

näher charakterisiert. Wir erhielten dabei etwa $2\frac{1}{2}$ -mal soviel *p*-Chlor-toluol als *o*-Chlor-toluol, womit die Angaben von Cohen, Dawson Crosland bestätigt sind, während Mühlhofer mehr *o*-Chlor-toluol als *p*-Chlor-toluol fand.

Basel, Anorg. Abteilung der Chemischen Anstalt. Sept. 1916.

260. F. Ullmann und Otto von Glenck†:
Untersuchungen in der Thioxanthon- und Benzophenonsulfon-Reihe.

[Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. September 1916.)

Vor einiger Zeit haben F. Ullmann und M. Sone¹⁾ gelegentlich der Darstellung des 2.3.4-Trioxo-thioxanthon gezeigt, daß durch Einführung von Hydroxylgruppen in das Thioxanthon-Molekül Farbstoffe entstehen, die Beizencharakter besitzen. Es erschien uns nun wünschenswert, Verbindungen herzustellen, welche auxochrome Gruppen in der *ortho*-Stellung zur chromophoren CO-Gruppe enthalten, um diese Produkte mit den ähnlich konstituierten Anthrachinon- bzw. Benzophenonsulfon-Derivaten zu vergleichen.

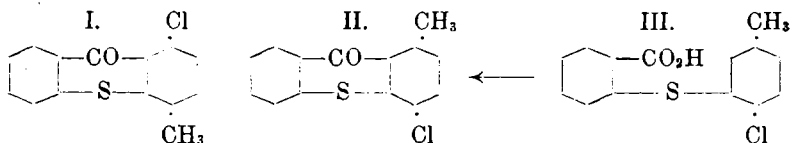
Als geeignetes Ausgangsmaterial zum Aufbau derartigen Verbindungen waren voraussichtlich 1-Chlor-thioxanthane am besten geeignet. Für die Gewinnung dieser 1-Chlor-thioxanthane kamen die von C. Graebe und O. Schulthess²⁾, Irma Goldberg³⁾, F. Ullmann und Lehner⁴⁾, sowie von F. Mayer⁵⁾ angegebenen Thioxanthon- bzw. Benzophenonsulfon-Verfahren wegen der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmateriales nicht in Frage. Sehr brauchbar dagegen schien die von G. E. Davis und S. Smiles⁶⁾ angegebene schöne Methode. Diese beruht auf der Beobachtung, daß Thio-salicylsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Halogenderivaten, Phenolen usw. in außerordentlich glatter Weise unter Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure zu den entsprechenden Thioxanthonen kondensiert werden kann.

Wurden bei dieser Reaktion *p*-Chlor-toluol und Thio-salicylsäure als Komponenten gewählt, so war die Entstehung von Chlor-methyl-thioxanthon zu erwarten. Die Theorie sah jedoch die Bildung von zwei isomeren Verbindungen voraus, nämlich 1-Chlor-

¹⁾ B. 44, 2146 [1911]. ²⁾ A. 263, 1 [1891]. ³⁾ B. 37, 4526 [1904].

⁴⁾ B. 38, 729 [1905]. ⁵⁾ B. 43, 584 [1910]. ⁶⁾ Soc. 97, 1290.

4-methyl-thioxanthon (I.) und 4-Chlor-1-methyl-thioxanthon (II.), von denen nur die 1.4-Verbindung für unsere Versuche brauch-



bar war, da sie das Halogen in *ortho*-Stellung zur CO-Gruppe besaß. Die Umsetzung von Thio-salicylsäure mit *p*-Chlor-toluol verlief, nachdem die richtigen Versuchsbedingungen aufgefunden waren, sehr gut, und das Reaktionsprodukt krystallisierte aus den verschiedensten Lösungsmitteln in schönen, großen, allem Anschein nach einheitlichen Nadeln, die trotz sorgfältig durchgeführter fraktionierter Krystallisation, sich nicht in verschiedene Anteile trennen ließen.

Als aber mit diesem Chlor-methyl-thioxanthon Kondensationsreaktionen ausgeführt wurden, insbesondere mit Anthranilsäure und Thio-salicylsäure (vergl. Formel IV und VI), da zeigte sich, daß das scharf schmelzende Rohprodukt sich nur zu ca. 60 % umgesetzt und in wäßrigen Alkalien leicht lösliche Carbonsäuren geliefert hatte, während der in Alkali unlösliche Rückstand weder mit Thio-salicylsäure, noch mit Anthranilsäure weiter in Reaktion zu bringen war.

Das rohe Chlor-methyl-thioxanthon bestand also aus einem Gemisch, das zum größeren Teil (60 %) aus 1-Chlor-4-methyl-thioxanthon (I.), zum kleineren (40 %) aus dem isomeren 1-Methyl-4-chlor-thioxanthon (II.) sich zusammensetzte.

Nachdem die vorliegende Arbeit so gut wie abgeschlossen war, wurde die Beobachtung gemacht, daß bei der fraktionierten Destillation des Rohproduktes im Vakuum bei ca. 4 mm, das 1-Chlorderivat sich im Rückstand anreicherte. Dieser Rückstand ließ sich mit einer Ausbeute von 76 % der Theorie mit Thio-salicylsäure umsetzen.

Schließlich wurde, um alle Zweifel zu beseitigen, das 1-Methyl-4-chlor-thioxanthon noch mühsam synthetisch aufgebaut¹⁾. Es hat sich gezeigt, daß durch Kochen von Thio-salicylsäure, Jodbenzol und Pottasche in amylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kupfersalzen als Katalysator quantitativ Phenyl-thio-salicylsäure²⁾ entsteht. Wie weitere Versuche ergaben, reagiert Chlor-

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. Dr. Bernhard.

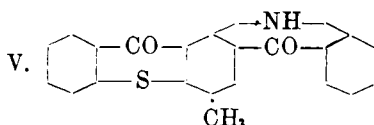
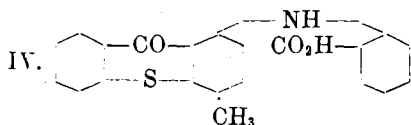
²⁾ F. Mayer (B. 42, 3064 [1909]) hat *m*-Jod-nitrobenzol mit Thio-salicylsäureester, Kupfer und Natriummethylat-Lösung durch Erhitzen unter Druck kondensiert und den entstehenden Methylester der Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure mit Alkali verseift. Für die Gewinnung von Diphenylsulfid-*o*-carbonsäuren dürfte wohl obiges Verfahren das zweckmäßigere sein.

benzol nicht unter diesen Bedingungen, und es gelang, aus dem 4-Chlor-3-jod-toluol-(1) die 2-Chlor-5-methyl-diphenyl-sulfid-2'-carbonsäure (III.) herzustellen, die mit Schwefelsäure 1-Methyl-4-chlor-thioxanthon (II.) ergab.

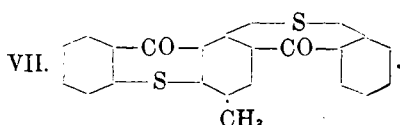
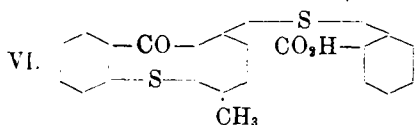
Für die nachfolgend beschriebenen Kondensationen und Umsetzungen diente stets das ungereinigte, aus den beiden Chlor-methyl-thioxanthonen bestehende Rohprodukt.

Es wurde mit diesem Rohprodukt zuerst die Einwirkung auf Anilin und Toluidin untersucht, wobei die orangegelb gefärbten Arylidoderivate erhalten wurden. Die Darstellung des gelb gefärbten 1-Amino-4-methyl-thioxanthon erfolgte wie in der Anthrachinon-Reihe¹⁾ über das Toluolsulfamino-Derivat. Der Ersatz der CO-Gruppe im Anthrachinon durch die S-Gruppe im Thioxanthon hat also eine starke Verschiebung der Farbe der Aminoderivate nach Gelb zur Folge.

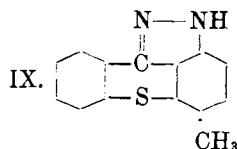
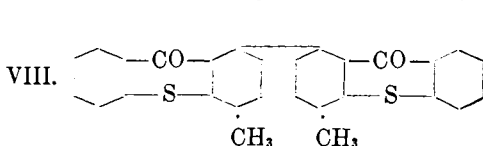
Recht gut gelingt die Umsetzung des Chlor-methyl-thioxanthon mit Anthranilsäure, wobei die 4-Methyl-thioxanthonyl-1-anthranilsäure (IV.) erhalten wurde, welche durch Abspaltung von Wasser in das gelbe Acridon (V.) übergeht.



Analog entstand unter Verwendung von Thio-salicylsäure die 4-Methyl-thioxanthonyl-1-thiosalicylsäure (VI.), die das schön gelbe Methyl-di-thioxanthon liefert (VII.).



Durch Verschmelzen der α -Chlorverbindung mit Kupfer entsteht ein Di-thioxanthonyl-Derivat (VIII.).



Wenn durch alle diese Reaktionen wohl schon der Beweis erbracht wurde, daß in dem reaktionsfähigen Chlor-methyl-thioxanthon

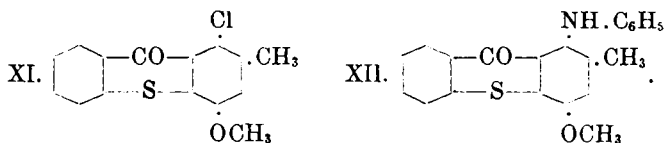
¹⁾ F. Ullmann und O. Fodor, A. 380, 317 [1911].

das Chloratom in α -Stellung zur CO-Gruppe steht, so konnte durch Einwirkung von Hydrazin-Hydrat auf das rohe Chlor-methyl-thioxanthon der exakte Konstitutionsbeweis geliefert werden. Es bildet sich nämlich hierbei das innere Anhydrid des Hydrazin-Derivates (IX.), dessen Entstehen nur möglich ist mit Chlor in *ortho*-Stellung zu Kohlenoxyd, während unter den gleichen Bedingungen das isomere 1-Methyl-4-chlor-thioxanthon absolut nicht in Reaktion zu bringen ist.

Das dem 1-Methyl-4-chlor-thioxanthon entsprechende 1-Methyl-4-amino-thioxanthon (X.) wurde erhalten durch Kondensation von *p*-Toluolsulfo-*p*-toluid mit Thio-salicylsäure bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure, wobei gleichzeitig das zuerst gebildete Toluolsulfamino-methyl-thioxanthon verseift wird.

In einem weiteren Teil der Arbeit wurden Produkte hergestellt, die eine Hydroxyl- resp. Methoxy-Gruppe in *p*-Stellung zum Amin-Stickstoff enthalten. Das Ausgangsmaterial hierfür bildete das 6-Chlor-1-methyl-3-methoxy-benzol, das mit Thio-salicylsäure ein Chlor-methyl-methoxy-thioxanthon lieferte. Infolge der stark orientierenden Wirkung der Methoxy- und der Methyl-Gruppe war hierbei die Bildung nur eines substituierten Thioxanthons zu erwarten.

In der Tat entstand ein Chlor-methyl-methoxy-thioxanthon, das sich mit Anilin z. B. in einer Reinausbeute von 85 % d. Th. umsetzt, also offenbar ausschließlich aus 1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon (XI.) bestand.



Das 1-Anilino-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon (XII.) ist bedeutend röter gefärbt als das entsprechende Derivat des Methyl-thioxanthons. Es färbt Wolle als Sulfosäure in orangefarbenen Tönen an.

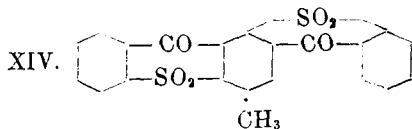
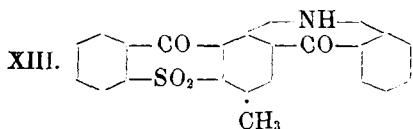
Im dritten Teil der Arbeit endlich wurden aus den Thioxanthon-Derivaten die entsprechenden Benzophenonsulfone gewonnen. Die Muttersubstanz, das Benzophenonsulfon selbst war von C. Graebe und O. Schulthess durch Oxydation des Thioxanthons mit Chromsäure in Eisessig-Lösung erhalten worden. Da sich ferner in dieser Arbeit¹⁾ die Angabe findet, daß durch Reduktion des Benzophenon-

¹⁾ A. 263, 1 [1891].

sulfons mit Zink und Natronlauge, auch mit alkoholischer Natronlauge, blaue Färbungen entstehen, so war eventuell die Möglichkeit vorhanden, daß unter Zuhilfenahme von Benzophenonsulfon Küpenfarbstoffe sich darstellen ließen.

Wir haben uns infolgedessen mit der Herstellung der Sulfonderivate der Thioxanthone etwas eingehender befaßt und gefunden, daß man an Stelle der Chromsäure zweckmäßiger Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel benutzt, und daß man ferner auch die Oxydation in konzentrierter schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von Kaliumpersulfat ausführen kann.

Aus dem rohen 1-Chlor-4-methyl-benzophenonsulfon wurde über das 1-Anthranilsäure-Derivat das entsprechende Acridon (XIII.) hergestellt, das schön rot gefärbt ist und Baumwolle nach der Küpenmethode nur in schwach gelben Tönen anfärbt.



Das aus Chlor-methyl-thioxanthon entstehende Methyl-di-thioxanthon lieferte bei der Oxydation das entsprechende fast farblose 4-Methyl-di-benzophenonsulfon (XIV.), das sich zwar mit Hydrosulfit und Natronlauge leicht verküpen läßt, aber nicht färbt.

Experimenteller Teil.

1. Kondensation von Thio-salicylsäure mit *p*-Chlor-toluol.

1-Chlor-4-methyl-thioxanthon (Formel I).

Der Körper wurde, wie bereits in der Einleitung erwähnt, durch Kondensation von Thio-salicylsäure mit *p*-Chlor-toluol bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure erhalten, jedoch nicht frei von seinem Isomeren.

50 g Thio-salicylsäure wurden in ein, in einem Literkolben befindliches Gemisch von 250 ccm konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gew. 1.84) und 250 ccm Monohydrat eingetragen, 70 ccm *p*-Chlor-toluol zugegeben und auf der Maschine geschüttelt. Der Kolben wurde mit einem paraffinierten Korken verschlossen, durch den ein zur Capillare ausgezogenes Steigrohr führte. Der in den Kolben ragende Teil des letzteren wurde zu einer unten offenen, den Kolbenhals eben berührenden Kugel ausgeblasen, wodurch bei dem heftigen Schütteln ein Spritzen der Schwefelsäure an den Kork fast verhindert wurde. Die Mischung erwärmte sich anfangs gelinde, und es entwichen Ströme von schwefliger Säure. Nach 14-stündigem Schütteln

bei Zimmertemperatur wurde die tiefrotbraune Lösung allmählich unter häufigem Umschütteln auf 60° erwärmt (4 Stdn.), wobei schweflige Säure entwich. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in ca. 2 l Wasser gegossen, wobei das Reaktionsprodukt sich als hellbraune, zusammenbackende Masse ausschied. Das nicht in Reaktion getretene *p*-Chlor-toluol wurde durch Wasserdampf abgetrieben und zurückgewonnen, der Rückstand über Leinwandfilter scharf abgesaugt und durch dreimaliges Auskochen mit ammoniakhaltigem Wasser von den sauren Anteilen befreit. Es hinterblieben 66 g Chlor-methyl-thioxanthon vom Schmp. 146—147°, was einer Ausbeute von 78 % d. Th. entspricht. Das so erhaltene blaßgelbe Produkt wurde für die Analyse aus Alkohol und aus Eisessig wiederholt krystallisiert, und alle Fraktionen zeigten den gleichen Schmp. 148—148.5° (korr.).

0.2601 g Sbst.: 0.6129 g CO₂, 0.0809 g H₂O. — 0.3259 g Sbst.: 0.1803 g AgCl. — 0.1162 g Sbst.: 0.1083 g BaSO₄.

C₁₄H₉OClS (260.6). Ber. C 64.47, H 3.48, Cl 13.61, S 12.31.

Gef. » 64.27, » 3.48, » 13.68, » 12.80.

Das Rohprodukt enthält ebenso wie das durch Krystallisation gereinigte Produkt im Durchschnitt ca. 60 % 1-Chlor-4-methyl-thioxanthon und ca. 40 % 4-Chlor-1-methyl-thioxanthon, wie durch Behandeln mit Thio-salicylsäure (vergl. S. 2501) festgestellt werden konnte.

Alle Versuche, durch Krystallisation des rohen Chlor-methyl-thioxanthons eine Trennung der beiden Isomeren zu erreichen, waren ergebnislos. So wurden z. B. aus Pyridin 5 g Rohprodukt fraktioniert krystallisiert und die verschiedenen Fraktionen mit Thio-salicylsäure erschöpfend kondensiert. Es hinterblieben durchweg ca. 40 % unverändertes 4-Chlor-1-methyl-thioxanthon.

Etwas bessere Resultate wurden durch fraktionierte Destillation im Vakuum erzielt. 10 g rohes Chlor-methyl-thioxanthon wurden bei 5 mm Druck und einer Badtemperatur von 242° destilliert, wobei die Innentemperatur von 228° auf 232° stieg. Die so erhaltenen 8.7 g Destillat wurden abermals der Destillation bei vermindertem Druck unterworfen. Bei einer Außentemperatur von 240° und 4 mm Druck wurde diesmal die Fraktion von 221—223° genommen. Sie wog 4.9 g, gab beim einmaligen Umkrystallisieren aus Eisessig lange, farblose Nadeln vom Schmp. 148—148.5°, während 3.8 g zurückblieben.

2.6 g des bei 148° schmelzenden Destillates wurden nun 20 Stunden mit Thio-salicylsäure kondensiert, wobei sich 53.8 % umsetzten. Es hinterblieben 46.2 % 4-Chlor-1-methyl-thioxanthon, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 142° schmolzen.

Als 3 g des Kolbenrückstandes der obengenannten Vakuum-Destillation 20 Stunden mit Thio-salicylsäure erhitzt wurden, setzten sich 2.3 g, also 76 % um, während vom Rohprodukt sich nur 60 % umsetzten. Es hatte also eine Anreicherung des 1-Chlor-4-methyl-thioxanthons im Destillationsrückstande statt-

gefunden. Durch vielfache Krystallisation des hier verwandten Produktes aus Amylalkohol und Aceton wurden schließlich farblose Nadeln vom Schmp. $150-150.5^{\circ}$ (korr.) erhalten. Sie zeigen dieselbe Brechung und Doppelbrechung (rechtwinklige Auslöschung), wie das isomere 1-Methyl-4-chlor-thioxanthon vom Schmp. $142.5-143^{\circ}$ (korr.). Der Mischschmelzpunkt der beiden Isomeren liegt bei $148-148.5^{\circ}$.

Das 1-Chlor-4-methyl-thioxanthon ist schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in siedendem Alkohol, sehr leicht in heißem Eisessig, Benzol, Amylalkohol und Pyridin. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist orangegegelb mit grüner Fluorescenz.

Die sämtlichen Kondensationsreaktionen wurden mit dem rohen Gemisch durchgeführt.

1-Methyl-4-chlor-thioxanthon (Formel III).

Das bei erschöpfender Kondensation von rohem Chlor-methyl-thioxanthon mit Thio-salicylsäure erhaltene, in Ammoniak unlösliche Nebenprodukt vom Schmp. 142° ist sehr rein; es wurde aus Alkohol, Eisessig, Amylalkohol, Pyridin und Aceton umkrystallisiert und aus allen Lösungsmitteln in Nadeln vom Schmp. $142.5-143^{\circ}$ (korr.) erhalten.

Das umkrystallisierte Produkt wurde mit Anilin in der unten beschriebenen Weise in Reaktion gebracht. Aus der erkalteten Flüssigkeit schied es sich in farblosen Nadeln vom Schmp. 142° wieder aus. Es wurde mit Hydrazinhydrat im Einschlußrohr bei 180° fünf Stunden lang erhitzt. Das Produkt änderte nicht einmal seinen Schmelzpunkt.

0.1241 g Sbst.: 0.2921 g CO_2 , 0.0385 g H_2O . — I. 0.1774 g Sbst.: 0.0986 g AgCl. — II. 0.1700 g Sbst.: 0.0926 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{OClS}$ (260.6). Ber. C 64.47, H 3.48, Cl 13.61.

Gef. » 64.19, » 3.47, » I. 13.69, II. 13.47.

Löslichkeit und optische Eigenschaften sind identisch mit denen des 1-Chlor-4-methyl-thioxanthons.

Synthetische Herstellung aus 4-Chlor-3-jod-toluol-(1) und Thio-salicylsäure¹⁾.

Als Ausgangsmaterial für das Chlor-jod-toluol diente das von L. Gattermann und A. Kaiser²⁾ zuerst hergestellte 4-Chlor-3-amino-toluol-(1), das zweckmäßig aus dem entsprechenden Nitroderivat, wie folgt, hergestellt wird.

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. Dr. Bernhard.

²⁾ B. 18, 2601 [1885].

In einem Kolben wurden 28 g gemahlene Eisenspäne mit 8.5 ccm Eisessig und 56 ccm Wasser übergossen, kurze Zeit auf dem Wasserbade bis zur fast völligen Beendigung der Wasserstoffentwicklung erwärmt, 15 ccm Alkohol hinzugefügt, 22 g 4-Chlor-3-nitrotoluol-(1) portionsweise eingetragen und unter Rückfluß und häufigem Schütteln ca. 5 Stdn. weiter erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit war der Geruch des Nitrokörpers völlig verschwunden und die im Kühler sich kondensierenden Öltröpfchen nicht mehr gelb, sondern farblos. Das gebildete 4-Chlor-3-toluidin wurde nach Zusatz von etwas Alkali mit Dampf abgeblasen. Die Ausbeute betrug 16.7 g, das sind 92 % der Theorie. Schmp. 29°.

Für die Gewinnung des 4-Chlor-3-jod-toluols-(1) wurden 19 g 4-Chlor-3-toluidin in einem Gemisch von 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 10 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 9.3 g Natriumnitrit in 50 ccm Schwefelsäure bei 0° diazotiert, der Brei langsam auf Eis gegossen und die klare Diazoniumlösung in eine warme Lösung von 30 g Natriumjodid in 35 ccm Wasser eingegossen. Das ausgeschiedene Öl wurde mit Dampf abgeblasen und dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen (17.6 g). Es ist flüssig und siedet bei 249°.

Zur Herstellung der 2-Chlor-5-methyl-diphenylsulfid-2'-carbonsäure (Formel III) wurden 8.05 g 4-Chlor-3-jod-toluol, 4.9 g Thio-salicylsäure, 4.5 g Kaliumcarbonat, 0.2 g Kupferacetat mit 17 ccm Amylalkohol während 16 Stdn. rückfließend im Ölbad auf 155—160° (Badtemperatur) erhitzt; die flüchtigen Bestandteile wurden hierauf nach Zusatz von etwas Alkali mit Dampf abgeblasen und zu der filtrierten alkalischen Lösung Salzsäure hinzugefügt, wobei sich die Chlor-methyl-diphenylsulfid-carbonsäure als harzige, alsbald krystallinisch erstarrende Masse abschied (9.0 g, das sind 96 % der Theorie). Das Rohprodukt schmilzt bei 188°, krystallisiert aus Eisessig in perlmutterglänzenden farblosen Nadeln, die bei 193° (korr.) schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und sind bei gewöhnlicher Temperatur schwer in Alkohol und Eisessig löslich.

0.1527 g Subst.: 0.0777 g AgCl.

$C_{14}H_{11}SO_2Cl$ (278.6). Ber. Cl 12.75. Gef. Cl 12.59.

Übergießt man 2 g vorstehender, fein gepulverter Carbonsäure mit 15 ccm Schwefelsäure-monohydrat, so erwärmt sich die braungelbe Lösung schwach und fluoresciert grün. Nach 15 Minuten wurde das gebildete 1-Methyl-4-chlor-thioxanthon (Formel II) durch Eingießen in Eiswasser ausgefällt und nach dem Filtrieren mit verdünntem Ammoniak behandelt. Es hinterblieben 1.8 g Methyl-chlor-thioxanthon vom Schmp. 142°. Aus Eisessig-Alkohol krystallisiert es

in langen, seidenglänzenden, verfilzten, aus Benzol-Ligroin in schwach gelblichen, sternförmig angeordneten Nadeln. Sie schmelzen bei 142.5—143° und sind völlig identisch mit dem aus dem rohen Chlor-methyl-thioxanthon isolierten Produkt. (Mischschmp. 142.5—143°).

0.1525 g Sbst.: 0.0840 g AgCl.

$C_{14}H_9SOCl$ (260.6). Ber. Cl 13.61. Gef. Cl 13.63.

Beim Behandeln mit Thio-salicylsäure nach der auf S. 2501 angegebenen Methode trat nach 12-stündigem Erhitzen keinerlei Kondensation ein. Aus 1.500 g 4-Chlor-1-methyl-thioxanthon wurden 1.465 g unverändert zurückgewonnen.

Anhydrid des 4-Methyl-thioxanthonyl-1-hydrazins
(Formel IX).

3 g rohes Chlor-methyl-thioxanthon, 3 ccm Hydrazinhydrat, 15 ccm Alkohol wurden 5 Stdn. bei Gegenwart von einer Spur Kupferchlorür im Einschlußrohr auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten war im Rohr geringer Druck vorhanden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol behandelt, wobei 1.4 g vom Schmp. 225—235° (51 % der Theorie) zurückblieben. Bei der Wiederholung obigen Versuches konnte auffallenderweise nicht sofort das Hydrazid-anhydrid in der gleichen Reinheit erhalten werden, und man war gezwungen, das Rohprodukt über das salzsaure Salz zu reinigen. Das letztere wurde durch Einleiten von trockener Salzsäure in eine kalte benzolische Lösung des Rohprodukts hergestellt. Die mit Ammoniak in Freiheit gesetzte Base war nach einmaligem Umkrystallisieren aus Dichlorbenzol rein.

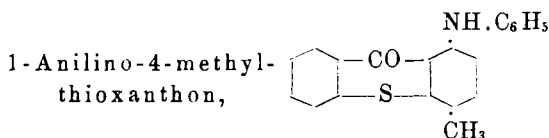
0.1332 g Sbst.: 0.3448 g CO_2 , 0.0474 g H_2O . — 0.1148 g Sbst.: 11.4 ccm N (21°, 769 mm).

$C_{14}H_{10}N_2S$ (238.2). Ber. C 70.53, H 4.23, N 11.75.

Gef. » 70.60, » 3.98, » 11.67.

Der Körper löst sich schwer in siedendem Alkohol, Aceton und Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin. Aus Dichlorbenzol krystallisiert er in farblosen Prismen, aus Alkohol in spießförmigen Nadeln vom Schmp. 251° (korr.). Beim Versetzen der farblosen, alkoholischen Lösung mit Salzsäure wird dieselbe gelb und zeigt stark grüne Fluoreszenz. Aus der Lösung krystallisiert das gelbe, salzsaure Salz in sternförmig angeordneten Nadeln aus. In Essigsäure löst sich das Hydrazid-anhydrid mit schwachgelber Farbe und schwach grüner Fluoreszenz, auf Zusatz von Ferriehloridlösung fällt ein dunkelviolettes gefärbtes Produkt aus, das sich in Nitrobenzol mit grüner, unbeständiger Farbe löst. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst das Hydra-

zinderivat gelb mit grüner Fluorescenz. Beim Erwärmen geht die Farbe in Olivgrün über.



Die Umsetzung des rohen Chlor-methyl-thioxanthon mit Anilin erfolgte unter Zuhilfenahme von Kupfer als Katalysator und Zusatz von Kaliumacetat als Salzsäure-bindendes Mittel. Da nur das im Rohprodukt enthaltene 1-Chlor-4-methyl-thioxanthon sich umsetzte, so mußte das Reaktionsprodukt zur völligen Reinigung wiederholt umgelöst werden, wodurch die Ausbeute stark herabgedrückt wurde. Als günstigste Bedingungen für den Reaktionsverlauf wurden die folgenden gefunden:

2 g Chlor-methyl-thioxanthon wurden in 10 g frisch destilliertem Anilin gelöst, eine Spur Kupferacetat und 0.8 g wasserfreies Kaliumacetat zugegeben und zum Sieden erhitzt. Die Reaktion trat rasch ein, was an der Rötung der Flüssigkeit zu erkennen war. Nach $1\frac{1}{4}$ Stdn. wurde die dunkelrotbraune Lösung mit 5 ccm Alkohol in der Hitze versetzt. Beim Erkalten krystallisierten 0.8 g stark glänzende, braune Nadelchen aus, die chlorfrei waren und bei $122-124^\circ$ schmolzen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Ligroin wurden hellorange gefärbte Nadeln vom Schmp. 127° (korr.) erhalten, die zur Analyse verwandt wurden. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 32 % der Theorie.

0.1630 g Subst.: 0.4520 g CO_2 , 0.0743 g H_2O . — 0.1567 g Subst.: 6.06 ccm N (21° , 764 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{ONS}$ (317.2). Ber. C 75.66, H 4.77, N 4.42.

Gef. » 75.63, » 5.10, » 4.51.

Das 1-Anilino-4-methyl-thioxanthon ist in warmem Äther und Aceton sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer und in Ligroin ziemlich schwer mit orangegelber Farbe löslich. Die chromgelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt schwachgrüne Fluorescenz. Beim Erhitzen wird dieselbe dunkelrot, und es tritt Sulfurierung ein (besser gelingt dies mit rauchender Schwefelsäure von ca. 7 % SO_3 -Gehalt). Die hellgelbe, wäßrige Lösung der Sulfosäure färbt Wolle in schwach gelben Tönen an.

1-*p*-Toluidino-4-methyl-thioxanthon.

Wie es sich zeigte, lieferte *p*-Toluidin bei der Kondensation mit Chlor-methyl-thioxanthon sofort ein reineres Produkt.

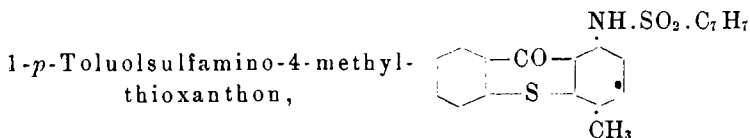
2 g Chlor-methyl-thioxanthon wurden mit 10 g *p*-Toluidin unter Zugabe von 0.9 g Kaliumacetat und einer Spur Kupferacetat bei der Siedetemperatur

des Toluidins in Reaktion gebracht. Nach 2 Stunden wurden zur dunkel-roten Schmelze 7 ccm Alkohol heiß zugegeben. Beim Erkalten krystallisierten aus der Rohlauge Nadeln vom Schmp. 126—128° aus (0.8 g), die beim einmaligen Umlösen aus Ligroin (40 ccm) rein, vom Schmp. 132° (korr.), erhalten wurden.

0.1436 g Subst.: 5.4 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{21}H_{17}ONS$ (331.2). Ber. N 4.23. Gef. N 4.40.

Das 1-*p*-Toluidino-4-methyl-thioxanthon bildet rotorange gefärbte Nadeln, die ähnliche Eigenschaften wie das Anilinoderivat besitzen.



Vorstehende Verbindung entsteht durch Einwirkung von *p*-Toluolsulfamid auf Chlor-methyl-thioxanthon. Da das Kondensationsprodukt relativ schwer löslich ist, so ließ es sich gut vom unverbrauchten Ausgangsmaterial (Isomeren) trennen. Für die Kondensationen erwies sich Nitrobenzol als bestes Lösungsmittel und Kaliumacetat brauchbarer als Soda zur Bindung der auftretenden Säure. Nach 2 Stunden betrug die Ausbeute an Kondensationsprodukt 34 % der Theorie und stieg bei 9-stündiger Reaktionsdauer auf 48 %.

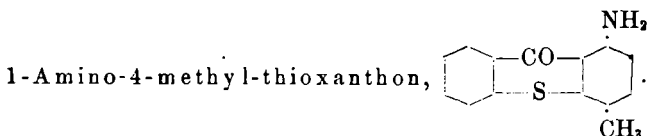
5 g rohes Chlor-methyl-thioxanthon, 5 g *p*-Toluolsulfamid, 2.4 g Kaliumacetat und eine Spur Naturkupfer C wurden mit 36 ccm Nitrobenzol zum Sieden erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit dunkelrotbraun färbte. Die entstehende Essigsäure entwich durch das aufgesetzte kurze Kühlrohr. Nach 9 Stunden war keine Essigsäure mehr wahrzunehmen. Es wurde nun das Nitrobenzol mit Dampf abgetrieben und der Rückstand (6 g) zur Entfernung des isomeren Chlor-methyl-thioxanthon mit Alkohol ausgekocht. Es hinterblieben 3.2 g eines hellbraunen Produkts vom Schmp. 140—147°, das aus 130 ccm Eisessig umkrystallisiert wurde. Es wurden 2.4 g hellgelbe Prismen vom Schmp. 186° erhalten, die völlig rein waren.

0.1563 g Subst.: 4.7 ccm N (20°, 766 mm).

$C_{21}H_{17}O_3NS_2$ (395.3). Ber. N 3.54. Gef. N 3.58.

Dieselbe Ausbeute ergab ein unter den gleichen Bedingungen durchgeführter Kondensationsversuch, der in der Weise aufgearbeitet wurde, daß von den angewandten 35 ccm Nitrobenzol nach 5-stündiger Reaktionsdauer 15 ccm abdestilliert wurden. Die heiße Lauge wurde mit 5 ccm Alkohol versetzt. Beim Erkalten krystallisierten 2.3 g reines Sulfamid aus.

Der Körper ist unlöslich in Äther, sehr schwer in Alkohol, leichter in siedendem Aceton, Benzol und Eisessig, woraus er sich in schön ausgebildeten, flachen Prismen ausscheidet, die bei 191.5° (korr.) schmelzen. Die Lösung in kalter, konzentrierter Schwefelsäure ist orange-gelb gefärbt.



Das Amin kann aus dem Toluolsulfamino-methyl-thioxanthon durch Verseifen mit Schwefelsäure hergestellt werden. Zweckmäßiger benutzt man aber für die Gewinnung des Produktes das rohe Einwirkungsprodukt von Chlor-methyl-thioxanthon auf Toluolsulfamid und verfährt wie folgt:

20 g Chlor-methyl-thioxanthon, 20 g *p*-Toluolsulfamid, 9.6 g Kaliumacetat und eine Spur Naturkupfer C wurden mit 120 ccm Nitrobenzol 9 Stunden im Ölbad auf 210° erhitzt und hierauf das Nitrobenzol mit überhitztem Dampf abgeblasen. Der heiß filtrierte Rückstand wurde nochmals mit Wasser ausgekocht, scharf abgesaugt, in 70 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und 1—1½ Stunden auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung gelinde erwärmt. Die dunkelrotbraune Lösung wurde in 600 ccm Wasser eingetragen, aufgeköcht und heiß filtriert. Der Rückstand enthielt noch geringe Mengen von Amin, das durch wiederholtes Ausziehen mit 10-prozentiger Schwefelsäure in Lösung gebracht wurde. Aus den vereinigten Auszügen schied sich beim Erkalten das schwer lösliche Sulfat desamins als grauer Krystallbrei aus, der filtriert und mit Ammoniak in die gelbe Base umgewandelt wurde.

Es wurden so 6.9 g 1-Amino-4-methyl-thioxanthon vom Schmp. 130—132° erhalten. Aus den sauren Mutterlaugen konnten durch Neutralisation noch 1.9 g Amin vom Schmp. 126—128° erhalten werden. Die Gesamtausbeute an Amin betrug also 48 % der Theorie. Das durch Krystallisation aus Alkohol und Ligroin gereinigte Amin schmolz bei 134° (korr.).

0.1537 g Sbst.: 0.3912 g CO₂, 0.0669 g H₂O. — 0.1440 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 758 mm).

C₁₄H₁₁ONS (241.2). Ber. C 69.65, H 4.60, N 5.81.

Gef. » 69.42, » 4.87, » 5.83.

Das 1-Amino-4-methyl-thioxanthon löst sich mit gelber Farbe spielend in der Kälte in Äther und Aceton, schwer in Alkohol. Aus siedendem Ligroin, worin es schwer löslich ist, krystallisiert es in orangegelb gefärbten, pyramidenförmigen Nadeln, aus Alkohol in Prismen. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist orangegelb und zeigt die grüne Thioxanthon-Fluoreszenz; beim Verdünnen mit Wasser krystallisiert das Sulfat in feinen, farblosen Nadeln aus.

1-Methyl-4-amino-thioxanthon (Formel X).

Das mit obiger Verbindung isomere 1-Methyl-4-amino-thioxanthon entsteht durch Kondensation von *p*-Toluol-sulf-*p*-toluid mit Thio-salicylsäure bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure.

3 g *p*-Toluol-sulf-*p*-toluid und 1.7 g Thio-salicylsäure wurden in 15 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Schwefelsäure (7% Schwefelsäure-anhydrid) eingetragen. Die Reaktionsmasse färbt sich kanariengelb unter Entwicklung von schwefliger Säure. Nach 20 Stdn. wurde bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten die rubinrote Flüssigkeit vorsichtig mit 35 ccm Wasser versetzt, wobei sich das Sulfat des Amins als hellbrauner Krystallbrei ausschied, der scharf abgesaugt wurde. Der Rückstand wurde dann mit Ammoniak zersetzt, wobei 2.2 g (83% der Theorie) rohes, bei 179° schmelzendes Amin erhalten wurden. Zur Analyse wurde es aus Pyridin und Alkohol umkrystallisiert.

0.1246 g Sbst.: 0.3193 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.1481 g Sbst.: 6.9 ccm N (19°, 767 mm).

C₁₄H₁₁ONS (241.2). Ber. C 69.65, H 4.60, N 5.81.

Gef. » 69.89, » 4.85, » 5.50.

Das 4-Aminoderivat ist schwer löslich in Äther und Aceton, leichter in warmem Alkohol und sehr leicht in Pyridin, woraus es in kanariengelben Prismen vom Schmp. 184° (korr.) krystallisiert. Aus Alkohol krystallisiert es in pyramidenförmigen Blättchen, die zu prismenähnlichen Aggregaten zusammenschießen. Die schwefelsaure Lösung ist orange gelb, das schwefelsaure Salz bildet farblose Nadeln.

4-Methyl-thioxanthonyl-1-anthranilsäure (Formel IV).

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, reagiert von dem rohen Chlor-methyl-thioxanthon nur die 1-Chlorverbindung mit Anthranilsäure, und zwar ist langes Erhitzen notwendig, um die Kondensation zu Ende zu führen. Die Umsetzung selbst verlief am besten in amyln-alkoholischer Lösung unter Verwendung von Kupferacetat als Katalysator und Kaliumcarbonat als salzsäurebindendes Mittel.

15.6 g rohes Chlor-methyl-thioxanthon (1 Mol.), 10.5 g Anthranilsäure (1½ Mol.) wurden in 90 ccm Amylalkohol gelöst, 0.2 g Kupferacetat und 10.5 g (1½ Mol.) wasserfreie Pottasche zugegeben und im Ölbad am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Ablauf von 2 Stdn. schieden sich aus der Flüssigkeit hellrotbraune Krystalle des Kondensationsproduktes aus. Nach zehnstündiger Reaktionsdauer wurde der Amylalkohol mit Wasserdampf abdestilliert und das Kaliumsalz der Thioxanthonyl-anthranilsäure mit siedendem Wasser ausgezogen. Die Lösung des Kaliumsalzes ist tiefdunkelrot; beim Erkalten scheidet es sich als goldglänzender feiner Krystallbrei aus.

Da das grobkrySTALLINISCHE Kaliumsalz außerordentlich schwer in Wasser löslich und zudem noch von Chlor-methyl-thioxanthon ein-

gehüllt ist, so behandelt man zweckmäßig den beim Ausziehen mit Wasser hinterbleibenden unlöslichen Rückstand mit Salzsäure, wodurch die Krystalle des Kaliumsalzes zerfallen und dadurch besser mit verdünnten Alkalien in Lösung gehen. Nach völliger Extraktion des gebildeten Anthranilsäurederivates wurde der Rückstand nach dem Trocknen abermals mit Anthranilsäure in amylalkoholischer Lösung unter Benutzung obiger Vorschriften während 3 Stdn. kondensiert, wobei nur noch 0.3 g unreine Säure gewonnen wurden, während 6.2 g des isomeren 4-Chlor-1-methyl-thioxanthon zurückblieben.

Behufs Gewinnung der Methyl-thioxanthonyl-anthranilsäure wurden die roten alkalischen Auszüge in der Wärme mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei die Säure sich in orangeroten Flocken abschied, die beim Aufkochen krystallinisch wurden. Es wurden so 10.5 g rohe Säure vom Schmp. 255—260° gewonnen, was einer Ausbeute von 49% der Theorie entspricht. Für die Analyse wurde die Säure aus Nitrobenzol und Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 274° korr.

0.1691 g Sbst.: 0.4338 g CO₂, 0.0643 g H₂O.

C₂₁H₁₅O₃NS (361.2). Ber. C 69.77, H 4.19.

Gef. » 69.97, » 4.26.

Die Säure ist unlöslich in Äther und Aceton und löst sich sehr schwer in Alkohol und Benzol. Sie ist gut löslich in Eisessig, woraus sie in orangefarbenen, rhombischen Blättchen krystallisiert. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangefarben und zeigt schwachgrüne Fluorescenz. Beim Erwärmen auf 80° beginnt die Farbe in hellrot überzugehen, und es findet eine bedeutende Zunahme der Fluorescenz statt (Acridonbildung). Die verdünnte Lösung des Ammoniumsalzes ist orange. Das Calciumsalz ist sehr schwer löslich. Beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt findet Abspaltung von Kohlensäure statt. 0.3 g Säure wurden im Vakuum der Wasserstrahlpumpe auf 260° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erhitzt. Durch Ausziehen der dunkelbraun gefärbten, glasigen Masse mit Alkohol wurden Nadeln vom Schmp. 124° erhalten, die identisch mit 1-Anilino-4-methyl-thioxanthon waren. Als Nebenprodukt bildete sich hierbei eine in Alkohol unlösliche Verbindung, die mit dem unten beschriebenen Acridonderivat identifiziert wurde.

4-Methyl-thioxanthon-2.1-acridon (Formel V).

Die Kondensation obiger 4-Methyl-thioxanthonyl-1-anthranilsäure zu vorstehendem Acridonderivat erfolgt am besten mittels konzentrierter Schwefelsäure. Das mit Wasser gefällte Acridon war flockig und schlecht filtrierbar. Ein grobkristallinisches, gut filtrier

bares Produkt erhält man durch Ausfällen der schwefelsauren Lösung des Acridons mit Alkohol und etwas Wasser.

1 g rohe Säure wurde in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die braunrote Lösung während 10 Min. auf 120° erwärmt, wobei die Färbung etwas röter wurde. Zur heißen Flüssigkeit wurden vorsichtig 10 ccm Alkohol und hierauf tropfenweise Wasser gegeben, bis zur beginnenden Krystallisation. Es schied sich eigelbes krystallinisches Acridon aus, dem durch Behandeln mit verdünntem heißem Ammoniak Spuren von Säure entzogen wurden. Die Ausbeute betrug 0.8 g, d. s. 85% der Theorie. Aus der Mutterlauge wurde durch Zusatz von Wasser noch 0.1 g vom Schmp. 239° gewonnen. Das Hauptprodukt schmolz bei 285° und wurde für die Analyse am besten aus Pyridin umkrystallisiert. (0.8 g in 30 ccm Pyridin gelöst gaben 0.6 g vom Schmp. 289°.) Der Schmelzpunkt änderte sich nicht weiter beim zweimaligen Umkrystallisieren aus Anilin.

0.1255 g Sbst.: 0.3361 g CO₂, 0.0453 g H₂O.

C₂₁H₁₃O₂NS (343.2). Ber. C 73.43, H 3.82.

Gef. » 73.04, » 4.04.

Das 4-Methyl-thioxanthon-2.1-acridon schmilzt bei 297.5° korr., löst sich fast nicht in Äther, Alkohol und Benzol. In siedendem Eisessig ist es löslich, Pyridin nimmt es gut auf, mit gelber Farbe; die Lösungen fluorescieren schwach grün. Es hat große Neigung, in ganz feinen hellgelben Drusen, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehend, zu krystallisieren. Das aus der roten konzentrierten schwefelsauren Lösung gefällte Acridon ist kanariengelb. Das Acridonderivat läßt sich mit Hydrosulfit nicht verköpen, gibt jedoch mit Zinkstaub, Alkohol und Natronlauge eine intensiv rote Lösung seines Thioxanthydrols. Beim Übersättigen mit wäßriger Salzsäure entsteht eine grüne Lösung (Chlorid des Thioxanthydrolderivates).

4-Methyl-thioxanthonyl-1-thio-salicylsäure (Formel VI).

Die Kondensation von Chlor-methyl-thioxanthon mit Thio-salicylsäure verläuft unter denselben Bedingungen wie mit Anthranilsäure, jedoch mit besserer Ausbeute an Kondensationsprodukt. Da außerdem das zurückgewonnene Chlor-methyl-thioxanthon reiner blieb als bei der Kondensation mit Anthranilsäure, so wurde die hier beschriebene Kondensation sowohl zur Gehaltsbestimmung des rohen Chlor-methyl-thioxanthons an 1-Chlorderivat, als auch zur Isolierung des isomeren 4-Chlorderivates benutzt.

5.2 g rohes Chlor-methyl-thioxanthon wurden in amylalkoholischer Lösung (40 ccm) mit 4 g Thio-salicylsäure unter Zusatz von 0.2 g Kupferacetat und 2.8 g Pottasche kondensiert. Es begann sofort die

Ausscheidung von Chlorkalium aus der sich etwas bräunenden Flüssigkeit. Nach 15-stündigem Erhitzen im Ölbad auf 150–160° wurde aus der krystallinisch erstarrten Masse der Amylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen und die braungelbe Lösung filtriert. Nach dem Ausziehen des Rückstandes mit Ammoniak hinterblieben 2.1 g Ausgangsmaterial, die abermals mit Thio-salicylsäure und Pottasche in amyalkoholischer Lösung erhitzt wurden. Beim Aufarbeiten wurden wiederum 2.1 g zurückgewonnen, es hat also keine weitere Kondensation mehr stattgefunden. Von 5.2 g haben sich 3.1 g umgesetzt, d. h. 59.6% der Theorie, während 40.4% des isomeren Chlor-methyl-thioxanthons zurückblieben.

Die beim Aufarbeiten des Kondensationsproduktes erhaltenen braungelben alkalischen Auszüge enthalten neben größeren Mengen unveränderten Ausgangsmaterials Thio-salicylsäure sowie Dithio-salicylsäure, die aus ersterer durch Oxydation entstanden ist. Durch Zusatz von Salzsäure wurde das gelbe Gemisch der Säuren ausgefällt, filtriert, in verdünnter warmer Kaliumcarbonatlösung wieder aufgenommen und festes Kaliumchlorid hinzugefügt. Hierbei schied sich das Kaliumslaz der Methyl-thioxanthonyl-thiosalicylsäure in gelben Tropfen ab, die alsbald krystallinisch wurden. Es wurde nach dem Filtrieren, Waschen mit Kaliumchloridlösung mittels Salzsäure zersetzt und die anfangs harzige Säure durch gelindes Erwärmen in den krystallinischen Zustand übergeführt. Sie sintert bei 230°, schmilzt bei 240° und der Schmelzpunkt steigt nach dem Umlösen aus Eisessig oder Dichlorbenzol auf 248°.

0.1201 g Sbst.: 0.2921 g CO₂, 0.0395 g H₂O. — 0.1394 g Sbst.: 0.1716 g BaSO₄.

C₉H₁₄O₃S₂ (378.3). Ber. C 66.61, H 3.73, S 16.95.

Gef. » 66.33, » 3.68, » 16.91.

Die 4-Methyl-thioxanthonyl-1-thiosalicylsäure bildet gelbe Prismen, ist mit gelber Farbe sehr schwer löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Eisessig, leicht in Dichlorbenzol in der Siedehitze. Die Lösung in verdünntem Ammoniak ist leuchtend gelb mit grüner Fluorescenz. Die Säure löst sich mit gelber Farbe in konzentrierter Schwefelsäure; die Lösung wird beim Erwärmen orange, fluoresciert stark grün unter Bildung von Methyl-di-thioxanthon.

Es wurde ferner versucht, aus dem Gemisch von Methyl thioxanthonyl-thiosalicylsäure und Thio-salicylsäure, die letztere Säure durch Oxydation in die wasserlösliche o-Sulfobenzoessäure zu verwandeln und die Thio-salicylsäure auf diese Weise zu entfernen. Als Oxydationsmittel wurde eine wäßrige Lösung von Natriumchlorat unter Zusatz von Vanadinsalzen als Katalysator benutzt. Wie Vorversuche

zeigten, findet bei Übergießen von Thio-salicylsäure mit siedender Natriumchloratlösung unter Zusatz von Spuren von Vanadinchlorid eine heftige Reaktion statt, wobei erst die Dithio-salicylsäure sich bildet, die beim weiteren Erhitzen sich völlig unter Bildung von *o*-Sulfo-benzoesäure auflöst. Weitere Versuche zeigten jedoch, daß auch die Methyl-thioxanthonyl-thiosalicylsäure unter Aufnahme von Sauerstoff weiter verändert wird.

4-Methyl-di-thioxanthon (Formel VII).

Für die Herstellung vorstehender Verbindung ist es nicht nötig, von reiner Methyl-thioxanthonyl-thiosalicylsäure auszugehen. Man kann vielmehr die rohe, Thio-salicylsäure enthaltende Säure, benutzen.

Das rohe Gemisch wird in der 10-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad gelöst (10 Min.) und die Lösung wenige Minuten auf 130° erwärmt. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit dem fünffachen Volumen Wasser heiß gefällt, filtriert und der Rückstand mit heißem ammoniakalischem Wasser ausgezogen. Das so erhaltene Rohprodukt schmolz bei 260°. Aus Pyridin krystallisiert es in goldgelben Schüppchen vom Schmp. 263° (272.5° korrr.).

0.1126 g Subst.: 0.2888 g CO₂, 0.0362 g H₂O.

C₂₁H₁₂O₂S₂ (360.2). Ber. C 69.96, H 3.36.

Gef. » 69.95, » 3.60.

Das 4-Methyl-di-thioxanthon ist unlöslich in Äther und Alkohol, sehr schwer löslich in Eisessig und Benzol. Nitrobenzol und Pyridin nehmen es in der Wärme leicht auf mit goldgelber Farbe. Die orangefarbene konzentrierte schwefelsaure Lösung zeigt starke grüne Fluorescenz.

4.4'-Methyl-1.1'-dithioxanthonyl (Formel VIII).

Die Kondensation von rohem Chlor-methyl-thioxanthon zu vorstehender Verbindung wurde mittels Naturkupfer C, sowohl beim einfachen Zusammenschmelzen der Komponenten, als auch bei Verwendung von Naphthalin als Verdünnungsmittel, vollzogen. Dabei zeigte es sich, daß bei Verwendung von Verdünnungsmittel das Kondensationsprodukt in reinerem Zustand erhalten wurde.

a) Ohne Lösungsmittel: 5 g Chlor-methyl-thioxanthon wurden mit 5 g Naturkupfer C im Reagensglas (Schwefelsäurebad) während einer Stunde unter Umrühren mit dem eingesenkten Thermometer langsam erhitzt. Das Kupfer verlor seinen Glanz. Bei 180° verdickte sich die Schmelze, wurde bei 200° wieder flüssiger und bei 250° dünnflüssig. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrte dunkelgefärbte Schmelze wurde fein pulverisiert, in

Wasser aufgeschlämmt und behufs Entfernung des Kupfers mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht. Der getrocknete fein zerriebene Rückstand wurde zur Entfernung des isomeren Chlor-methyl-thioxanthon mit 70 ccm siedendem Benzol ausgezogen, wobei 1.9 g vom Schmp. 305° ungelöst zurückblieben, die zur völligen Reinigung aus Nitrobenzol (15 ccm) umgelöst wurden, woraus sie in hellgelben flachen Prismen vom Schmp. 319° (332° korr.) krystallisierten.

b) Mit Naphthalin als Verdünnungsmittel: 1 g Chlor-methyl-thioxanthon wurde in 2 g Naphthalin gelöst und innerhalb einer Stunde in die kochende dunkelbraun gefärbte Lösung 1 g Naturkupfer C eingetragen. In die noch heiße Schmelze wurden 15 ccm Alkohol gegeben, heiß filtriert, mit siedendem Alkohol nachgewaschen und aus dem Rückstand das Kupfer wie oben entfernt. Es hinterblieben 0.4 vom Schmp. 319° (46% Ausbeute).

0.1307 g Sbst.: 0.3550 g CO_2 , 0.0496 g H_2O . — 0.1308 g Sbst.: 0.3545 g CO_2 , 0.0481 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$ (450.3). Ber. C 74.62, H 4.03.

Gef. » 74.08, 73.92, » 4.25, 4.12.

Der Körper löst sich schwer in Eisessig, Benzol und Toluol, leicht in Nitrobenzol und Pyridin mit hellgelber Farbe. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist im durchfallenden Licht gelb, im auffallenden orangerot mit schwacher Fluorescenz. Beim Füllen der Lösung mit Wasser schied sich die Substanz in blaßgelben Flocken aus.

2. Kondensation von Thio-salicylsäure mit 6-Chlor-1-methyl-3-methoxy-benzol.

Wie in der Einleitung bemerkt, ist die 5-Stelle des 6-Chlor-methoxy-kresols-(3) durch die *ortho*-ständige Methoxy- und die *para*-ständige Methylgruppe außerordentlich reaktionsfähig. In der Tat reagiert der Körper ganz vorzüglich mit Thio-salicylsäure bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure und lieferte ein, allem Anschein nach, einheitliches Reaktionsprodukt.

1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon (Formel XI).

10.4 g Thio-salicylsäure wurden in ein Gemisch von 8 g Chlor-methoxy-kresol¹⁾ und 80 g konzentrierte Schwefelsäure (1.84) eingetragen. Die Temperatur wurde unter häufigem Umschütteln auf $40\text{--}50^{\circ}$ gehalten, wobei Ströme von schwelliger Säure entwichen und die Masse sich allmählich dunkelrot färbte. Nach fünfstündigem gelindem Erwärmen wurden noch 10 ccm rauchender Schwefelsäure (von 7% SO_3 -Gehalt) hinzugefügt, und die Temperatur während $\frac{1}{2}$ Stunde auf 80° gesteigert, wobei völlige Lösung erfolgte. Hierauf wurde die erkaltete dunkelrote Lösung in das vierfache Volumen

¹⁾ B. 38, 2121 [1905].

Wasser gegossen, aufgeköcht und der gelbe, körnige Niederschlag über Leinwand abgenutscht. Zur Entfernung der sauren Bestandteile wurde das Rohprodukt mit verdünntem Alkali erschöpfend ausgezogen, wobei 11 g Chlor-methyl-methoxy-thioxanthon vom Schmp. 175° zurückblieben. Das entspricht einer Ausbeute von 74 % d. Th. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig und Benzol erhöhte sich der Schmelzpunkt nur um 1° (Schmp. 185°, korr.).

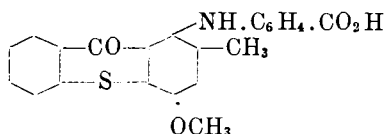
0.1284 g Sbst.: 0.2920 g CO₂, 0.0468 H₂O.

C₁₅H₁₁O₂ClS (290.6). Ber. C 61.94, H 3.82.

Gef. » 62.02, » 4.07.

In Äther ist der Körper fast unlöslich, in Alkohol, Benzol und Eisessig, der Reihe nach, leichter löslich. Er krystallisiert in schwach gelben Prismen oder feinen Nadeln. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist im durchfallenden Licht orange, im auffallenden rot gefärbt und zeigt grüne Fluoreszenz.

2-Methyl-4-methoxy-
thioxanthonyl-1-
anthranilsäure,



Um den Gehalt an reaktionsfähigem 1-Chlorderivat zu bestimmen, wurde die bequem vom Ausgangsmaterial zu trennende Methoxy-thioxanthonyl-anthranilsäure dargestellt. Die Umsetzung vollzog sich zu 80 % in amyalkoholischer Lösung; eine isomere Verbindung konnte nicht beobachtet werden.

1.8 g Chlor-methyl-methoxy-thioxanthon, 0.8 g Anthranilsäure, 0.8 g Pottasche wurden unter Zusatz einer Spur Kupferacetat in 15 ccm Amylalkohol im Ölbad von 160° erhitzt. Nach 10 Minuten begann sich die Flüssigkeit rot zu färben, und nach Ablauf von 3½ Stunden mit roten Krystallen zu füllen. Nach 14-stündiger Reaktionsdauer ergab die Aufarbeitung 0.85 g alkaliunlöslichen Rückstand, während beim Ansäuern der roten ammoniakalischen Auszüge sich 1.25 g orangegelbe, flockige Säure vom Schmp. 275° ausschieden. Bei abermaliger Kondensation vorstehender 0.85 g mit Anthranilsäure, entstanden noch 0.7 g Anilino-carbonsäure, während 0.25 g (schmieriger Rückstand) in Alkalien ungelöst blieben. Die Gesamtausbeute betrug demnach 1.95 g, d. i. 80.6 % d. Th. Zur Analyse wurde die Säure zweimal aus Eisessig (100-fache Menge) umkrystallisiert und in orangefarbenen, feinen Nadeln vom Schmp. 278° erhalten (285° korr.).

0.1329 g Sbst.: 0.3276 g CO₂, 0.0519 g H₂O.

C₂₂H₁₇O₄NS (391.2). Ber. C 67.48, H 4.38.

Gef. » 67.23, » 4.37.

Die Säure ist der Reihe nach leichter löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Eisessig und Dichlorbenzol mit orangegelber Farbe. Die kalte, konzentrierte, schwefelsaure Lösung ist orangegelb gefärbt und zeigt schwach grüne Fluoreszenz. Beim 10 Minuten langen Erwärmen auf 130° fand, wie zu erwarten, weder Farbumschlag noch Bildung von alkalilöslichem Produkt statt. Die Lösung des Ammoniumsalzes sowohl als das sehr schwer lösliche Calciumsalz unterscheiden sich in der Farbe nicht wesentlich von den Salzen der Methyl-thioxanthonyl-anthranilsäure.

1-Anilino-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon (Formel XII).

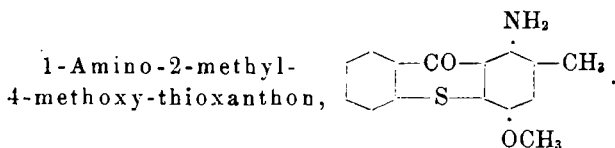
Um die Verschiebung der Nuance durch den Eintritt der Methoxygruppe in das oben beschriebene Anilino-methyl-thioxanthon festzustellen, wurde vorstehende Verbindung dargestellt. Die beste Ausbeute gab der folgende Versuch:

0.5 g 1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon wurden in 2 ccm trockenem Anilin gelöst, unter Zusatz von 0.2 g Kaliumacetat und einer Spur Kupferacetat zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich beim Zusatz des Kaliumacetates zur heißen Lösung intensiv rot. Nach Ablauf von 1½ Stunden wurde die heiße Schmelze mit 2 ccm Essig versetzt. Beim Erkalten erfüllte sich die ganze Flüssigkeit mit langen, gelben Nadeln, die beim Trocknen bei 110° unter Verlust von Essigsäure in ein orangefarbenes, chlorfreies, kristallinisches Pulver zerfielen. Die Ausbeute betrug 0.5 g (84% d. Th.) vom Schmp. 172°. Durch Umkrystallisation aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt um 1°.

0.1267 g Subst.: 4.2 ccm N (16°, 771 mm).

C₂₁H₁₇O₂NS (347.2). Ber. N 4.04. Gef. N 3.97.

Der Körper löst sich schwer in Äther, leicht in warmem Alkohol und Benzol mit orangeroter Farbe. Aus Alkohol krystallisiert er in rhombischen Blättchen, die bei 183° (korr.) schmelzen, aus Eisessig in langen, gelben Nadeln, die beim Kochen mit Wasser unter Abgabe von Essigsäure orangerot werden. Die konzentrierte, schwefelsaure Lösung ist orange gefärbt. Die durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure entstehende Sulfosäure färbt Wolle in orangefarbenen Tönen an.



Auch vorstehendes Amin wurde über sein Toluolsulfamino-Derivat dargestellt.

2 g 1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon, 2 g *p*-Toluolsulfamid, 1 g Kaliumacetat und eine Spur Kupferacetat wurden in 10 ccm trockenem Nitrobenzol während 5 Stunden auf 180° im Ölbad erhitzt. Aus der heiß filtrierten, mit ca. 5 ccm Alkohol versetzten Lösung, krystallisierten beim Erkalten 1.4 g chlorfreie, gelbe, mikroskopische Prismen vom Schmp. 180° aus. Mit mehr Alkohol wurden aus der Mutterlauge noch 0.3 g vom Schmp. 175° gewonnen. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig und Alkohol wurde der Körper in abgeschrägten gelben Prismen vom Schmp. 188° (korr.) erhalten.

0.1271 g Sbst.: 0.2884 g CO₂, 0.0519 g H₂O.

C₂₂H₁₉O₄NS₂ (425.3). Ber. C 62.07, H 4.50.

Gef. » 61.89, » 4.57.

Das 1-*p*-Toluolsulfamino-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon ist der Reihe nach leichter löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Die orangegelbe Lösung geht beim Erwärmen in Rot über.

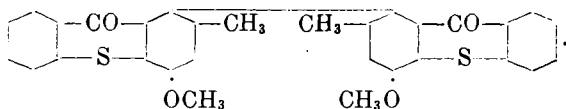
Zur Verseifung wurde 1 g 1-*p*-Toluolsulfamino-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure während 20 Minuten auf 40° erwärmt. Die warme Lösung wurde tropfenweise mit Wasser bis zur beginnenden Ausscheidung des gelben Sulfates versetzt, und nach dem Abkühlen wurden noch 40 ccm Wasser zugegeben. Durch Zersetzen des Sulfates mit Ammoniak wurden 0.6 g (95 % Ausbeute) orangerotes Amin vom Schmp. 138° erhalten. Durch Umkrystallisation aus Aceton stieg der Schmelzpunkt auf 139° (144° korr.).

0.1502 g Sbst.: 6.5 ccm N (18°, 750 mm).

C₁₅H₁₃O₂NS (271.2). Ber. N 5.17. Gef. N 5.01.

Das 1-Amino-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon bildet ziegelrote Nadeln, es löst sich schwer in Äther, leicht in warmem Alkohol und Aceton. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist rot. Das schwefelsaure und das salzsaure Salz sind gelb gefärbt und schwer löslich.

2.2'-Methyl-4.4'-methoxy-1.1'-di-thioxanthonyl,



Bei der Einwirkung von Naturkupfer C auf 1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon entstand hauptsächlich das schwer lösliche Di-thioxanthonyl-Derivat. In untergeordneten Mengen bildete sich durch Reduktion 2-Methyl-4-methoxy-thioxanthon.

2 g Chlor-methoxy-methyl-thioxanthon wurden in 1.3 g Naphthalin gelöst, allmählich 2 g Naturkupfer C eingetragen und die Masse insgesamt 3½ Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf

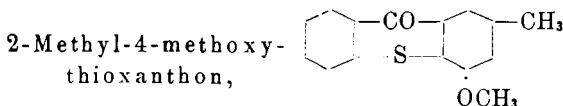
80° wurden zur Lösung des überschüssigen Naphthalins 12 ccm Alkohol zugegeben und die heiße Lösung filtriert. Der Rückstand wurde zerrieben und noch zweimal mit 10 ccm Alkohol ausgekocht. Durch zweimaliges längeres Digerieren auf dem Wasserbade mit verdünnter Salpetersäure wurde schließlich alles Kupfer in Lösung gebracht. Es hinterblieb 1 g (57 % d. Th.) einer hellbraunen Substanz, die beim einmaligen Umlösen aus Nitrobenzol in blaßgelben, feinen Nadeln vom Schmp. 372° krystallisierte. Das Rohprodukt schmolz 8° tiefer.

0.1282 g Sbst.: 0.3303 g CO₂, 0.0503 g H₂O.

C₃₀H₂₂O₄S₂ (510.3). Ber. C 70.54, H 4.35.

Gef. » 70.27, » 4.39.

Der Körper ist unlöslich in Äther und Alkohol, schwer in Eisessig und Benzol, leicht in Nitrobenzol. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist kirschrot gefärbt und fluoresciert schwach. Beim Erwärmen geht die Farbe in Braunviolett über.



Bei der Aufarbeitung der Naphthalin-haltigen Mutterlaugen der Kupferschmelze hinterblieb nach dem Abtreiben mit Wasserdampf ein dunkelbraunes, stark verharztes Produkt, das beim vielfachen Umkrystallisieren aus Eisessig chlorfreie Nadeln vom Schmp. 167—168° (korr.) ergab. Bei Verwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel bei der Kupferschmelze entstanden bis zu 80 % dieses 2-Methyl-4-methoxythioxanthon.

0.1975 g Sbst.: 0.5032 g CO₂, 0.0854 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₂S (256.2). Ber. C 70.26, H 4.72.

Gef. » 69.49, » 4.84.

3. Über die Oxydation der Thioxanthane zu Benzophenonsulfonen.

Da die von C. Graebe und O. Schultheß¹⁾ für die Oxydation von Thioxanthon zum Benzophenonsulfon angewandte Chromsäure uns bei der Verwendung von Chlor-methyl-thioxanthon wenig befriedigende Resultate gab, so prüften wir verschiedene andere Oxydationsmittel auf ihre Verwendbarkeit für den genannten Zweck. Natriumbichromat in essigsaurer Lösung war unwirksam. Recht gute

¹⁾ A. 263, 1 [1891].

Resultate erzielten wir mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Eisessig; auch Kaliumpersulfat und Schwefelsäure sind sehr brauchbar.

Benzophenonsulfon.

a) Mittels Wasserstoffsuperoxyds. 1 g Thioxanthon, 10 ccm Eisessig, 2 ccm 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd wurden rückfließend zum Sieden erhitzt, wobei die anfangs hellrote Lösung nach 1 $\frac{1}{2}$ Stunden hellgelb wurde. Beim Erkalten schieden sich Nadeln aus (0.9 g) vom Schmp. 177°. Aus der Mutterlauge wurde noch 0.1 g vom Schmp. 174° gewonnen. Beim einmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol wurden farblose Nadeln erhalten, deren Schmp. 187° identisch war mit dem nach anderen Methoden¹⁾ erhaltenen Produkt.

b) Mittels Kaliumpersulfats. 1 g Thioxanthon wurde in 19 ccm Schwefelsäure von 80 % gelöst und bei 50° unter Umrühren 5 g Kaliumpersulfat eingetragen. Die rotbraune Lösung erwärmte sich auf 60°, färbte sich schwach rötlich, und es schied sich Kaliumsulfat aus. Zur Beendigung der Oxydation wurde auf dem Wasserbad weitere 10 Minuten bis zum Farbloswerden der Lösung erwärmt, mit der 3-fachen Menge Wasser versetzt, aufgekocht und der farblose Niederschlag mit heißem Wasser gewaschen. Auf diese Weise wurden 0.9 g reines Benzophenonsulfon erhalten.

p-Methyl-chlor-benzophenonsulfon.

Bei der Oxydation des rohen Chlor-methyl-thioxanthon zum Sulfonderivat zeigte sich, daß Chromsäure in Eiessiglösung zwar oxydierend wirkt, daß aber zum Teil hierbei auch die Methylgruppe offenbar angegriffen wird. Bessere Resultate wurden unter Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung erzielt.

a) Mit Chromsäure: 1 g Chlor-methyl-thioxanthon wurde in 30 ccm Eisessig gelöst und in der Siedehitze innerhalb 4 Std. 0.7 g Chromsäure zugefügt. Nach Ablauf dieser Zeit war noch Chromsäure nachweisbar, und beim Erkalten schieden sich 0.4 g reines Sulfon vom Schmp. 178° aus. Aus den Mutterlauge wurden Fraktionen, die zwischen 120° und 140° schmolzen, gewonnen.

b) Mit Wasserstoffsuperoxyd: 5.5 g Chlor-methyl-thioxanthon wurden in 40 ccm Eisessig bei Siedehitze mit 4 ccm Wasserstoffsuperoxyd (30 Gew.-Proz.) eine Stunde lang oxydiert. Bei Beginn der Reaktion fand ein Farbumschlag der gelben Lösung in Hellrot statt, worauf allmählich die Flüssigkeit wieder hellgelb wurde. Beim Erkalten krystallisierten 5.4 g (87 % der Theorie) Chlor-methyl-benzophenonsulfon vom Schmp. 176° aus. Aus der Mutterlauge wurden 0.5 g vom Schmp. 165° erhalten. Das aus Eis-

¹⁾ B. 6, 1112 [1873]; 38, 735 [1905]; A. 263, 10 [1891].

essig umkrystallisierte Produkt schmolz bei 184—185° und enthielt natürlich eine gewisse Menge der isomeren Verbindung.

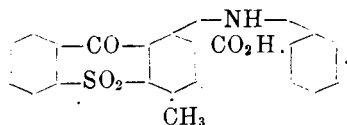
0.1248 g Sbst.: 0.2625 g CO₂, 0.0360 g H₂O.

C₁₄H₉O₃ClS (292.6). Ber. C 57.42, H 3.11.

Gef. „ 57.37, „ 3.23.

Das *p*-Chlor-methyl-benzophenonsulfon löst sich schwer in Äther, gut in heißem Alkohol und Benzol, sehr leicht in warmem Aceton. Siedender Eisessig nimmt es leicht auf. Aus Eisessig und aus Alkohol krystallisiert es in gut ausgebildeten, farblosen Prismen oder Tafeln. Versetzt man die alkoholische Lösung mit einem Tropfen Lauge und erhitzt zum Sieden, so tritt nach kurzer Zeit intensive Grünfärbung ein. Mit Alkohol, Zinkstaub und Alkali erhält man eine schöne blaue Farbe.

4-Methyl-benzophenonsulfonyl-1-anthranilsäure,



Genau wie das rohe 1-Chlor-4-methyl-thioxanthon reagiert auch das durch Oxydation daraus gewonnene Sulfon mit Anthranilsäure derart, daß nur das in dem Gemisch enthaltene 1-Chlor-4-methyl-derivat in Reaktion tritt, während das isomere 1-Methyl-4-chlor-benzophenonsulfon rein abgeschieden werden kann. Das auf diese Weise isolierte Produkt erwies sich identisch mit der durch Oxydation von reinem 1-Methyl-4-chlorthioxanthon erhaltenen Substanz.

3.6 g 4-Chlor-1-methyl-benzophenonsulfon vom Schmp. 176° und 1.8 g Anthranilsäure wurden in 20 ccm Amylalkohol gelöst, 1.8 g Pottasche und eine Spur Kupferacetat zugegeben und rückfließend im Ölbad bei 160° 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die anfangs braungelbe Flüssigkeit färbte sich dunkelrot. Nach 11 Stdn. begannen sich rote Nadeln auszuscheiden. Bei der Aufarbeitung des Versuchs in der bei der Thioxanthonyl-anthranilsäure erwähnten Weise hinterblieben 1.8 g alkalionlösliches Ausgangsmaterial, das mit neuen Mengen Anthranilsäure angesetzt wurde. Nach 2½-stündiger Kondensation hinterblieben nach dem Aufarbeiten 1.2 g unverändertes Chlor-methyl-benzophenonsulfon, die behufs Reinigung in Eisessig gelöst und mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert wurden. Beim Erkalten der Lösung krystallisierten schöne Nadeln vom Schmp. 165—167°, die bei abermaliger Kondensation mit Anthranilsäure keine Säure mehr lieferten.

Die vereinigten dunkelroten ammoniakalischen Lösungen wurden in der Wärme mit Salzsäure angesäuert, wobei ein dicker Brei von orangeroten Flocken sich ausschied, der nach 1½-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad krystallinisch wurde und sich gut filtrieren ließ. Es wurden 2.7 g annähernd reine Methyl-benzophenonsulfonyl-anthranilsäure (56 % der Theorie) vom Schmp. 300° gewonnen. Durch Krystallisation aus der 20-fachen Menge Nitrobenzol und abermaliger Krystallisation dieses Produkts aus der 60-fachen Menge Dichlorbenzol wurde die Säure völlig rein vom Schmp. 308° (317° korr.) erhalten.

0.1297 g Sbst.: 4.1 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{21}H_{15}O_5NS$ (393.2). Ber. N 3.56. Gef. N 3.69.

Die 4-Methyl-benzophenonsulfonyl-1-anthranilsäure bildet orangefarbene Nadeln oder vierseitige Prismen, löst sich sehr schwer in Äther, Alkohol und Benzol, der Reihe nach leichter in Eisessig, Dichlorbenzol und Nitrobenzol mit orangeroter Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist in der Kälte farblos; beim Erwärmen wird dieselbe orangerot und fluoresciert grün. Das Acridon fällt auf Zusatz von Wasser in roten Flocken aus.

4-Methyl-benzophenonsulfon-2.1-acridon (Formel XIII).

Wie vorstehend erwähnt, läßt sich die Säure mit konzentrierter Schwefelsäure in das Acridonderivat verwandeln. Beim Variieren von Temperatur, Zeitdauer und Aufarbeitungsweise gab der folgende Versuch das beste Resultat.

0.5 g rohe 4-Methyl-benzophenonsulfonyl-1-anthranilsäure wurden mit 5 ccm Schwefelsäure (1.84) 15 Minuten auf 120–130° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die rote Lösung erst mit demselben Volumen Alkohol und dann tropfenweise mit Wasser versetzt, bis in der Hitze eine krystallinische Ausscheidung von schön carminroten Krystallen begann. Auf diese Weise wurden 0.4 g (84 % der Theorie) Rohprodukt vom Schmp. 287–290° gewonnen. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Pyridin und Eisessig wurde das Acridon in hell rubinroten, glänzenden Nadeln vom Schmp. 298° (303° korr.), erhalten.

0.1244 g Sbst.: 0.3069 g CO_2 , 0.0372 g H_2O .

$C_{21}H_{13}O_4NS$ (375.2). Ber. C 67.16, H 3.49.

Gef. » 67.28, » 3.35.

Das 4-Methyl-benzophenonsulfon-2.1-acridon ist fast unlöslich in Äther und in Alkohol, schwer in heißem Benzol, während Eisessig und Pyridin beim Erwärmen es mit orangeroter Farbe aufnehmen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangerot und besitzt grüne Fluoreszenz. Der Körper läßt sich beim Erwärmen mit Hydrosulfit und Natronlauge verküpen. Das Natriumsalz des Reduktions-

produkts scheidet sich aus der Küpe in gelben Flocken aus. Baumwolle wird daraus in schwachgelben Tönen angefärbt, während das ähnlich konstituierte Anthrachinon-2.1-acridon ¹⁾ aus blauer Küpe Baumwolle in gleichen Tönen kräftig anfärbt, die beim Verhängen rotviolett werden.

1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-benzophenonsulfon.

Die Oxydation von 1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon mittels Kaliumpersulfats muß bei 10—20° durchgeführt werden und lieferte nur eine Ausbeute von 60 %, da die Methylgruppe gleichfalls teilweise angegriffen wurde. Bedeutend bessere Resultate wurden mit Wasserstoffsuperoxyd erzielt.

3 g rohes 1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und auf dem Wasserbad unter allmählicher Zugabe von 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd (30 Gew.-Proz.) erhitzt. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich rasch rot, worauf langsames Aufhellen der Farbe zu Hellgelb stattfand. Nach Ablauf von 3 Stdn. war die Oxydation beendet. Beim Erkalten krystallisierten aus der Rohlauge 2.5 g blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 182° aus. Beim Verdünnen der Mutterlauge mit demselben Volumen Wasser in der Hitze schieden sich beim Abkühlen noch 0.3 g vom Schmp. 181° ab. Die Ausbeute betrug also 2.8 g, was 84.5 % der Theorie entspricht.

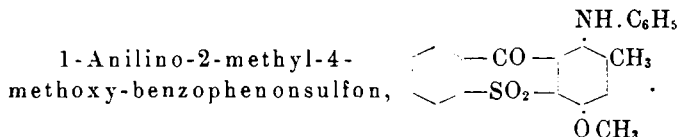
Die Schwefelbestimmung wurde mit dem Rohprodukt ausgeführt. Zur Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung wurde das Produkt nochmals aus Eisessig umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt um 1° stieg (183° korr.).

0.1260 g Sbst.: 0.2576 g CO₂, 0.0400 g H₂O. — 0.2948 g Sbst.: 0.2222 g BaSO₄.

C₁₅H₁₁O₄ClS (322.6). Ber. C 55.80, H 3.44, S 9.94.

Gef. » 55.76, » 3.55, » 10.32.

Der Körper ist unlöslich in Äther, der Reibe nach leichter löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig. Mit alkoholischem Kali gibt er eine grüne, unbeständige Färbung. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist im durchfallenden Licht orange, im auffallenden rot gefärbt, ohne nennenswerte Fluoreszenz.



Die Kondensation des 1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-benzophenonsulfons mit Anilin verlief unter denselben Bedingungen

¹⁾ B. 43, 533 [1910]; A. 381, 6 [1911].

wie beim Thioxanthon-Derivat, mit dem Unterschied, daß aus der Rohlauge hier kein Eisessig-Additionsprodukt umkrystallisierte.

1.1 g 1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-benzophenonsulfon wurden unter Zugabe von 0.4 g Kaliumacetat und einer Spur Kupferacetat mit 6 ccm Anilin zum Sieden erhitzt. Es trat sofort intensive Rötung ein, die sich zu Dunkelrot vertiefte. Nach Ablauf von $2\frac{1}{4}$ Stdn. wurde mit 2 ccm Alkohol versetzt, wobei nach längerem Stehen in der Kälte 0.4 g dunkelrote Krystalle vom Schmp. 182° auskrystallisierten. Aus der Mutterlauge wurden, beim Weglösen des Anilins mit Salzsäure und Wasser, 0.7 g nur noch geringe Spuren von Chlor enthaltendes, dunkelgefärbtes Produkt vom Schmp. 160° gewonnen. Aus Eisessig krystallisiert das Anilinoderivat in granatroten Prismen. Schmp. $192-193^{\circ}$ (korr.).

0.1293 g Sbst.: 4.0 ccm N (21° , 754 mm).

$C_{21}H_{17}O_4NS$ (379.2). Ber. N 3.70. Gef. N 3.65.

Es löst sich wenig in Äther, leicht in warmem Alkohol und Eisessig mit roter Farbe. Benzol löst leicht in der Kälte. Konzentrierte Schwefelsäure wird hellgelb gefärbt; beim Erwärmen färbt sich die Lösung orange und nimmt sehr starke grüne Fluorescenz (Acridinbildung) an. Die beim Sulfieren mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte entstehende Sulfosäure färbt Wolle in orangefarbenen Tönen.

* 1-*p*-Toluidino-2-methyl-4-methoxy-benzophenonsulfon.

Es zeigte sich auch hier wiederum, daß *p*-Toluidin ein reineres Produkt liefert als Anilin.

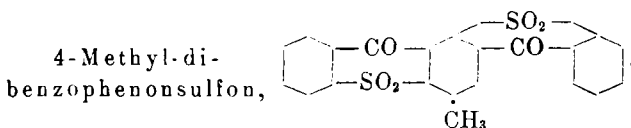
0.8 g 1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-benzophenonsulfon wurden mit 2 g *p*-Toluidin bei Siedetemperatur des letzteren unter Zusatz von Kaliumacetat und einem Stäubchen Kupferacetat kondensiert. Die Schmelze färbte sich rasch tiefdunkelrot. Sie wurde nach 2-stündiger Reaktionsdauer mit 10 ccm Alkohol in der Wärme versetzt. Beim Erkalten schieden sich 0.7 g Krystalle aus, die tiefrot gefärbt waren und bei 172° schmolzen (chlorfrei). Aus der Mutterlauge wurden noch 0.05 g vom Schmp. 170° gewonnen. Die Gesamtausbeute betrug somit 77 % der Theorie.

Bei der Krystallisation aus der 8-fachen Menge Eisessig wurden rubinrote Würfel (0.75 g ergaben 0.6 g) erhalten, die bei 184° (korr.) schmolzen und die gleichen Eigenschaften zeigten wie das Anilinoderivat.

0.1273 g Sbst.: 0.3134 g CO_2 , 0.0558 g H_2O .

$C_{22}H_{19}O_4NS$ (393.2). Ber. C 67.14, H 4.87.

Gef. » 67.14, » 4.91.



Für die Gewinnung vorstehender Verbindung wurde 1 g 4-Methyl-di-thioxanthon in 12 ccm Schwefelsäure gelöst und unter Eis-

kühlung soviel Eis hinzugegeben, bis eine geringe Ausscheidung des Thioxanthons wieder erfolgte. Hierauf wurden bei gewöhnlicher Temperatur 4 g fein pulverisiertes Kaliumpersulfat in kleinen Anteilen eingetragen; es schied sich Kaliumsulfat aus, und nach 2 Stdn. war die rotbraune Lösung vollkommen aufgehellt. Die Masse wurde in das 5-fache Volumen Wasser gegossen und der ausgeschiedene Niederschlag mit Ammoniak behandelt, wobei 1 g 4-Methyl-di-benzophenon-sulfon vom Schmp. 315° zurückblieben, die aus Nitrobenzol umgelöst wurden.

0.1673 g Sbst.: 0.3623 g CO₂, 0.0458 g H₂O.

C₂₁H₁₂O₆S₂ (424.2). Ber. C 59.41, H 2.85.

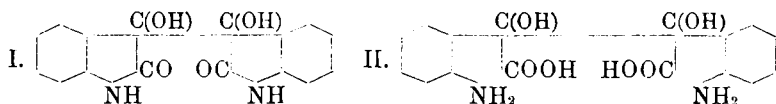
Gef. • 59.06, » 3.06.

Das Sulfon krystallisiert in nahezu farblosen, bei 328° schmelzenden Nadeln; sie sind fast unlöslich in Alkohol, werden sehr wenig von Eisessig und Benzol, leicht von Nitrobenzol und Pyridin in der Siedehitze aufgenommen. Alkoholische Natronlauge wird rot gefärbt. Mit Hydrosulfit und Natronlauge entsteht eine gelbe Küpe.

261. Moritz Kohn: Zur Konstitution des Isatyds.

(Eingegangen am 29. September 1916.)

Das vorletzte Heft der »Berichte« bringt eine Mitteilung von Heller¹⁾ über die Konstitution des Isatyds. Heller nimmt hier gegen die von mir²⁾ angenommene Pinakon-Formel (I.) Stellung.



Nach seiner Ansicht spricht gegen meine Formulierung das Verhalten des Isatyds zu Alkalien, wobei isatinsäures Alkali entsteht, da von einem Pinakon eine solche leichte Spaltbarkeit durch Laugen in der Kälte nicht zu erwarten sei. Vielmehr meint Heller dem Isatyd eine chinhydron-artige Struktur zuschreiben zu müssen, da mit einer solchen sich die Ergebnisse meiner Untersuchungen, wie auch die früher bereits bekannten Tatsachen in Einklang bringen ließen.

¹⁾ B. 49, 1406 ff. [1916].

²⁾ M. Kohn, M. 33, 929 [1912]; 37, 25 [1916].