die Rede sein.

¹⁾ Friedländer, M. 29, 382 [1908]; 30, 284 [1909]; 31, 62 [1910].

Experimentelles.

Sulfurylindoxyl-phenyl-keton (Formel I).

8.5 g fein zerriebenes Sulfurylindoxyl (1 Mol) wurden unter gelindem Erwärmen in einer Stöpselflasche mit ungefähr 100 g Wasser und 8 g Benzoylchlorid ($1\frac{1}{2}$ Mol) geschüttelt und nach und nach bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit verdünnter Natronlauge versetzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten abfiltriert und aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert. Ausbeute 12.5 g gleich 91 % der Theorie.

0.1713 g Sbst.: 7.4 ccm N (19° , 760 mm).

$C_{14}H_{11}O_3NS$ (273). Ber. N 5.13. Gef. N 5.09.

Schöne, derbe Prismen vom Schmp. $124-125^{\circ}$. Leicht löslich in Essigsäure, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, wenig löslich in Ligroin. Von verdünnter Natronlauge wird der Körper leicht aufgenommen, von Kohlensäure wieder gefällt. Salpetrige Säure wirkt nicht ein.

Sulfurylindoxyl-methyl-keton (Formel II).

8.5 g Sulfurylindoxyl (1 Mol) wurden mit 6—7 g Acetylchlorid (ca. $1\frac{1}{2}$ Mol) in 30 g Benzol am Rückfluß kurze Zeit erwärmt, dann mit Sodalösung durchgeschüttelt und das Benzol verdunstet. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit verdünnter Natronlauge behandelt und das Filtrat mit Salzsäure gefällt und aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert.

0.1316 g Sbst.: 7.6 ccm N (20° , 758 mm).

$C_9H_9O_3NS$ (211). Ber. N 6.63. Gef. N 6.59.

Farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. $144-145^{\circ}$. Leicht löslich in Essigsäure, Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. Lauge löst ebenfalls, Kohlensäure fällt.

Sulfurylindoxylsäure-ester (Formel III).

20 g Sulfurylindoxyl (1 Mol) wurden mit 20 g Chlorameisensäure-ester (ca. $1\frac{1}{2}$ Mol) in 80 g Benzol eine halbe Stunde am Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Der Kolbeninhalt hatte sich in einen dicken Bei des Ammoniumsalzes verwandelt. Nun wurde mit der erforderlichen Menge Sodalösung versetzt und noch kurze Zeit erwärmt und öfters durchgeschüttelt. Die Mischung wurde in eine Schale gegossen. Über Nacht war das Benzol abgedunstet, und der Ester hatte sich in prächtig glänzenden Blättchen abgeschieden, die abfiltriert wurden. Ausbeute 24 g, gleich 85 % der Theorie. Zur Analyse wurde aus siedendem Alkohol umkristallisiert.

0.1926 g Sbst.: 10 ccm N (19° , 758 mm). — 0.2338 g Sbst.: 12 ccm N (21° , 755 mm).

$C_{10}H_{11}O_4NS$ (241). Ber. N 5.81. Gef. N 5.95, 5.80.

Die Substanz schmilzt bei 134—135°. Leicht löslich in Essigsäure, Aceton, Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin. In Natronlauge löst sich der Ester nicht. Beim Aufbewahren am Licht färbt sich der Ester hellrosa.

α-Methyl-sulfurylindoxyl (Formel IV).

7 g Sulfurylindoxyl und 6 g Jodmethyl wurden mit 20 g Methylalkohol 4 Stunden im Rohr auf 120° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war schwacher Druck. Auf Wasserzusatz schied sich ein dunkles, dickes Öl ab, das nicht erstarren wollte. Nach Zusatz von Sodalösung wurde ausgeäthert und der Äther verduustet. Der ölige Rückstand wurde in wenig alkoholischer Salzsäure gelöst und in den Exsiccator gebracht. Nach einigen Tagen hatte sich das Chlorhydrat als harte, krystallinische Masse abgeschieden. In Wasser gelöst, fiel die Base zum Teil als weißer voluminöser Niederschlag aus, der auf Sodazusatz vollständig wurde. Gewaschen und getrocknet betrug die Ausbeute 5 g. Zur Analyse wurde aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0.1524 g Sbst.: 9.7 ccm N (18°, 765 mm).

$C_8H_9O_2NS$ (183). Ber. N 7.65. Gef. N 7.40.

Farblose Nadeln vom Schmp. 102°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Äther, Chloroform und Aceton, löslich auch in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin.

Di-sulfurylindoxyl-keton (Formel VI).

6 g Sulfurylindoxyl (1 Mol) und 6.6 g Äthylphenylharnstoffchlorid (1 Mol) wurden mit 20 g Benzol im Rohr einige Stunden auf 120—130° erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs bestand schwacher Druck. Der Rohrinhalt bestand aus einer prächtigen Krystallisation farbloser derber Nadeln. Diese wurden vom Benzol getrennt und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 6 g. Zur Analyse wurde aus siedendem Eisessig umkrystallisiert.

0.1510 g Sbst.: 10.4 ccm N (19°, 763 mm). — 0.1298 g Sbst.: 0.1624 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{12}O_5N_2S_2$ (364). Ber. N 7.70, S 17.58.

Gef. » 7.94, * 17.18.

Die Substanz schmilzt bei 247° und ist in allen organischen Lösungsmitteln, außer in Pyridin und Eisessig, worin sie sich selbst in der Siedehitze schwer löst, unlöslich. In wäßriger Natronlauge ist sie unlöslich, auch in der Hitze. Löst man aber zuerst in Pyridin, fügt dann Wasser hinzu bis zur beginnenden Ausscheidung und versetzt dann mit Natronlauge und erwärmt, so findet leicht Lösung statt. Verdünnte Säuren fällen die Substanz unverändert aus.

Isatosulfuryl-indoxyl (Formel VII).**Sulfurylindoxyl- α -indol-indigo (Formel X).**

7.3 g Isatin wurden in 100 g Benzol mit 10.7 g Phosphorpentachlorid kurze Zeit erwärmt, bis alles gelöst war. Die warme Lösung wurde in eine solche von 8.5 g Sulfurylindoxyl in 50 g Benzol gegossen. Sofort schied sich eine braune Fällung aus, die sich bei mehrstündigem Stehen noch vermehrte. Dieselbe wurde abfiltriert, zuerst mit Benzol und dann mit Ligroin gewaschen. Ausbeute 15 g. Der Körper wurde darauf in einer Reibschale mit zehnprozentiger Natronlauge verrieben, wobei fast alles in Lösung ging, und die blaue Lösung filtriert. Beim Sättigen des Filtrats mit Kohlensäure entstand eine braune Fällung, die nach einiger Zeit gelblichrot wurde und sich als ziegelroter Niederschlag absetzte. Sie wurde abfiltriert, gewaschen und auf Ton getrocknet. In diesem Zustande wurde die Substanz analysiert. Im Verbrennungsrohr sublimiert der Körper als rotbrauner Beschlag und verbrennt äußerst schwer.

0.1526 g Sbst.: 0.3364 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.1610 g Sbst.: 13.1 ccm N (18°, 762 mm).

C₁₅H₁₀O₃N₃S (298). Ber. C 60.40, H 3.35, N 9.36.

Gef. » 60.01, » 3.78, » 9.35.

Die Substanz schmilzt bei 171—172°, ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton und Pyridin, wenig löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. Auch von Wasser wird die Substanz mit gelbroter Farbe aufgenommen, die auf Zusatz von Natronlauge in violett umschlägt. In wenig Alkohol gelöst und mit konzentrierter Lauge versetzt, wird die Lösung tief dunkelblau. Beim Erwärmen mit Natronlauge oder Sodalösung tritt Spaltung in Sulfurylindoxyl und Isatinsäure ein.

149. Gerhard Grüttner und Erich Krause: Einfache Bleitetraalkyle und ihre Halogen-Substitutionsprodukte.

II. Mitteilung über organische Bleiverbindungen.

[Aus dem Anorganischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.]
· (Eingegangen am 30. Mai 1916.)

Als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen über gemischte Bleialkyle¹⁾ brauchten wir sehr erhebliche Mengen von einfachen Bleitetraalkylen und Alkylbleihalogeniden. Erstere sind bisher²⁾ durch

¹⁾ B. 49, 1125 [1916]. — Ein Teil der Kosten dieser beiden Untersuchungen wurde aus den mir von der Leo-Gans-Stiftung gütigst zur Verfügung gestellten Mitteln bestritten. Ich spreche an dieser Stelle für die Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus.

Grüttner.

²⁾ Beilstein, III. Aufl., Bd. I, 1530.