

**195. M. Claasz: Der Sulfurylindigo und das Sulfurylisatin.
(V. Abhandlung über heterocyclische Sulfone.)**

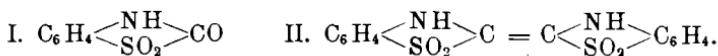
[Mitteilung aus dem Org.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 24. Juli 1916.)

Von seinen Isologen, dem Indoxyl, dem Oxy-thionaphthen und dem Cumaranon unterscheidet sich das Sulfurylindoxyl¹⁾ durch seine wesentlich abgeschwächte, aber immerhin noch deutlich wahrnehmbare Reaktivität der Methylenwasserstoffe.

Auf die zwischen den angeführten Verbindungen gegen bestimmte Agenzien bestehenden graduellen Unterschiede ist schon l. c. hingewiesen; dort ist auch das auffallende Verhalten gegen salpetrige Säure erwähnt. Salpetrige Säure gibt nämlich mit Sulfurylindoxyl kein Oxim. Als einziges, greifbares Reaktionsprodukt entstand ein Dinitril und dieses auch nur in einer Ausbeute von höchstens 20%. Der Rest bleibt in Lösung, die eine gelbe bis gelbbraune Färbung annimmt. Aus der Wasserlöslichkeit des in Lösung verbleibenden Restes wurde auf oxydative Aufspaltung des Ringes, etwa zu einer Sulfonsäure, geschlossen, wenn auch das Auftreten der Färbung andere Vorgänge vermuten ließ.

Der Verlauf der Reaktion ist nun weiter verfolgt worden, und es hat sich dabei gezeigt, daß die salpetrige Säure tatsächlich lediglich oxydierend wirkt, wenn es auch dabei zur Öffnung des Ringes nicht kommt. Die Oxydation erstreckt sich nur auf die Methylenwasserstoffe, die entweder und zwar über die Oximstufe durch Sauerstoff ersetzt oder, unter Verknüpfung zweier Moleküle fortoxydiert werden. Die Produkte der Einwirkung von salpetriger Säure auf Sulfurylindoxyl sind also Sulfurylisatin (I) und Sulfurylindigo (II).



Die Reaktion verläuft nicht immer in ein und derselben Richtung. Je nachdem man die Bedingungen, unter denen die Einwirkung erfolgt, variiert, entstehen mono- oder dimolekulare Produkte, oft beide nebeneinander.

Leitet man salpetrige Säure in eine gekühlte Lösung von Sulfurylindoxyl in verdünnter Essigsäure, so gesteht die Lösung bald zu einem Brei feiner gelber Nadeln des Dinitrils (l. c.), $(\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{NH} \\ \swarrow \\ \text{SO}_2 \\ \searrow \end{array}\text{C})_3\text{N}_2$. Erwärmt man unter weiterem Einleiten von salpetriger Säure, so geht das Dinitril unter Gasentwicklung in

¹⁾ M. Claasz, B. 49, 614 [1916].

Lösung, wobei die Farbe der Lösung sich vertieft. Nach dem Erkalten scheidet sich nichts mehr aus. Wird die Lösung dann in die drei- bis fünffache Menge Wasser gegossen, so entsteht eine gelbe, flockige Fällung, die nach einiger Zeit als harter, körniger, brauner Niederschlag sich absetzt. Dieser Niederschlag ist ein Gemisch von Sulfurylisatin und Sulfurylindigo. Der größte Teil des Isatins bleibt aber in Lösung, was die intensiv gelbe Farbe der Lösung anzeigt. Zur Trennung der beiden Produkte wird der abfiltrierte Niederschlag mit verdünntem Ammoniak behandelt; das Isatin geht mit dunkelbrauner Farbe in Lösung, der Indigo bleibt ungelöst zurück.

Die Isatinbildung kann dagegen ganz unterdrückt werden, wenn man in wasserfreien Lösungsmitteln, z. B. in Benzol, arbeitet. Leitet man salpetrige Säure in eine gelind erwärmte Lösung von Sulfurylindoxyl in Benzol, so scheidet sich alsbald eine braune harzartige Masse ab, die vom Benzol befreit, zerrieben und mit Ammoniak behandelt, reiner Indigo ist. Die Ausbeute beträgt annähernd 60%.

Während sich also der Indigo auf diese Weise durch Oxydation mit salpetriger Säure gut herstellen lässt, empfiehlt es sich zur Darstellung des Isatins an Stelle der salpetrigen Säure Salpetersäure als Oxydationsmittel zu verwenden. Die Ausbeute ist nach dieser Methode weit besser.

Man verfährt zunächst genau so, wie es für die Darstellung des Nitro-sulfurylindoxyls¹⁾ angegeben ist. Das rostfarbene Nitroprodukt wird dann aber sogleich nach der Isolierung noch feucht in fünfprozentige heiße Natronlauge gebracht. Unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt sich die Nitroverbindung, das entstandene Isatin geht mit tief dunkelbrauner Farbe in Lösung. Nach dem Filtrieren wird das Isatin durch Säuren gefällt.

Das Sulfurylisatin ist ein braunes Pulver. Ebenso wie das Isatin löst es sich in Ammoniak, Soda und Lauge, doch ist die Farbe rein-gelb bzw. in konzentrierten Lösungen braun, wogegen das Isatin selbst einen mehr gelbroten Farbton aufweist. Es löst sich leicht in Alkohol und in Essigsäure. Auch von Wasser wird es in merklichen Mengen aufgenommen. Der Schmelzpunkt ist unscharf. Es schmilzt nach vorhergehendem Erweichen zwischen 150—155°, doch ist bei der tiefen Färbung die Schmelztemperatur nicht genau festzustellen.

Zur Analyse wurde mit Ammoniak umgelöst und bei 105° getrocknet.

0.1508 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 763 mm).

$C_7H_5O_3NS$ (183). Ber. N 7.65. Gef. N 7.42.

¹⁾ B. 49, 620 [1916].

Zur Darstellung des Sulfurylindigos kann von anderen Oxydationsmitteln außer salpetriger Säure noch Chromsäure mit gutem Erfolg benutzt werden. Auch Chromsäure in Eisessig oxydiert Sulfurylindoxyd ziemlich glatt zu Sulfurylindigo. Dagegen spaltet Permanganat, auch wenn man in Aceton oder Eisessig arbeitet, hauptsächlich zu Sulfonsäure auf oder verbrennt vollständig. Wasserstoffperoxyd ist ohne jede Einwirkung.

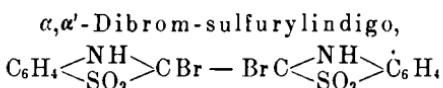
Mit Chromsäure arbeitet man am besten in folgender Weise.

8.5 g Sulfurylindoxyd, in 20 ccm Eisessig gelöst, werden in der Siedehitze am Rückflußkühler tropfenweise mit einer Lösung von 3.4 g Chromsäure in 40—50 ccm Eisessig versetzt. Die grünbraune Lösung wird dann in 300—400 ccm Wasser gegossen und einige Tage beiseite gestellt. Der Farnton ist dann in rein grün übergegangen, und der Indigo hat sich als mikrokristallinisches braunes Pulver abgeschieden. Abfiltriert und mit Wasser gewaschen, ist er sofort rein. In diesem Zustande wurde er analysiert. Im Rohr verbrennt der Indigo, selbst im Sauerstoffstrom, äußerst schwer.

0.1540 g Sbst.: 0.2820 g CO₂, 0.0495 g H₂O. — 0.1178 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 750 mm).

C₁₄H₁₀O₄N₂S₂ (334). Ber. C 50.30, H 3.00, N 8.38.
Gef. » 49.94, » 3.56, » 8.44.

Der Sulfurylindigo löst sich in Alkohol und in Essigsäure leicht; in Wasser ist er unlöslich, auch von Alkalien wird er nicht aufgenommen, in der Hitze tritt jedoch Zersetzung ein. Er schmilzt zwischen 106 und 110° unter geringer Zersetzung. Zur Faser hat er keine Beziehung, er färbt weder die animalische noch die vegetabilische Faser. Hydrosulfit ist ohne Einwirkung.



Oxydiert man 2 Brom-sulfurylindoxyd in eben derselben Weise mit Chromsäure, so erhält man in noch besserer Ausbeute den Dibrom-sulfurylindigo.

25 g 2-Brom-sulfurylindoxyd werden in 50 ccm Eisessig gelöst und in einem Kölbchen am Rückflußkühler in der Siedehitze tropfenweise mit einer Lösung von 6.6—7.0 g Chromsäure in 80 g Eisessig versetzt. Der Eisessig wird dann zu drei Vierteln abdestilliert und der Rest in 500 g Wasser gegossen. Es fällt ein flockiger, ockerfarbener Niederschlag aus, der sich bei einem Stehen noch vermehrt. Die anfangs gelbe Lösung ist dann grün geworden. Der Niederschlag

wird abfiltriert, mit verdünnter Natronlauge digeriert, wieder abfiltriert und gut ausgewaschen. Leicht bewegliches, feines, ockerfarbenes Pulver. Die Substanz erweicht beim Erhitzen bei 120° und schmilzt bei 142—143° zu einer roten Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 18 g.

0.2278 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{14}H_{10}O_4N_2S_2Br_2$ (494). Ber. N 5.66. Gef. N 6.10.

Hiermit und im Zusammenhang mit den Arbeiten über den Thionylindigo¹⁾ ist eine Reihe von Untersuchungen, deren Ziel und Zweck die Ermittlung des Einflusses der Carbonylgruppe auf die physikalischen Eigenschaften des Indigos war, zum Abschluß gelangt.

Ob dieses Ziel auch Remsen²⁾, der über vergebliche Herstellungsversuche des Sulfurylindigos nach dem Vorbilde der Indigoschmelze aus Phenylglycin-*o*-sulfonsäure, $C_6H_4(NH.CH_2.COOH).SO_3H$, vor etwa 10 Jahren berichtete, vorgeschwobt hat, ist unbekannt, wenigstens ist aus der betreffenden Publikation nichts Derartiges zu ernehmen.

Es hat sich nämlich seit der durch die grundlegenden Arbeiten A. v. Baeyers erfolgten Konstitutionsermittlung des Indigos die Auffassung der farbstoffgebenden Funktion der sog. konjugierten Gruppe CO:C:CO trotz der damit für den Indigo unter allen anderen Farbstofftypen geschaffenen Sonderstellung, allgemeine Geltung verschafft. Diese Auffassung steht aber mit den die Farbstoffnatur eines Körpers bedingenden Erfahrungen nicht im Einklang, und es sollte daher unter der Annahme, der Indigo sei ein inneres, betain-ähnliches Ammoniumsalz, versucht werden, die salzbildenden Carbonylgruppen durch andere, nicht chromogene Gruppen, wie SO und SO₂, zu ersetzen. Die aus diesen Untersuchungen zu ziehenden Schlüsse sollen in einer nachfolgenden Abhandlung eingehend geschildert werden.

¹⁾ M. Claasz, B. 45, 1032 [1912].

²⁾ Remsen und Bradshaw, Am. 35, 340 [1906].