

Zur Gewinnung der freien Amino-säure kocht man den Ester mit Barytwasser, bis Lösung erfolgt ist, fällt dann das Barium genau mit Schwefelsäure aus und dampft zur Trockne. Zur Reinigung löst man den Rückstand in Methanol und setzt Essigester bis zur beginnenden Trübung zu. Die Säure scheidet sich in Form von weißen Blättchen ab, die bei 167° schmelzen.

3.5.5-Trimethyl-metoxazin-tetrahydrid (VI, R = H).

5 g β -Methylamino- α, α -dimethyl-propylalkohol werden in 5 g 35-proz. Formaldehyd-Lösung gelöst, wobei Erwärmung eintritt. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Kaliumcarbonat gesättigt. Das abgeschiedene Öl wird im Vakuum destilliert und siedet unter 12 mm bei $40-42^{\circ}$. Es reagiert stark alkalisch und ist mit Äther und Alkohol mischbar.

Das salzaure Salz krystallisiert aus Aceton mit dem Schmp. 203° . Das Jodmethylyat bildet (aus Aceton) Krystallnadeln, die bei 210° schmelzen.

2-Phenyl-3.5.5-trimethyl-metoxazin-tetrahydrid (VI, R = C_6H_5).

Eine Lösung von 1 Tl. β -Methylamino- α, α -dimethyl-propylalkohol in 1 Tl. Benzaldehyd wird $1/2$ Stde. auf $60-70^{\circ}$ erwärmt, wobei starke Trübung auftritt. Nach dem Erkalten gibt man 2 Tle. Äther hinzu und schüttelt 3-mal mit 1 Tl. Wasser aus. Der Äther-Rückstand wird im Vakuum destilliert und siedet unter 12 mm bei 124° . Die Base ist ein farbloses, alkalisch reagierendes Öl. Sie ist ziemlich unbeständig und spaltet schon beim Stehen leicht Benzaldehyd ab.

Salzaures Salz: In eine Lösung von 1 Tl. Base in 20 Tln. absoluten Äther wird Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Salz scheidet sich als weißes Pulver ab, das nach Auswaschen mit Äther analysenrein ist. Die wäßrige Lösung des Salzes trübt sich alsbald unter Abscheidung von Benzaldehyd. — Das Jodmethylyat krystallisiert aus Aceton mit dem Schmp. 160° .

79. Karl Fürst und Rudolf Pollak: Zur Ozon-Spaltung von kern-substituierten Derivaten des Thioindigos als Mittel zur Konstitutions-Aufklärung von Farbstoffen der Thioindigo-Reihe.

[Aus d. Bundes-Lehr- u. Versuchsanstalt für chem. Industrie, Wien.]
(Eingegangen am 20. Januar 1932.)

In einer im Jahre 1931 erschienenen Arbeit von R. Pummerer und F. Luther¹⁾ wird unter anderem die Konstitutions-Bestimmung eines indigoiden Farbstoffes mit einem Thionaphthen-Reste, nämlich des 2-Thionaphthen-9-phenanthren-indigos, durch Ozon-Spaltung beschrieben.

Über Versuche, durch oxydative Aufspaltung von Farbstoffen der Thioindigo-Reihe in sauren Medien zu wohldefinierten, identifizierbaren Spaltprodukten zu gelangen, erschien erst vor kurzer Zeit eine Veröffentlichung von E. Riesz²⁾, in welcher der Verfasser die oxydative Aufspaltung des Thioindigorots durch Einwirkung von Salpetersäure beschreibt und bemerkt, daß „diese Methode einerseits die Möglichkeit biete, thioindigoide Farbstoffe noch unbekannter Konstitution in bekannte Verbindungen über-

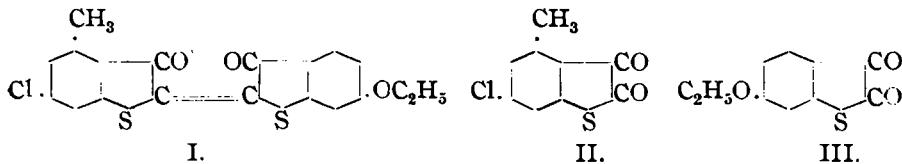
¹⁾ B. 64, 832 [1931].

²⁾ B. 64, 1893 [1931].

zuführen und sie auf diese Weise aufzuklären, andererseits jedoch gestatte, in aromatische Sulfonsäuren, Sulfochloride oder Mercaptane eine Carboxylgruppe in Orthostellung einzuführen, wobei Thio-glykolsäure bzw. Thio-indigo die Zwischenstufen bilden.“

Diese Methode führt zwar beim einfachsten Vertreter dieser Farbstoffklasse, dem Thioindigo, zu einem Erfolge, versagt jedoch, soweit bekannt ist, schon bei verhältnismäßig einfachen kern-substituierten Derivaten dieses Farbstoffes, so z. B. beim 4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlor-2,2'-bis-thionaphthen-indigo, beim Gemenge dieses mit 6,6'-Diäthoxy-2,2'-bis-thionaphthen-indigo und beim 4-Methyl-6-chlor-6'-äthoxy-2,2'-bis-thionaphthen-indigo. Dagegen leistete uns die von R. Pummerer angegebene Methode der Ozon-Spaltung auch bei kern-substituierten Derivaten des Bis-thionaphthen-indigos ausgezeichnete Dienste.

Gelegentlich größerer Arbeiten auf dem Gebiete der indigoiden Farbstoffe wurde von uns diese Methode für den Konstitutions-Nachweis einiger kern-substituierter Derivate des Thioindigos herangezogen. Unter gelinder Oxydation an der Stelle der Doppelbindung führt die Ozonisierung zu Thionaphthenchinonen als Spaltprodukten, die nach ihrer Isolierung und Reindarstellung wertvolle Rückschlüsse auf die Konstitution der untersuchten Verbindungen gestatten. Als charakteristische Beispiele mögen im folgenden die Ozon-Spaltung des 4-Methyl-6-chlor-6'-äthoxy-2,2'-bis-thionaphthen-indigos (I), die zur Isolierung des 4-Methyl-6-chlor-thionaphthenchinons (II) und des 6-Äthoxy-thionaphthenchinons (III) führte, und die analog verlaufende Ozon-Spaltung eines Gemisches von 4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlor-2,2'-bis-thionaphthen-indigo mit 6,6'-Diäthoxy-2,2'-bis-thionaphthen-indigo beschrieben werden.



Beschreibung der Versuche.

I. 3,5 g des in fein verteilte Form gebrachten Farbstoffes³⁾ (I) wurden in 600 ccm Nitro-benzol suspendiert und unter zeitweisem Umschütteln 4–5 Stdn. der Einwirkung von 8–10-proz. Ozon unterworfen. Nach Abfiltrieren des unveränderten Farbstoffes (1,5 g) wurde das Filtrat mit 400 ccm Wasser 3 Stdn. kräftig durchgerührt und schließlich das Nitro-benzol mit Wasserdampf abgeblasen. Nach dem vollständigen Abtreiben des Nitro-benzols gingen langsam gelbe Nadeln über. Das wässrige Destillat wurde ausgeäthert und lieferte nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers eine geringe Menge eines bräunlich gelben Körpers, der, ebenso wie die zuerst übergegangenen Nadelchen, zur Reinigung 2-mal in Soda gelöst und mit verd. Schwefelsäure gefällt wurde. Nach mehrmaligem Umkristallisieren

³⁾ Amer. Pat. 1568458; Engl. Pat. 222094.

aus Benzin blieben gelbe Nadeln vom Schmp. $129-130^{\circ}$ zurück. Sie waren löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ferner in Soda und Ätzalkalien, chlor- und schwefel-haltig und ließen sich mit 3-Oxy-thionaphthen leicht zu einem roten Küpenfarbstoff kondensieren. Die auf Grund dieser Eigenschaften und der Analysenwerte vermutete Identität der Substanz mit 4-Methyl-6-chlor-thionaphthenchinon wurde durch den Schmp.⁴⁾ und den Misch-Schmp. mit einem synthetisch hergestellten Vergleichspräparat bestätigt.

Wurde aber abweichend von den obigen Versuchs-Bedingungen die nach dem Übertreiben des Nitro-benzols im Kolben hinterbleibende wäßrige Suspension heiß filtriert, — der Rückstand am Filter erwies sich als unveränderter Farbstoff —, so schied das wäßrige Filtrat beim Stehen über Nacht gelbbraune Krystalle ab, die abgesaugt und getrocknet wurden. Mehrfaches Umlösen aus Benzol lieferte eine gut krystallisierte Substanz vom Schmp. 160° . Sie war in Soda und Ätzalkalien löslich, daraus mit Säure unverändert fällbar und in Benzol etwas schwerer löslich als das 4-Methyl-6-chlor-thionaphthenchinon. Die Analyse gab auf 6-Äthoxy-thionaphthenchinon stimmende Werte.

2.875 mg Sbst.: 6.025 mg CO₂, 1.100 mg H₂O. — 7.400 mg Sbst.: 8.340 mg BaSO₄. C₁₀H₈O₃S. Ber. C 57.66, H 3.87, S 15.41. Gef. C 57.15, H 4.28, S 15.48.

Zum Vergleiche wurde 6-Äthoxy-thionaphthenchinon hergestellt (Schmp. 160°). Der Misch-Schmp. mit der vorhergehend beschriebenen Substanz zeigte keine Depression.

2. Ozonisierungsversuche mit Gemischen von 4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlor-2,2'-bis-thionaphthen-indigo und 6,6'-Diäthoxy-2,2'-bis-thionaphthen-indigo ergaben ebenfalls die gleichen Thionaphthenchinone als Spaltprodukte wie Beispiel I.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß bei der Analyse der vorerwähnten Farbstoffe die Bestimmung des Alkoxygehaltes auf Schwierigkeiten stieß. So ergaben verschiedene Proben dieser Thioindigo-Derivate, besonders wenn sie in krystallisierter Form vorlagen, in der üblichen Zeit (2 Stdn.) teilweise negativen Ausfall, teils nur Bruchteile des theoretischen Wertes. F. Weishut⁵⁾, der bei anderen Substanzen ähnliche Schwierigkeiten beobachtet hat, empfiehlt den Zusatz von Phenol zum Reaktionsgemisch. Auf diese Weise gelang auch uns die Alkoxybestimmung rasch und sicher.

Es dürfte daher bei der analytischen Untersuchung von Thioindigo-Farbstoffen zweckmäßig sein, etwaige Alkoxybestimmungen nach der Methode von F. Weishut auszuführen.

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 504248.

⁵⁾ Monatsh. Chem. 33, 1165 [1912].