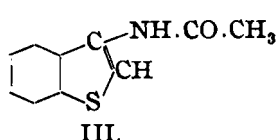
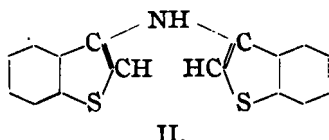
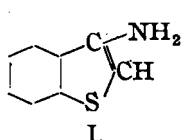


## 227. W. König und G. Hamprecht: Über die Einwirkung von Ammoniak auf 3-Oxy-thionaphthen<sup>1)</sup>.

[Aus d. Laborat. für Farben- u. Textilchemie d. Sächs. Techn. Hochschule Dresden.]  
(Eingegangen am 12. Mai 1930.)

Für die Darstellung gewisser *strepto*-Polymethinfarbstoffe benötigten wir das bereits von Friedländer<sup>2)</sup> im Zuge seiner berühmten Thio-indigo-Arbeiten auf umständlichem Wege synthetisierte 3-Amino-thionaphthen (I).



Da es wegen der Analogie des 3-Oxy-thionaphthens mit dem  $\alpha$ -Naphthol aussichtsreicher erschien, die gewünschte Base durch Wechselwirkung jenes hydroxylierten Thionaphthens — das seinerseits bekanntlich aus der technischen „Thio-indoxyl-Schmelze“ bequem erhältlich ist — mit Ammoniak zu gewinnen, so haben wir die Umsetzung dieser beiden Komponenten unter verschiedenen Bedingungen studiert. Zunächst wurde der Austausch der Hydroxyl- durch die Aminogruppe mit Hilfe von Chlorzink- bzw. Chlorcalcium-Ammoniak bei relativ hoher Temperatur (ca. 270°) herbeizuführen gesucht. Das begehrte Amin war aber hierbei nur in sehr geringer Menge als Acetylverbindung zu fassen, weil es sich gleich in das — inzwischen von K. Fries und E. Hemmecke<sup>3)</sup> auf anderem Wege erhaltene — Di-(thionaphthenyl-3)-amin (II) umgewandelt hatte. Diese sekundäre Base bildete sich auch dann noch in ca. 90-proz. Ausbeute, als die Umsetzungs-Bedingungen stark gemildert wurden: Einwirkung von 12-proz. Ammoniak bei einer Temperatur von 180° neben Zugabe von Zinkoxyd. Das gleiche Resultat stellte sich ein, als nach Bucherer<sup>4)</sup> 3-Oxy-thionaphthen mit Ammoniumsulfid bei ca. 100° zur Reaktion gebracht wurde. Als dann schließlich jedes Kondensationsmittel weggelassen wurde, ergab sich ebenfalls schon bei 180° mit verd. wäßrigem Ammoniak eine gute Ausbeute an dem Imin II, während nur Spuren des primären Amins als Acetylderivat (III) isoliert werden konnten.

Daraufhin wurde nach der Calmschen<sup>5)</sup> Methode dieses Acetylderivat unmittelbar aus 3-Oxy-thionaphthen und Acetamid in Eisessig-Lösung herzustellen gesucht. Es bildete sich auch; aber in der Hauptsache war doch wieder Imin entstanden. Erst als bei einem derartigen Versuch die Reaktionsdauer auf 6 Stdn. herabgesetzt wurde, gelang es, ca. 30% der theoretisch zu erwartenden Menge des Acetylderivates zu gewinnen. Leider war damit für die Erreichung des Endziels noch nichts gewonnen, weil sich dieses Acetylamin beim Verseifen außerordentlich rasch infolge der schon von Friedländer festgestellten Hydrolyse des primär gebildeten Amins

<sup>1)</sup> Diplom-Arbeit von G. Hamprecht, Dresden 1924.

<sup>2)</sup> A. **351**, 418 [1907]; dort als  $\alpha$ -Amino-thionaphthen bezeichnet.

<sup>3)</sup> A. **470**, 8 [1929].

<sup>4)</sup> Ztschr. angew. Chem. **17**, 1073 [1904]; ferner Journ. prakt. Chem. [2] **69**, 11, 71, 433, usw.

<sup>5)</sup> B. **15**, 615 [1882].

in 3-Oxy-thionaphthen umwandelt. Schließlich gelangten wir in der Weise zum Ziele, daß wir die Konzentration des Ammoniaks in der wäßrigen Phase systematisch erhöhten und gleichzeitig die Reaktions-Dauer und -Temperatur heruntersetzten. Mit ca. 50-proz. Ammoniak erhielten wir bei 5-stdg. Erhitzen auf etwa 130° ein Produkt, das bei der nachfolgenden Wasserdampf-Destillation den stark fäkalen Geruch des 3-Amino-thionaphthens zeigte. Es konnte aus dem wäßrigen Destillat beim Versetzen mit Acetanhydrid in Gestalt eines dicken Niederschlages des Acetylamins III isoliert werden. Wurde die wäßrige Lösung nur ausgeäthert, so ließ sich durch Verdunsten des Lösungsmittels nach vorherigem Trocknen die Base als dickliches, schwach gelbes Öl gewinnen, das auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar war. Es zeigte alle von Friedländer angegebenen Eigenschaften und konnte u. a. auch in die bei späterer Gelegenheit zu beschreibenden, oben erwähnten Farbstoffe übergeführt werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Di-(thionaphthenyl-3)-amin (II).

10 g 3-Oxy-thionaphthen werden mit 50 g wäßrigem Ammoniak von 12% 14 Stdn. auf 180° erhitzt. Man destilliert das Reaktionsgemisch mit Dampf und extrahiert den Kolbenrückstand mit Äther: Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die mit Ätzkali vorher getrocknete ätherische Lösung fällt man die Base als hellgelbes Salz aus. Die Ausbeute beträgt etwa 90%.

Die freie Base ließ sich aus der tiefer gelben alkohol. Lösung des Salzes mit verd. Natronlauge ausfällen und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und Ligroin in gelbliche Blättchen vom Schmp. 114° überführen. Mit *p*-Nitrophenyl-diazohydrat gibt sie in neutraler Lösung eine gelbe Diazoaminoverbindung, die sich mit Säuren in einen gelbroten *o*-Aminoazofarbstoff umwandelt.

Analyse des Chlorhydrats: 0.2205 g Sbst.: 8.14 ccm N (20°, 757 mm). — 0.1545 g Sbst.: 0.2241 g BaSO<sub>4</sub>, 0.0709 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>NS<sub>2</sub>Cl. Ber. N 4.41, S 20.18, Cl 11.16. Gef. N 4.28, S 19.92, Cl 11.35.

#### 3-Amino-thionaphthen (I).

Eine durch Kältemischung gekühlte, konz. wäßrige Ammoniak-Lösung wird durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak auf einen Gehalt von ca. 50% NH<sub>3</sub> gebracht. 900 ccm dieser Lösung werden in einem rund 1 l fassenden Autoklaven mit 10 g 3-Oxy-thionaphthen 6 Stdn. auf ca. 135° erhitzt, dann wird der — zwecks Zurückhaltung unumgesetzten Oxy-thionaphthens mit etwas Natronlauge versetzte — Autoklaven-Inhalt solange mit Dampf destilliert, bis eine Probe des Destillates nicht mehr mit Diazoverbindungen kuppelt. Die erhaltene, nur schwach getrübbte, wäßrige Lösung liefert beim Ausäthern etc. in reichlicher Menge das 3-Amino-thionaphthen in Gestalt eines gelblichen Öles, das weder erstarrt, noch einen einheitlichen Siedepunkt aufweist, da es durch Ammoniak-Abspaltung äußerst leicht in das Imin II übergeht. Die primäre Base läßt sich aber bequem durch Überführung in das nachstehend beschriebene Acetylderivat identifizieren.

## 3-Acetylamino-thionaphthen (III).

In geringer Ausbeute wurde diese Substanz durch Zusatz von Acetanhydrid zu dem bei der Darstellung des Imins II erhaltenen Dampfdestillat gewonnen. In größerer Menge kann man sie als dicken, weißen Niederschlag sehr bequem bekommen, wenn man das bei dem eben geschilderten Versuche erhältliche Wasserdampf-Destillat mit Essigsäure-anhydrid durchschüttelt. Aus Wasser umkrystallisiert, zeigt dann die Verbindung den bereits von Friedländer festgestellten Schmp. 169°.

0.080 g Sbst.: 5.24 ccm N (25°, 746 mm).

$C_{10}H_9ONS$ . Ber. N 7.33. Gef. N 7.36.

Die gleiche Substanz erhält man auch, wenn man wie folgt verfährt: 4 g 3-Oxy-thionaphthen werden mit 20 g Eisessig und 7 g Acetamid 6 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man braucht dann die Lösung nur mit Wasser zu verdünnen und den ausfallenden Niederschlag 1-mal aus Wasser umzukrystallisieren, um das Acetylerivat in ca. 30-proz. Ausbeute rein zu bekommen.

## 228. Peter Klason: Beiträge zur Konstitution des Lignins, XII. Mitteil.: Über die quantitative Zusammensetzung des Lignins in verschiedenen Pflanzen.

(Eingegangen am 30. April 1930.)

Nach früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> erhält man bei der Sulfit-Kochung des Fichtenholzes bei 100° eine Sulfonsäure, deren  $\beta$ -Naphthylamin-Salz die Formel  $3C_{10}H_{10}O_3, H_2SO_3, C_{10}H_9N - H_2O$  hat. Bei diesen früheren Untersuchungen hatte sich auch bereits gezeigt, daß bei längerer Kochzeit und namentlich bei höheren Temperaturen der Schwefelgehalt der Säure erhöht wurde, so daß schließlich eine Säure gewonnen werden konnte, deren Naphthylamin-Salz nahezu der Formel  $C_{10}H_{10}O_3, H_2SO_3, C_{10}H_9N - H_2O$  entsprach. Synthetische Versuche<sup>2)</sup> lehrten dann, daß diese Verbindung  $C_{10}H_{10}O_3$  als eine für schweflige Säure additionsfähige Form des Coniferylaldehyds ( $\alpha$ -Coniferylaldehyd) anzusehen sei.

Gut durchgeführte Sulfit-Kochungen in der Technik zeigten nunmehr, daß die Ablauge zwar ebenfalls ein Naphthylamin-Salz von der Formel  $3C_{10}H_{10}O_3, H_2SO_3, C_{10}H_9N - H_2O$  gibt, daß in der Mutterlauge dabei aber gleichzeitig in kleinen Mengen Sulfonsäuren von höherem Schwefelgehalt vorhanden sind.

Das Holz der unten angeführten Nadelhölzer wurde bei diesen Versuchen im Dampfschrank etwa 2 Tage mit nahezu gesättigter schwefliger Säure gekocht; dann wurden aus den erhaltenen Laugen die  $\beta$ -Naphthylamin-Salze dargestellt. Diese wiesen alle die gleichen physikalischen Eigenschaften auf.

Die Analysen-Proben wurden zuletzt bei 120—130° getrocknet. Der Gehalt an Sauerstoff ist berechnet.

<sup>1)</sup> B. 53, 1864 [1920], 55, 448 [1922], 57, 300 [1924], 58, 375, 1761 [1925], 61, 171, 614 [1928], 62, 635, 2523 [1929], 63, 792 [1930].

<sup>2)</sup> B. 63, 912 [1930].