

243. K. Fries und G. Schürmann:
Über 4-Amino-anthrachinon 1-sulfensäure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1919.)

Bisher ist nur ein Vertreter der Sulfensäuren in reiner Form dargestellt worden, die α -Anthrachinon-sulfensäure¹). Auf der Suche nach neuen Beispielen wurden die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse erhalten.

Ausgehend von dem Dioxy- und dem Diamino-Abkömmling des Di- α -anthrachinonyl-disulfides versuchten wir auf die gleiche Weise wie bei der Muttersubstanz Sulfensäuren zu gewinnen.

Di-[4-oxy-1-anthrachinonyl]-disulfid hat bereits Gattermann²) aus dem entsprechenden Mercaptan gewonnen, das er aus 4-Oxy-1-amino-anthrachinon über die Diazoverbindung darstellte.

Wir fanden, daß man es bequemer aus 4-Brom-1-oxy-anthrachinon mittels Natriumdisulfid erhält. Schwierigkeit machte zunächst nur die Darstellung der Bromverbindung. 1-Oxy-anthrachinon wird auffallend langsam von Brom angegriffen. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Halogen kaum ein, aber auch nach mehrstündigem Kochen einer Eisessiglösung der Oxyverbindung mit Brom gewinnt man den größten Teil der Verbindung unverändert zurück³). Erst durch Zusatz von Natriumacetat zum Bromierungsgemisch kommt man zum Ziel. Die Substitution erfolgt nun rasch, und man erhält das 4-Brom-1-oxy-anthrachinon in guter Ausbeute. Auch ein zweites Bromatom läßt sich auf diese Weise noch einführen. Das so entstehende 2,4-Dibrom-1-oxy-anthrachinon ist früher aus Erythroxy-anthrachinon-sulfensäure durch Bromierung dargestellt worden.

Aus der leicht erfolgenden Umsetzung des 4-Brom-1-oxy-anthrachinons mit Natriumdisulfid zum Di-[4-oxy-1-anthrachinonyl]-disulfid⁴) folgt, daß das α -ständige Bromatom die gleiche Beweglichkeit besitzt wie in der Mutterverbindung. Das verleiht diesen Brom-oxy-verbindungen besonderen Wert.

¹) B. 45, 2965 [1912].

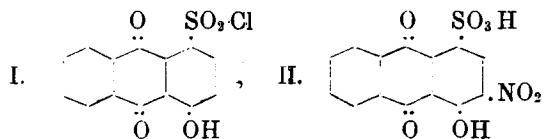
²) A. 393, 163 [1912].

³) Uns ist keine phenol-artige Verbindung mit zur Oxygruppe freier *ortho*- und *para*-Stellung bekannt, die sich gegen Halogen ähnlich verhält.

⁴) Fügt man gleichzeitig Natronlauge hinzu, dann entsteht merkwürdigerweise das Monosulfid, das sich durch Kochen mit Na_2S nicht erhalten ließ (s. Versuche).

Die Umwandlung des Disulfides in die entsprechende Schwefelbromidverbindung wollte uns auf keine Weise gelingen. Einmal wirkt Brom sehr langsam auf das Disulfid ein und auch dann nicht in der gewünschten Weise. Der Schwefel wird teilweise als Bromschwefel abgespalten. Im Gegensatz dazu reagiert Chlor energisch mit dem Disulfid, ohne daß Chlorschwefel zur Abscheidung kommt. Mannigfache Versuche, die Reaktion bei der Bildung des 4-Oxy-anthrachinonyl-1-schwefelchlorides aufzuhalten, hatten keinen Erfolg. Stets trat weitere Oxydation ein, und es entstand das 4-Oxy-anthrachinon-1-sulfochlorid (I). Kernsubstitution trat nicht ein.

Die dem Sulfochlorid entsprechende Sulfonsäure gewinnt man leicht und in sehr guter Ausbeute, wenn man die Lösung des Di-[oxy-anthrachinonyl]-disulfides in konz. Schwefelsäure mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Verwendet man Salpetersäure zur Oxydation, so tritt gleichzeitig Nitrierung ein. Es entsteht dann die 3-Nitro-4-oxy-anthrachinon-1-sulfonsäure (II).

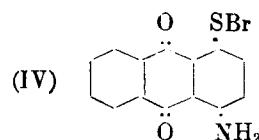
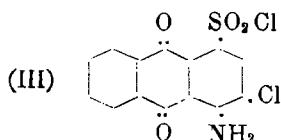


Diese Art des Oxydierens in schwefelsaurer Lösung hat sich bei den in anderen Lösungsmitteln meist sehr schwer löslichen Schwefelverbindungen der Anthrachinon-Reihe vielfach gut bewährt, was man aus dem experimentellen Teil ersehen kann.

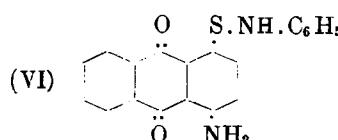
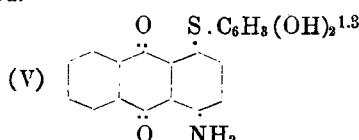
Es schien uns wahrscheinlich, daß der Unterschied im Verhalten des Oxy-anthrachinon-disulfides gegen Halogene, verglichen mit dem des einfachen Disulfides, für das Di-[4-methoxy-1-anthrachinonyl]-disulfid nicht mehr gelten würde. Darin sahen wir uns getäuscht. Die Dimethoxyverbindung, die am besten aus 1-Brom-4-methoxy-anthrachinon durch Umsetzung mit Natriumdisulfid gewonnen wird, reagiert mit Chlor und Brom wie die freie Oxyverbindung. Gegen dieses ist sie sehr beständig und jenes wandelt sie in das 4-Methoxy-anthrachinon-1-sulfochlorid um. Ein Schwefelchlorid-Derivat ließ sich in dieser Reihe ebenfalls nicht gewinnen.

Auch das aus 4-Amino-1-chlor-anthrachinon mittels Natriumdisulfid leicht erhältliche Di-[4-amino-1-anthrachinonyl]-disulfid liefert bei der Chlorierung unmittelbar ein Sulfochlorid, Zwischenprodukte ließen sich nicht festhalten. Gleichzeitig tritt Chlor in den Kern, man erhält das 3-Chlor-4-amino-anthrachinon-1-sulfochlorid (III).

Anders verläuft die Einwirkung von Brom auf die Aminoverbindung. Wohl erfolgt auch hierbei zunächst Kernsubstitution. Der dabei entstehende Bromwasserstoff schützt aber durch Salzbildung den unveränderten Teil des Diamino-disulfides gegen Kernbromierung¹⁾. Das Halogen greift jetzt am Schwefel an, und es läßt sich das 4-Amino-1-anthrachinonyl-schwefelbromid (IV) als Bromhydrat fassen.

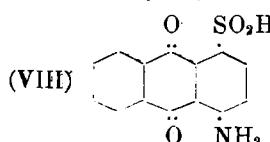
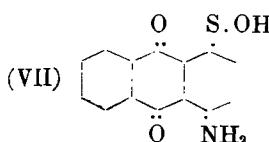


Seinen Charakter als Schwefelbromid verrät es durch sein Verhalten gegen Anilin und Resorcin. Mit diesem setzt es sich leicht zum [4-Resorcyl]-[4-amino-1-anthrachinonyl]-sulfid (V) um, mit jenem liefert es das [4-Amino-1-anthrachinonyl]-schwefelanilid (*N*-Phenyl-S-[amino-4-anthrachinonyl-1]-[thio-hydroxylamin]) (VI), das durch Natriumsulfid und wäßrige Alkalien in 4-Amino-1-anthrachinonyl-mercaptan und Anilin gespalten wird.



In Natron- oder Kalilauge löst sich das Schwefelbromid-Derivat auf. Die tiefgrüne Lösung erinnert an die der anthrachinon-sulfensäuren Salze. Und in der Tat läßt sich aus der Lösung das Natron- oder Kalisalz der 4-Amino-anthrachinon-1-sulfensäure (VII) in prächtigen, metallisch glänzenden Krystallen zur Abscheidung bringen. Daß es sich wirklich um Salze einer Sulfensäure handelt, das zeigen folgende, für Sulfensäuren typische Reaktionen:

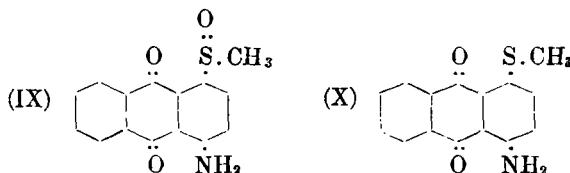
Mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung bildet sich das Schwefelbromid sofort zurück. Durch den Luftsauerstoff erfolgt Oxydation zur 4-Amino-anthrachinon-1-sulfinsäure (VIII).



Dimethylsulfat verwandelt das Salz der Sulfensäure in [4-Amino-1-anthrachinonyl]-methyl-sulfoxid (IX), das durch Bromwasser-

¹⁾ A. 346, 157 [1906].

stoff-Eisessig zu dem schon bekannten [4-Amino-1-anthrachinonyl]-methyl-sulfid (X¹) reduziert wird.



Es ist uns nicht gelückt, aus den Salzen die freie Sulfensäure rein zur Abscheidung zu bringen. Bei der Hydrolyse der Salze und beim Ansäuern ihrer Lösungen wird ein rotes Reaktionsprodukt gewonnen, das sich aber nach kurzem Stehen nicht mehr in das Salz der Sulfensäure zurückverwandeln lässt. Es ist ein Gemisch von Sulfinsäure und Disulfid entstanden, dem wahrscheinlich auch noch Sulfoxid beigemengt ist. Diese eigenartige Verwandlung erleidet auch die Anthrachinon-1-sulfensäure²); sie tritt dort aber erst beim Kochen der Eisessig-Lösung ein, während sie hier augenblicklich vor sich geht.

Versuche.

I. 4-Oxy-1-anthrachinonyl-mercaptan und Abkömmlinge.

Das 4-Oxy-1-anthrachinonyl-mercaptan stellen wir aus dem 4-Oxy-1-brom-anthrachinon dar, das in der Literatur noch nicht beschrieben ist.

4-Brom-1-oxy-anthrachinon.

11.2 g 1-Oxy-anthrachinon löst man in 100 ccm siedendem Eisessig, fügt eine siedende Lösung von 10 g krystallisiertem Natriumacetat in 30 ccm Eisessig hinzu, nimmt dann die Flamme weg und lässt nach ungefähr 3 Minuten durch den Rückflußkühler eine Lösung von 8 g Brom in 25 ccm Eisessig zufließen. Das Halogen wird augenblicklich aufgenommen.

Nach einmaligem Aufkochen lässt man erkalten. Das sich ausscheidende Reaktionsprodukt saugt man ab und wäscht es mit wenig Eisessig und dann mit Wasser aus. Zur Weiterverarbeitung ist es so ausreichend rein. Die Bromverbindung ist in Eisessig und in Benzol mäßig leicht löslich, schwerer in Alkohol. Aus Eisessig kristallisiert sie in derben, zu Büscheln vereinigten, orangegelb gefärbten Nadelchen, die bei 197° schmelzen. Sie bildet ein rotgefärbtes, in Wasser schwer lösliches Natriumsalz.

¹) A. 393, 159 [1912].

²) B. 45, 2971 [1912].

0.1933 g Sbst.: 0.1189 g AgBr.

$C_{14}H_7O_3Br$. Ber. Br 26.39. Gef. Br 26.11.

Versucht man die Bromierung ohne Zusatz von Natriumacetat auszuführen, dann beobachtet man, daß auch nach 2-stündigem Kochen das Halogen noch nicht aufgenommen ist.

Verwendet man in der oben beschriebenen Versuchsanordnung die doppelte Menge Brom und Natriumacetat, dann entsteht das 2,4-Dibrom-1-oxy-anthrachinon, das bereits früher durch Einwirkung von Brom auf Erythroxy-anthrachinon-sulfonsäure gewonnen wurde¹⁾. Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 235°.

0.1490 g Sbst.: 0.1456 g AgBr.

$C_{14}H_6O_3Br_2$. Ber. Br 41.86. Gef. Br. 41.56.

4,4'-Dioxy-di-[1-anthrachinonyl]-disulfid²⁾.

30 g 1-Brom-4-oxy-anthrachinon werden mit 300 ccm Alkohol und einer Natriumdisulfidlösung versetzt, die aus 24 g krystallisiertem Natriumsulfid, 4 g Schwefel und 50 ccm Wasser bereitet ist. Man kocht das Ganze eine Stunde lang. Zunächst färbt sich die Lösung rot, später violettblau. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz des Dioxy-disulfides in schwarzglänzenden Blättchen ab, die man absaugt, zunächst mit Wasser und dann mit verdünnter Salzsäure ausspült.

Durch Auskochen mit Eisessig, in dem das Disulfid sehr schwer löslich ist, entfernt man unveränderte Bromverbindung. Das so gewonnene Disulfid ist zur Weiterverarbeitung rein genug. Es hält aber kleine Mengen Schwefel fest gebunden, die auch beim Umkristallisieren nicht verschwinden. Man beseitigt sie, indem man das Rohprodukt in 10 Tln. Chloroform verteilt mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes Brom versetzt und zum Sieden erhitzt. Der beigemengte Schwefel wird in Schwefelbromür verwandelt, während das Disulfid gegen Brom auffällig widerstandsfähig ist. Nach halbstündigem Kochen saugt man heiß ab, wäscht mit Alkohol nach und krystallisiert aus Nitrobenzol um. Rotbraune, glänzende, flache Prismen, die über 300° schmelzen. In Eisessig und in Alkohol sehr schwer löslich, in Nitrobenzol ziemlich leicht. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett gefärbt.

0.1054 g Sbst.: 0.0988 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{14}O_6S_2$. Ber. Br 12.57. Gef. Br 12.86.

¹⁾ C. 1902, I, 287.

²⁾ Von Gattermann aus 4-Oxy-1-amino-anthrachinon gewonnen. A. 393, 163 [1912].

4-Oxy-1-anthrachinonyl-mercaptan.

Ein Gemisch von 1 g Di-[4-oxy-1-anthrachinonyl]-disulfid, 0.5 g Traubenzucker, 20 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser wird auf dem Wasserbade erwärmt und nach und nach mit 8 ccm $^2/1\text{-}n$. Natronlauge versetzt. Das Disulfid geht in Lösung und die anfangs rot gefärbte Flüssigkeit wird tief blau. Die Lösung filtriert man in 20 ccm konzentrierte Salzsäure, saugt das ausgeschiedene Mercaptan scharf ab und krystallisiert es aus Eisessig um. Den Luftsauerstoff hält man dabei durch einen Kohlensäurestrom fern.

Das Oxy-mercaptan bildet rote Nadelchen, die bei 150° anfangen sich gelb zu färben und bei 194° schmelzen. In Eisessig und in Benzol ist es ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol. Die Alkalosalze sind blau gefärbt.

0.1619 g Sbst.: 0.1487 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5\text{S}$. Ber. S 12.52. Gef. S 12.61.

Methylthioäther des Mercaptans¹⁾. Bildet sich beim Schütteln der blauen alkalischen Lösung des Mercaptans mit Dimethylsulfat. Aus Eisessig leuchtend rot gefärbte, glänzende Blättchen. Schmp. 217° (Gattermann 194°). In Eisessig ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist tiefblau gefärbt.

0.1368 g Sbst.: 0.1203 g BaSO_4 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$. Ber. S 11.87. Gef. S 12.08.

Sulfoxid des Methyl-thioäthers. Die tiefblaue Lösung von 1 Tl. Thioäther in 20 Tln. konz. Schwefelsäure versetzt man mit soviel einer Mischung von Perhydrol und Eisessig, daß die blaue Farbe in eine rotbraune umschlägt. Das mit Wasser zur Abscheidung gebrachte Sulfoxid wird zur Reinigung in wenig Eisessig gelöst und durch Zugabe von Alkohol wieder abgeschieden. Orangerote Blättchen, die bei 226° schmelzen. In Alkohol und in Benzol schwer löslich, leichter in Eisessig und in Chloroform.

0.1578 g Sbst.: 0.1305 g BaSO_4 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$. Ber. S 11.21. Gef. S 11.36.

Durch Bromwasserstoff-Eisessig wird das Sulfoxid zum Thioäther reduziert.

Di-[4-oxy-1-anthrachinonyl]-monosulfid.

Man verteilt 30 g 4-Brom-1-oxy-anthrachinon in 300 ccm Alkohol, erhitzt zum Sieden, fügt eine Lösung von 4 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser und dann eine Lösung von Natriumdisulfid hinzu, die aus 18 g Natriumsulfid, 2.4 g gepulvertem Schwefel

¹⁾ Gattermann, loc. cit.

und 30 ccm Wasser bereitet ist und kocht 2 Stunden. Dann läßt man erkalten, saugt das ausgeschiedene Natriumsalz ab, kocht es mit Eisessig auf, saugt nochmals ab und krystallisiert die so erhaltene freie Dioxyverbindung aus Nitro-benzol um.

Es krystallisieren mattrote, verfilzte Nadeln aus, die über 300° schmelzen. In Benzol und in Eisessig sehr schwer löslich, schwer in Xylol, leichter in Nitro-benzol.

0.1762 g Sbst.: 0.0894 g BaSO₄.

C₂₈H₁₄O₆S. Ber. S 6.71. Gef. S 6.96.

Das Monosulfid bildet ein sehr schwer lösliches Natriumsalz. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist braunrot gefärbt.

Sulfoxid des Sulfides. Zu einer Lösung von 1 g des Sulfides in 20 ccm konz. Schwefelsäure fügt man ein Gemisch aus 0.15 g Salpetersäure(1.4) und 5ccm konz. Schwefelsäure. Die anfangs braunrote Lösung hellt sich auf und nimmt eine rötlichgelbe Farbe an. Beim Eingießen in Wasser fällt das Sulfoxid aus, das sich durch Umkristallisieren aus Nitro-benzol reinigen läßt. Feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 287°. In Nitro-benzol ziemlich leicht löslich, schwer in Xylol, sehr schwer in Eisessig und in Alkohol.

0.1179 g Sbst.: 0.0550 g BaSO₄.

C₂₈H₁₄O₇S. Ber. S 6.49. Gef. S 6.41.

Kocht man das Sulfoxid mit Bromwasserstoff-Eisessig, dann wird es rasch zum Sulfid reduziert.

4-Oxy-anthrachinon-1-sulfonsäure.

Zu einer Lösung von 1 Tl. Di-[4-oxy-1-anthrachinonyl]-disulfid in 10 Tln. konz. Schwefelsäure gibt man unter Rühren soviel Perhydrol, bis die anfänglich violette Farbe der Lösung in hellbraun umgeschlagen ist. Dann gießt man in 70 Tle. Wasser und filtriert sofort von ungelösten Verunreinigungen ab. Beim Erkalten des Filtrats krystallisiert die Sulfonsäure in gelbbraun gefärbten Nadeln aus. Sie läßt sich durch Lösen in wenig Wasser und Ausfällen mit konzentrierter Salzsäure reinigen. Die trockne Säure läßt sich auch aus Eisessig umkristallisieren. Sie fängt bei 197° an sich gelb zu färben und ist bei 220° geschmolzen.

Natrium- und Ammoniumsalz sind in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisieren in rotbraunen, metallisch glänzenden Blättchen.

0.1708 g Sbst : 0.1309 g BaSO₄.

C₁₄H₈O₆S. Ber. S 10.54. Gef. S 10.53.

4-Oxy-3-nitro-anthrachinon-1-sulfonsäure (II.)

Fügt man zu der Lösung von 1 Teil Disulfid in 10 Teilen konz. Schwefelsäure eine Lösung von 0.8 Teilen Salpetersäure (1.4) in 5 Teilen Schwefelsäure, dann wird die vorher violette Lösung rotbraun. Man gießt in 70 Teile Wasser, filtriert und kühlt ab. Das in glänzenden, gelben Blättchen krystallisierende Reaktionsprodukt ist in kaltem Wasser leicht löslich, wird aber durch starke Säuren aus dieser Lösung zur Abscheidung gebracht. Die so gewonnenen Krystalle enthalten Krystallwasser und sind in Eisessig sehr leicht löslich. Beim Trocknen im Toluolbad entweicht das Krystallwasser und nun lässt sich die Säure aus Eisessig umkrystallisieren. Man erhält gelbe, rhombische Prismen, die bei 255° anfangen sich schwarz zu färben und bei 278° schmelzen.

0.1427 g Sbst.: 0.0931 g. BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_8\text{NS}$. Ber. S 9.18. Gef. S 8.97.

Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalz sind in kaltem Wasser schwer löslich. Alle drei krystallisieren in Form gelbfärbter, glänzender Blättchen.

0.2807 g Sbst.: 7.15 ccm N (15°, 749 mm)

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8\text{NSNa}$. Ber. N 3.78. Gef. N 3.70.

4-Oxy-anthrachinon-1-sulfochlorid (I.).

1 g des Dioxy-dianthrachinonyl-disulfides wird in 25 Teilen Chloroform oder Eisessig verteilt und ein mäßig starker Chlorstrom etwa 4 Minuten eingeleitet. Das Disulfid geht in Lösung und das Reaktionsprodukt scheidet sich in Krystallen aus. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform erhält man es in Form goldglänzender Blättchen, die bei 246° schmelzen. In Chloroform, Eisessig und Benzol mäßig löslich, schwerer in Benzin. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung.

0.1734 g Sbst.: 0.1297 g BaSO_4 , 0.0784 g AgCl .

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_5\text{SCl}$. Ber. S 9.94, Cl 10.99.

Gef. » 10.27, » 11.18.

Daß ein Sulfochlorid vorliegt, folgt daraus, daß mit Wasser langsam Umwandlung in die schon beschriebene, entsprechende Sulfonsäure stattfindet und mit Anilin in Eisessig-Lösung ein Sulfoanilid entsteht.

Sulfoanilid. Aus Eisessig krystallisiert es in gelben, glänzenden Nadeln, die Krystall-Eisessig enthalten, den sie schon beim Auswaschen mit Alkohol abgeben, wobei sie ihren Glanz verlieren. Schmp. 199°.

0.1419 g Sbst.: 0.0900 g BaSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{SN}$. Ber. S 8.45. Gef. S 8.75.

4-Methoxy-1-brom-anthrachinon.

5 g trocknes, gepulvertes Natriumsalz des 4-Oxy-1-brom-anthrachinons werden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben mit 10 ccm Dimethylsulfat rasch zum Sieden erhitzt und 5 Minuten lang gekocht. Das beim Erkalten erstarrende Reaktionsprodukt wird gepulvert und dann unter Zusatz von etwas Alkohol solange mit Natronlauge ausgekocht, bis der Rückstand eine hellere Farbe angenommen hat und mit alkoholischem Natron keine starke Rotfärbung mehr gibt. Dann wird abgesaugt, mit heißem Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 195° in Eisessig ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol.

0.1410 g Sbst.: 0.0834 g Ag Br.

$C_{15}H_9O_3Br$. Ber. Br 25.22. Gef. Br 25.18.

Di-[4-methoxy-1-anthrachinonyl]-disulfid¹⁾.

6.4 g des vorher beschriebenen Brom-methoxy-anthrachinons werden in 50 ccm Alkohol verteilt und auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dann gibt man eine Lösung von Natriumdisulfid in 10 ccm Wasser hinzu, das man aus 4 g Natriumsulfid und 0.5 g Schwefel bereitet hat. Die Lösung färbt sich beim Kochen blauviolett. Nach einer Stunde gießt man in Wasser und saugt das ausgeschiedene Reaktionsprodukt ab, kocht es mit Eisessig aus und kristallisiert aus Nitro-benzol um. Gelbe Nadeln, die bei 285° schmelzen. In Nitro-benzol und in Tetrachlor-äthan ziemlich leicht löslich, schwerer in Xylool, sehr schwer in Alkohol, Eisessig und in Benzol.

0.1090 g Sbst.: 0.0950 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{18}O_6S_2$. Ber. S 11.92. Gef. S 11.99.

Wird das in Chloroform verteilte Disulfid mit Brom versetzt, dann entsteht kein Arylschwefelbromid. Auch nach stundenlangem Kochen ist das Halogen noch nicht aufgenommen. Die Einwirkung von Chlor führt auch nicht zu dem gewünschten Schwefelchlorid, sondern, wie bei der freien Oxyverbindung, unmittelbar zu einem Sulfochlorid, das nicht näher untersucht wurde.

[4-Methoxy-1-anthrachinonyl]-methyl-sulfid.

Wird das vorher beschriebene Disulfid mit Alkohol angerührt, Natronlauge und Natriumsulfid oder Traubenzucker hinzugefügt und erhitzt, dann bildet sich das tiefblau gefärbte Natriumsalz des Mercaptans. Die nach Zugabe von heißem Wasser filtrierte Lösung wird mit Dimethylsulfat geschüttelt und das sich ausscheidende Sulfid aus-

¹⁾ Von Gattermann aus 1-Amino-4-methoxy-anthrachinon gewonnen. A. 393, 156 [1912].

Eisessig umkristallisiert. Orangerote Nadelchen, die bei 187° schmelzen. In Eisessig ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün gefärbt.

0.1503 g Sbst.: 0.1264 g BaSO₄.

C₁₆H₁₂O₃S. Ber. S 11.29. Gef. S 11.55.

**II. 4-Amino-1-anthrachinonyl-mercaptopan und Abkömmlinge.
Di-[4-amino-1-anthrachinonyl]-disulfid¹⁾.**

Man verteilt 26 g 1-Amino-4-chlor-anthrachinon in 400 ccm Alkohol, erhitzt zum Sieden und versetzt mit einer Lösung von Natriumdisulfid, dargestellt aus 24 g Natriumsulfid, 4.5 g gepulvertem Schwefel und 50 ccm Wasser. Nach 1/2-stündigem Kochen läßt man erkalten, saugt das rotviolette Disulfid ab und kocht es mit Eisessig aus. Zur Weiterverarbeitung ist es so genügend rein. Aus Nitrobenzol, in dem es sich heiß leicht löst, kristallisiert es in violetten, bronzeglänzenden, derben Krystallen, die über 300° schmelzen. Durch Natriumsulfid wird es zum Mercaptan reduziert, dessen Alkalosalze blau gefärbt sind.

Rein ließ sich das Mercaptan nicht erhalten, da es außerordentlich leicht Oxydation erleidet.

3-Chlor-4-amino-anthrachinon-1-sulfochlorid (III).

1 Tl. fein gepulvertes Diamino-disulfid wird in 20 ccm Chloroform verteilt und ein kräftiger, feuchter Chlorstrom hindurchgeleitet. Unter Erwärmung tritt Lösung ein. Ehe alles gelöst ist, unterbricht man die Chlorierung und filtriert schnell von Ungelöstem ab. Beim Erkalten des Filtrats fällt das Chlorid aus. Durch Umkristallisieren aus Chloroform erhält man es in orangefarbenen Nadeln, aus Benzol in tafelförmigen, gelbroten Krystallen. Bei 200° fängt es an sich dunkler zu färben und schmilzt, rasch erhitzt, bei 230°.

0.1857 g Sbst.: 6.75 ccm N (19°, 750 mm). — 0.2239 g Sbst.: 0.1801 g AgCl, 0.1507 g BaSO₄.

C₁₄H₇O₄Cl₂NS. Ber. N 3.95, Cl 19.91, S 9.00.

Gef. » 4.12, » 19.89, » 9.24.

Beim Kochen mit wäßrigem Alkohol wird das Chlorid zur Sulfonsäure verseift.

3-Chlor-4-amino-anthrachinon-1-sulfonsäure.

Die alkoholische Lösung des Sulfochlorides versetzt man mit Natriumlauge im Überschuß. Das sich alsbald ausscheidende, leuchtend

¹⁾ Von Gattermann, ausgehend vom 1,4-Diamino-anthrachinon, gewonnen, A. 393, 158 [1912].

rot gefärbte Natriumsalz der Sulfonsäure wird abgesaugt und in heißem Wasser gelöst. Auf Zusatz von konz. Salzsäure zu dieser Lösung krystallisiert die Sulfonsäure in orangegelben, feinen Nadeln aus. Zur Reinigung wird sie noch einmal aus Eisessig umkristallisiert. Beim Trocknen verlieren die Krystalle Krystallwasser und nehmen eine braune Farbe an. An der Luft ziehen sie wieder Wasser an und werden orangegelb. Die trockne Verbindung schmilzt bei 217° und erleidet dabei Zersetzung.

0.1772 g Sbst.: 0.0769 g AgCl, 0.1245 g BaSO₄.

C₁₄H₈O₅SClN. Ber. Cl 10.50, S 9.50.

Gef. » 10.73, » 9.65.

Ammoniumsalz. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und fällt darum aus den Lösungen der Säure auf Zusatz von Ammoniak oder Ammoniumsalzen aus. Aus Alkohol krystallisiert es in feinen, roten Nadeln, die unscharf bei 304° schmelzen.

0.1540 g Sbst.: 0.0610 g AgCl, 0.1050 g BaSO₄.

C₁₄H₁₁O₅N₂SCl. Ber. Cl 10.00, S 9.04.

Gef. » 9.79, » 9.36.

Setzt man zur heißen, wässrigen Lösung der Sulfonsäure Brom, dann fällt ein orangeroter, feinnadeliger Niederschlag aus, der sich als schwefelfrei erweist. Die Sulfogruppe ist durch Brom verdrängt. Aus Eisessig umkristallisiert, schmilzt das 3-Chlor-1-brom-4-amino-anthrachinon bei 217°.

Ber. für C₁₄H₇O₂NClBr. 0.1356 g AgCl, AgBr. Gef. 0.1346 g.

Sulfoanilid. Aus dem Sulfochlorid mit Anilin in Benzollösung dargestellt und durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Derbe, braunrote Krystalle, die bei 210° schmelzen.

0.0679 g Sbst.: 0.0236 g AgCl.

C₂₀H₁₃O₄N₂SCl. Ber. Cl 8.59. Gef. Cl 8.60.

4-Amino-anthrachinonyl-1-schwefelbromid (IV).

Ein Gemisch von 5 g Amino-anthrachinonyldisulfid und 50 ccm Chloroform versetzt man mit 5 g Brom und kocht 1/2, Stde. Die Lösung ist zunächst violettrot gefärbt, das Reaktionsprodukt orangegelb. Nach dem Erkalten wird es abgesaugt und mit Chloroform und Benzin ausgewaschen. Es besteht aus dem bromwasserstoffsäuren Salz des Aminoschwefelbromides, dem aber noch andere Reaktionsprodukte beigemengt sind. Wegen seiner leichten Zersetzlichkeit gelingt es nur schwer, das Schwefelbromid aus dem Gemisch herauszureinigen. Zur Verarbeitung auf die Amino-anthrachinon-sulfensäure lässt sich das Rohprodukt aber unmittelbar benutzen.

Ein reineres Amino-anthrachinonylschwefelbromid gewinnt man aus der später beschriebenen Amino-anthrachinon-sulfinsäure, indem

man diese mit Bromwasserstoff-Eisessig behandelt, wobei die Sulfinsäure zum Schwefelbromid reduziert wird¹⁾.

Orangegelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen über 200° zersetzen.

Da die Verbindung schon beim Trocknen im Exsiccator Bromwasserstoff verliert, erhält man bei der Analyse nur Annäherungswerte. Daß wirklich das bromwasserstoffsäure Salz des Amino-antrachinonyl-schwefelbromides vorliegt, das folgt aus ihrem Verhalten.

0.1438 g Sbst.: 0.1237 g AgBr, 0.0819 g BaSO₄.

C₁₄H₉O₂NSBr₂. Ber. Br 38.53, S 7.72.

Gef. » 36.61, » 7.82.

In Berührung mit Alkohol oder mit Eisessig und Wasser färbt sich das Salz violett. Es bildet sich die freie Aminoverbindung, die aber ganz unbeständig ist und sich darum nicht rein darstellen ließ.

Mit Resorcin kuppelt es zu einem Derivat des Anthrachinonyl-resorcyl-sulfids.

In wäßrigen Alkalien löst es sich mit tiefgrüner Farbe. Dabei bildeten sich Salze der 4-Amino-antrachinon-1-sulfensäure.

Schwefelanilid. Aus dem Schwefelbromid mit Anilin in Benzollösung gewonnen. Rotviolette, derbe Nadelchen, die bei 180° unter Zersetzung schmelzen. Erhitzt man bei Gegenwart von etwas Alkohol mit Natronlauge und Natriumdisulfid, dann tritt Lösung ein und Anilin entweicht. In der tiefblauen Lösung befindet sich das Mercaptan.

[4-Amino-1-antrachinonyl]-resorcyl-sulfid (V).

Zu einer siedenden Lösung von 5 g Resorcin in 50 ccm Eisessig gibt man nach und nach 5 g bromwasserstoffsäures Amino-antrachinonyl-schwefelbromid. Umsetzung tritt unter Bromwasserstoff-Entwicklung sofort ein, und man erhält eine klare Lösung. Man kocht 1 Minute lang und gießt dann die rotbraune Lösung in Wasser, wobei unter Hydrolyse des Bromhydrats die freie Base des Sulfides als blauer Niederschlag ausfällt. Zur Reinigung löst man zunächst in verdünnter Natronlauge, filtriert Ungelöstes ab und fällt mit Säuren wieder aus. Dann krystallisiert man aus Eisessig um. Bräunlichviolette Blättchen, die bei 247° schmelzen. In Alkohol leicht löslich, schwerer in Eisessig, schwer in Benzol. Die Lösungen sind rot gefärbt. Natronlauge löst mit blau-violetter Farbe, konz. Schwefelsäure mit roter.

Aus Eisessig krystallisiert die Verbindung mit einem Molekül Essigsäure, das sie erst bei 140° abgibt.

1) Fries und Schürmann, B. 47, 1195 [1914].

0.1522 g Sbst.: 0.0844 g BaSO₄.

C₂₀H₁₈O₄NS, C₉H₈O₂. Ber. S 7.51. Gef. S 7.61.

4-Amino-anthrachinon-1-sulfensäure (VII).

5 g 4-Amino-anthrachinonyl-1-schwefelbromid trägt man langsam in ein aus 20 ccm 1/2-normaler Kalilauge und 200 ccm Wasser bereitete Alkalilösung und schüttelt solange, bis sich der größte Teil des Bromides gelöst hat. Dann filtriert man, versetzt das Filtrat mit 50 ccm 33-proz. Kalilauge und läßt einen Tag im verschlossenen Gefäß stehen. Das Kaliumsalz der Sulfensäure scheidet sich dann in tiefgrünen, metallisch glänzenden Nadeln ab, die man scharf absaugt und dann zwischen Filtrierpapier abpreßt.

Da das Salz sich mit Wasser nicht auswaschen läßt, ohne daß es Zersetzung erleidet, so gelang es uns nicht, es frei von anhaftendem Kali zu erhalten. Die Analysenwerte lassen darum zu wünschen übrig.

0.1662 g Sbst.: 0.1129 g BaSO₄. — 0.1530 g Sbst.: 0.0451 g K₂SO₄.

C₁₄H₈O₃NSK. Ber. S 10.36, K 12.66.

Gef. » 9.32, » 13.24.

Da das Salz mit Bromwasserstoff-Eisessig das Schwefelbromid zurückliefert, da es weiter durch Oxydation mittels Luftsauerstoff in eine Sulfinsäure und mit Dimethylsulfat in ein Sulfoxid übergeführt wird, so besteht für uns kein Zweifel daran, daß in ihm ein sulfensaures Salz vorliegt.

Alle Versuche zur Gewinnung der freien Sulfensäure waren ohne Erfolg.

Durch Hydrolyse der Salze oder beim Ansäuren erhält man ein rotes Produkt, das aber ein Gemisch ist, aus dem wir die Sulfinsäure und das Disulfid abtrennen konnten, und das wahrscheinlich noch Disulfoxid enthält.

[4-Amino-1-anthrachinonyl]-methyl-sulfoxid (IX).

Schüttelt man die alkalische Lösung des vorher beschriebenen sulfensauren Salzes mit Dimethylsulfat, dann geht die grüne Farbe der Lösung allmählich in eine rote über, und es scheiden sich die feinen roten Nadeln des Sulfoxides aus, die man nochmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Sie schmelzen bei 234°. In verdünntem Alkohol und in Eisessig sind sie ziemlich leicht löslich, schwerer in reinem Alkohol.

0.1412 g Sbst.: 0.1166 g BaSO₄.

C₁₅H₁₁O₃NS. Ber. S 11.24. Gef. S 11.34.

Durch Bromwasserstoff-Eisessig wird das Sulfoxid zu dem bereits von Gattermann¹⁾ beschriebenen [4-Amino-1-anthrachinonyl]-methyl-sulfid reduziert, dessen Schmelzpunkt wir aber etwas höher, bei 210°, fanden.

0.1486 g Sbst.: 0.1239 g BaSO₄.

C₁₅H₁₁O₂NS. Ber. S 11.24. Gef. S 11.45.

Aus dem alkalischen Filtrat des Sulfoxides fällt Salzsäure eine in Soda lösliche Verbindung, die sich als Sulfinsäure erweist, und die unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs nebenher entstanden ist.

4-Amino-anthrachinon-1-sulfinsäure (VIII).

Durch die alkalische Lösung der Amino-anthrachinon-sulfensäure leitet man einen Luftstrom, bis die grüne Farbe der Lösung einer rein roten Platz gemacht hat. Dies dauert einige Stunden. Aus der roten Lösung fällt beim Ansäuern die Sulfinsäure aus, die man so reinigt, daß man sie in wenig Soda lösigt, die Lösung mit viel Wasser verdünnt, von Ungelöstem abfiltriert und nun mit Säuren wieder abscheidet. Rote Nadeln, die unter Zersetzung bei 191° schmelzen.

0.1180 g Sbst.: 0.0934 g BaSO₄.

C₁₄H₉O₄NS. Ber. S 11.16. Gef. S 11.23.

Das Kaliumsalz der Sulfinsäure ist in Wasser schwer löslich und krystallisiert in bronzeglänzenden Nadeln. In Eisessiglösung wird die Säure durch Bromwasserstoff zum 4-Amino-1-anthrachinonyl-schwefelbromid reduziert.

244. Hermann Leuchs und Walter Hintze: Übergang der Methyl-ammoniumsalze aus Brucin und Apomethyl-brucin in Chinone.

(Über Strychnos-Alkaloide, XXVII.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1919.)

Das Salz der quartären Ammoniumbase, das leicht durch Anlagerung von Dimethylsulfat an Brucin entsteht, zeigt ebenso wie das Brucin selbst die rote Farbreaktion mit Salpetersäure, die auf Chinonbildung beruht. Aus der bei 0° entstehenden roten Lösung läßt sich aber hier das Chinon nicht in freier Form oder als Salz abscheiden; deshalb wurde zu seinem Nachweis sofort bei 0° mit

¹⁾ loc. cit. S. 159.