

0.1510 g Sbst.: 0.3252 g CO₂, 0.0513 g H₂O. — 0.1278 g Sbst.: 8.0 ccm N (17.5°, 719 mm). — 0.2549 g Sbst.: 0.0994 g Mg₂As₂O₇.

C₂₀H₁₃O₃N₂As (404). Ber. C 59.41, H 3.22, N 6.93, As 18.56.

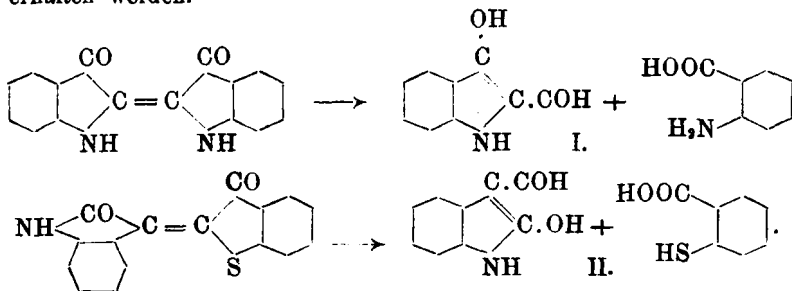
Gef. » 58.74, » 3.80, » 6.96, » 18.83.

Die Phenanthro-phenazin-arsinsäure schmilzt oder zersetzt sich nicht bis 300°, löst sich klar mit hellgelber Farbe in wäßriger Soda und wird daraus durch Säuren in Flocken wieder gefällt. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie kaum löslich. In konzentrierter Schwefelsäure, sowie in Salpetersäure D. 1.4 löst sich der Körper mit rotoranger Farbe; beim Verreiben mit rauchender Salzsäure verwandelt er sich ohne wesentliche Lösung in eine ebenfalls rote Masse. In allen Fällen verschwindet auf Wasserzusatz die intensive Farbe, und es fällt wieder die ursprüngliche hellgelbe Substanz aus. Diese Eigenschaft, die offenbar auf einer Salzbildung beruht, entspricht genau dem Verhalten des Phenanthro-phenazins selbst¹⁾, mit dem die genannte Arsinsäure auch die hellgelbe Farbe gemeinsam hat.

410. P. Friedländer und St. Kielbasinski: Über die Aldehyde des Oxindols, Indoxyls und Oxy-thionaphthens.

(Eingegangen am 20. Oktober 1911.)

Vor einiger Zeit²⁾ konnte gezeigt werden, daß sich Indigblau mit Ätzkali bei 150° in Anthranilsäure und Indoxylaldehyd (I) aufspalten läßt. In analoger Weise konnte der isomere Oxindolaldehyd (II) durch Einwirkung von Ätzalkalien auf Thioindigo-Scharlach R erhalten werden.

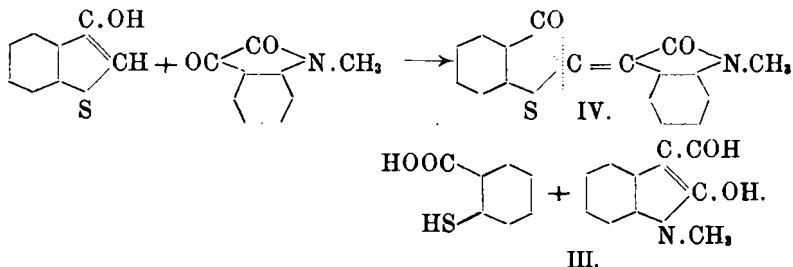


Beide Verbindungen haben wir zunächst durch Darstellung einiger Derivate (Hydrazon, Oxim, Anil usw.) näher charakterisiert. Ein

¹⁾ Hinsberg, loc. cit. und A. 292, 264.

²⁾ P. Friedländer und Erw. Schwenk, B. 43, 1971 [1910]. Von Hrn. E. Schwenk, der durch seinen Eintritt in die Industrie an der Fortsetzung der Untersuchung gehindert wurde, rühren die Angaben über die Darstellung des 2-Oxythionaphthen-3-aldehyds und des 3-Oxythionaphthen-2-aldehyds her.

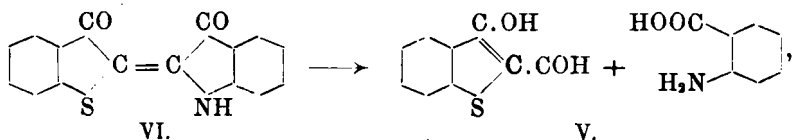
N-Methylderivat des Oxindol-aldehyds (III) ließ sich ferner nach demselben Spaltungsverfahren aus dem Farbstoff (IV) gewinnen, der durch Kondensation von Oxythionaphthen mit *N*-Methyl-isatin leicht erhältlich ist:



Er zeigte ebenfalls die normalen Aldehyd-Reaktionen.

Anormal ist dagegen das Verhalten des Indoxylaldehyds gegen Mineralsäuren, welche ihn bei gelindem Erwärmen in einen intensiv violetten Farbstoff verwandeln, der sich in Alkalien mit blaugrüner Farbe löst. Wir waren anfänglich geneigt, an einen ähnlichen Verlauf der Reaktion zu denken, wie sie nach den Angaben von A. Ellinger und C. Flamand¹⁾ beim Erhitzen von Indol- β -aldehyd mit verdünnter Schwefelsäure vor sich geht. Unter Abspaltung von Aldehydgruppen als Ameisensäure bildet sich ein Farbstoff, der aus 3 Molekülen Indolaldehyd entstanden gedacht wird, ein Triindyl-methan-Farbstoff, ein Repräsentant jener Gruppe von Farbstoffen, die von F. Fischer und P. Wagner²⁾ und von M. Freund und G. Lebach³⁾ aus Aldehyden und α -Alkylindolen erhalten wurden.

In der Tat gleichen die äußeren Erscheinungen der Farbstoffbildung aus Indoxylaldehyd trotz der verschiedenen Stellung der Aldehydgruppe denen bei β -Indolaldehyd außerordentlich, wie wir uns an einer Probe des letzteren, die wir der Liebenswürdigkeit von Prof. Ellinger verdanken, überzeugen konnten. Die Aufklärung der Reaktion bot wegen der leichten Zersetzlichkeit des Farbstoffes aus Indoxylaldehyd Schwierigkeiten. Sie gelang durch das Studium der Farbstoffbildung aus dem analog gebauten 3-Oxy-thionaphthen-2-aldehyd (V), der sich durch alkalische Spaltung des 2-Thionaphthen-2-indol-indigos (VI) erhalten läßt:

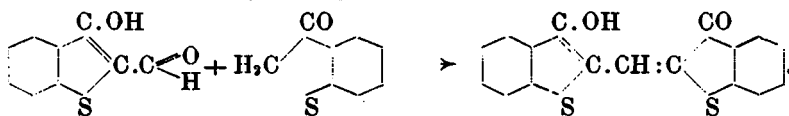


¹⁾ H. 62, 276; 71, 7.

²⁾ B. 20, 815 [1887].

³⁾ B. 38, 2640 [1905].

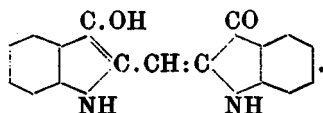
und der durch Erwärmen mit verdünnten Säuren leicht und quantitativ in einen gut krystallisierenden, roten Farbstoff übergeht, der sich in Alkalien blauviolett löst. Die Konstitution dieses Farbstoffs ergab sich mit Sicherheit aus seiner Bildung aus gleichen Molekülen Oxy-thionaphthen und Oxy-thionaphthaldehyd:



Der Farbstoff gehört daher zu der Gruppe der schon früher beschriebenen Thio-indogenide¹⁾ aus Oxy-thionaphthen und Benzaldehyden, und seine Bildung aus 2 Molekülen Oxy-thionaphthaldehyd und Salzsäure ist mit einer Abspaltung einer Aldehyd-Gruppe als Ameisensäure verbunden, die auch als solche nachgewiesen werden konnte.

Man begegnet diesem Farbstoffe beim Arbeiten mit Oxy-thionaphthen öfter, wenn auch stets nur in kleiner Menge. Er bildet sich zu wenigen Prozenten als blauviolett, goldgelb schillerndes Natriumsalz bei der Einwirkung von Luft auf stark alkalische Oxy-thionaphthen-Lösungen. Wir beobachteten ihn ferner beim Erhitzen von Phenylsulfoxyd-essigcarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}-\text{CH}_2\text{COOH}$, in einer flüssigen Mischung von wasserfreiem Kalium-Natriumacetat bei 160—170°. Er entsteht ferner in etwas größerer Menge beim Erwärmen alkalischer Oxy-thionaphthen-Lösung an der Luft nach Zusatz von etwas Formaldehyd oder anderen aliphatischen Aldehyden (z. B. Traubenzucker), und es ist wohl sehr wahrscheinlich, daß seiner Bildung aus Oxy-thionaphthen allein eine vollständige Aufspaltung des Moleküls unter Bildung von Formaldehyd vorangeht.

Die beim Oxy-thionaphthaldehyd konstatierten Vorgänge lassen es nun sehr wahrscheinlich erscheinen, daß die Farbstoffbildung aus dem Indoxyl-aldehyd in gleicher Weise verläuft, der Farbstoff also so zu formulieren ist:



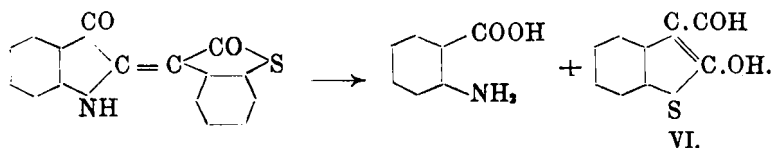
Dies um so mehr, als es sich herausstellte, daß auch andere analog konstituierte Oxyaldehyde, z. B. Indandion-aldehyd,

$\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{COOH})$, über den ausführlich berichtet werden wird, sich

gegen Säuren analog verhalten.

¹⁾ P. Friedländer, M. 30, 347.

Auch die 3-Aldehyde des Oxindols und 2-Oxy-thionaphthens zeigen, wenn auch nicht so ausgeprägt, eine Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren, welche sie beim Kochen allmählich in gelbrote, harzige Kondensationsprodukte verwandeln. Der noch nicht beschriebene 2-Oxy-thionaphthen-3-aldehyd (VI) konnte durch Einwirkung von Kalilauge auf 2-Indol-3-thionaphthen-indigo¹⁾ gewonnen werden nach der Gleichung:



Die vorliegende Untersuchung war bereits abgeschlossen, als die interessante Arbeit von W. König²⁾ erschien, in welcher der Nachweis gebracht wird, daß der Ellingersche Farbstoff aus Indolaldehyd als Diindyl-methan-Derivat aufzufassen ist. Die von uns beobachteten Farbstoffbildungen verlaufen demnach vollständig analog wie beim Indolaldehyd.

Oxindol-3-aldehyd (Formel II).

Die Aufspaltung des 2-Thionaphthen-3-indolindigos (Thioindigo-Scharlach R von Kalle & Co.) wird am besten mit alkoholischer Natronlauge vorgenommen. Man trägt den Farbstoff in eine konzentrierte Lösung des gleichen Gewichts Natrium in 95-prozentigem Alkohol ein und erwärmt auf dem Wasserbade, bis sich aus der zunächst tief braunen Lösung das Natriumsalz des Aldehyds in hellgrauen Kryställchen abscheidet, die scharf abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen werden. Im Filtrat befindet sich Thiosalicylsäure, die durch Einleiten von Salzsäure und Wasserdampfdestillation als Äthyläther isoliert wurde (flüssig, daraus durch $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ Dithiosalicylsäureäthylester, Schmp. 118°).

Aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes wird der Aldehyd durch Essigsäure ausgefällt und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (event. unter Zusatz von etwas Tierkohle) in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 213° rein erhalten. Sehr schwer löslich in Ligroin, Benzol und kaltem Wasser, leichter in heißem und in Äther, leicht in Alkohol und Eisessig. Die wäßrige Lösung wird von Eisenchlorid dunkelblau gefärbt.

¹⁾ A. Bezdzik und P. Friedländer, M. 29, 375.

²⁾ J. pr. [1] 84, 194.

Phenylhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})=\text{N}(\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5))\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$. Eine nicht zu ver-

dünnte warme Lösung des Aldehyds in Essigsäure erstarrt nach Zugabe der berechneten Menge Phenylhydrazin zu einem Brei hellgelber Krystalle, die zur völligen Reinigung einmal aus heißem Benzol umkrystallisiert wurden. Schwach hellgelbe, sternförmig gruppierte Nadelchen vom Schmp. 210°.

0.1112 g Sbst.: 15.7 ccm N (15°, 758 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 16.78. Gef. N 16.69.

Kaum löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Hitze, in H_2SO_4 mit violetter Farbe. Die Substanz färbt sich (auch in Lösung) am Licht und an der Luft rotbraun.

Aldazin, $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})\text{CH}:\text{N}]_2$. Scheidet sich beim Erwärmen der verdünnten essigsauren Lösung nach Zusatz eines $\frac{1}{2}$ Mol. Hydrazinsulfat + Natriumacetat in orangegelben Nadelchen ab, die aus viel Eisessig umkrystallisiert werden können. Schmp. 239°; sehr schwer löslich selbst in hochsiedenden Lösungsmitteln, in Natronlauge orangegelb, an der Luft oxydabel.

0.1077 g Sbst.: 16.2 ccm N (12.5°, 744 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. N 17.64. Gef. N 17.61.

Oxim. Scheidet sich bei Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die alkoholische Lösung des Aldehyds beim Stehen in warzenförmigen Krystallen ab, die in warmem Wasser, Alkohol, Eisessig reichlich, in Benzol und Ligroin schwer löslich sind und unscharf bei 150° schmelzen. Das salzsaure und schwefelsaure Salz kann aus Alkohol gut krystallisiert erhalten werden. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren tritt ein skatolähnlicher Geruch auf.

Anil, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}:\text{CH}:\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$. Gelbe Nadeln, die sich beim Erwärmen einer verdünnten alkoholischen Lösung des Aldehyds auf Zusatz von Anilin fast quantitativ abscheiden. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, in der Hitze ziemlich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmp. 246° unter Zersetzung.

0.1739 g Sbst.: 0.4829 g CO_2 , 0.0831 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 76.22, H 5.12.

Gef. » 75.73, » 5.34.

Analoge schwer lösliche Anile entstehen mit Benzidin (gelbe Nadeln aus heißem Alkohol, schmilzt über 300°), *p*-Toluidin (grüngelbe Blättchen aus heißem Benzol, Schmp. 173°), *m*-Aminobenzoesäure (gelbe Nadeln, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, Schmp. über 290°), *p*-Phenylendiamin (gelbe Blättchen, Schmp. über 300°, sehr schwer löslich).

Versuche, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung darzustellen oder durch Kochen damit unter Zusatz von Natriumacetat die Perkinsche Reaktion auszuführen, verliefen resultatlos.

N-Methyl-oxindol-3-aldehyd (Formel III).

Der als Ausgangsmaterial benutzte N-Methyl-thioindigo-Scharlach wurde in folgender Weise dargestellt. Beim Turbinieren einer Lösung

von Isatin in 1 Mol. verdünnter Kalilauge mit etwas mehr als 1 Mol. Dimethylsulfat erstarrt die Flüssigkeit unter allmählicher Erwärmung auf ca. 60° in ca. einer Stunde zu einem roten Krystallbrei von *N*-Methylisatin, das abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol von etwas unverändertem Isatin getrennt wird¹⁾. Das auf diesem Wege in sehr guter Ausbeute erhaltene *N*-Methylisatin wurde zu gleichen Molekülen mit Oxythionaphthen in verdünntem Alkohol gelöst. Auf Zusatz von wenig Soda zu der heißen Lösung erstarrt dieselbe fast augenblicklich zu einem roten Krystallbrei des Farbstoffs, der aus Solvent-Naphtha in roten Nadelchen erhalten wird. (Formel IV.)

0.1452 g Sbst.: 0.3688 g CO₂, 0.0501 g H₂O. — 0.1304 g Sbst.: 0.1032 g BaSO₄.

C₁₇H₁₁NSO₂. Ber. C 69.58, H 3.78, S 10.94.

Gef. » 69.27, » 3.86, » 10.87.

Zur Spaltung wird der Farbstoff mit alkoholischer Kalilauge zu einem Brei angerührt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade verflüssigt sich die Masse unter Entfärbung, und beim Verdampfen des Alkohols scheidet sich das Kaliumsalz des Aldehyds krystallinisch ab; es wird durch Absaugen von dem in Lösung bleibenden Kaliumsalz der Thiosalicylsäure getrennt. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes scheidet sich der Aldehyd in gelblichen Krystallen ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Schwach gelbliche Nadeln. Schmp. 186°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; aus der alkalischen, an der Luft oxydablen Lösung fällt konzentrierte Natronlauge das darin schwer lösliche Natriumsalz. Verdünnte Lösungen des Aldehyds färben sich mit wenig Eisenchlorid bräunlich-schwarz unter Abscheidung dunkler Flocken. Ammoniakalische Silberlösung wird reduziert.

Phenylhydrazon. Breite, schwach gelbliche Nadeln aus Benzol + Ligroin, schwer löslich in Wasser, Schmp. 193°.

0.1106 g Sbst.: 15 ccm N (17°, 765 mm).

C₁₆H₁₅N₃O. Ber. N 15.89. Gef. N 16.07.

Oxim. Darstellung wie bei dem unmethylierten Aldehyd. Kleine, gelbe, nicht gut ausgebildete Nadelchen aus verdünntem Alkohol, Schmp. 111°.

Aldazin. Orangegelbe Nadeln aus heißem Eisessig, Schmp. 211°.

0.0977 g Sbst.: 13.5 ccm N (19°, 759 mm).

C₂₀H₁₈N₄O₂. Ber. N 16.22. Gef. N 16.13.

Die hellgelbe alkalische Lösung ist an der Luft beständig; in Schwefelsäure mit hellgelber Farbe löslich.

¹⁾ Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Patentanm. F. 26105; vergl. dagegen G. Heller, B. 40, 1299 [1907].

Anil. Hellgelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmp. 141°. Unlöslich in Alkalien und Säuren.

0.1023 g Subst.: 9.9 ccm N (13°, 758 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O$. Ber. N 11.24. Gef. N 11.52.

Das Benzydinderivat bildet grüngelbe Nadeln vom Schmp. 218°, das *p*-Toluidinderivat schöne gelbliche Nadeln, Schmp. 150°, die Verbindung mit *m*-Amino-benzoesäure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schönen gelben Nadeln, Schmp. 296°, die mit *p*-Phenylendiamin in orangegelben Nadeln. Schmp. 210° unter Zersetzung.

Indoxyl-2-aldehyd (Formel I).

Die Aufspaltung des Indigos mit Kalilauge in Anthranilsäure und Indoxylaldehyd erfolgt erst bei 145–150°. Bei dieser Temperatur wird aber der gebildete Aldehyd bei längerer Einwirkung bereits wieder zersetzt, und es empfiehlt sich deshalb, nur kleine Mengen (5–10 g) auf einmal zu verarbeiten und einen großen Überschuß von Kalilauge zu verwenden. 5 g fein verteilter (synthetischer) Indigo werden in eine heiße Lösung von 50 g Ätzkali in 30–40 g Wasser eingetragen und unter lebhaftem Rühren schnell auf 150° erhitzt, bis eine homogene, bräunlichrote Lösung entstanden ist. Die Operation soll nur wenige Minuten dauern. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einem aus den Kaliumsalzen der Anthranilsäure und des Indoxylaldehyds bestehenden Krystallbrei, der über Asbest scharf abgesaugt wird. Die geringen, im Filtrat befindlichen Mengen können vernachlässigt werden. Man löst nun den Rückstand in ca. $\frac{3}{4}$ l Wasser, leitet Luft durch, bis gleichzeitig gebildetes Indoxyl sich zu Indigo oxydiert hat (die Menge beträgt bei gut gelungenen Operationen nur 5–10%) und filtriert. Die Isolierung des Aldehyds kann nach der bereits beschriebenen Methode vorgenommen werden: eine zum Ansäuern der Lösung ausreichende Menge sehr verdünnter, durch Eisstücke gekühlter Schwefelsäure wird in einem großen Scheidetrichter mit viel Äther überschichtet und unter lebhaftem Schütteln allmählich mit dem alkalischen Filtrat versetzt. Die wäßrige, Anthranilsäure enthaltende Schicht wird abgelassen, die ätherische des Aldehyds nochmals mit etwas wäßriger Säure geschüttelt, worauf man den Aldehyd der ätherischen Lösung durch einige Kubikzentimeter 10-prozentiger Natronlauge entzieht und durch Versetzen mit 40-prozentiger Natronlauge als gelbes, krystallinisches Natriumsalz abscheidet, das durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig heißer konzentrierter Natronlauge gereinigt wird.

Bei dieser Methode läßt sich die Bildung von Chrysanilsäure (aus Anthranilsäure und Indoxylaldehyd), die Anlaß zu sehr lästigen Emulsionen gibt, nur durch schnelles Arbeiten mit kleinen Mengen

und Verwendung von viel Äther vermeiden. Etwas bequemer ist folgendes Verfahren, das auf der Bildung von Acetantranilsäure und Acetindoxylaldehyd beruht, die sich nicht mit einander vereinigen und größere Löslichkeitsdifferenzen zeigen.

Die wie vorstehend beschrieben erhaltene, alkalische, von Indoxyl befreite Lösung wird in der Kälte mit etwas Essigsäureanhydrid bis zur schwach sauren Reaktion durchgeschüttelt; sie trübt sich schnell und scheidet einen krystallinischen, graugelben Niederschlag von Acetylindoxyl-2-aldehyd ab, während Acetantranilsäure in Lösung bleibt. Man filtriert schnell ab und krystallisiert aus heißem Ligroin um, aus dem die in der Kälte fast unlösliche Verbindung in farblosen Nadeln erhalten wird. Schmp. 145°.

0.1414 g Subst.: 9 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{11}H_9NO_3$. Ber. N 6.89. Gef. N 7.16.

Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit 10-prozentiger Natronlauge tritt Verseifung ein, und beim Einkochen scheidet sich das gelbe Natriumsalz des Indoxylaldehyds aus.

Das Phenylhydrazon des Indoxylaldehyds scheidet sich auf Zusatz von Phenylhydrazin zur Lösung des Aldehyds in verdünntem Alkohol in gelben Nadeln aus, die sich an der Luft oberflächlich braun färben und unter Zersetzung bei ca. 116° schmelzen. Das Aldazin mittels Hydrazinsulfat erhalten, bildet kleine orangerote Nadelchen, die sich etwa über 150° zersetzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Das Anil bildet orangegelbe Nadelchen vom Schmp. 195° unter Zersetzung.

0.1066 g Subst.: 11.1 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O$. Ber. N 11.89. Gef. N 12.10.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Indoxylaldehyds mit dem doppelten Volumen 20-proz. Salzsäure und erwärmt vorsichtig, so färbt sie sich allmählich rot, dann dunkelrotviolett, und es scheidet sich ein aus feinen Nadeln bestehender, schwarzvioletter Niederschlag ab; dieser ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht in Alkohol mit intensiv rotvioletter Farbe; von Natronlauge wird er mit intensiv blauer Nuance aufgenommen und fällt bei sofortigem Ansäuern anscheinend unverändert wieder aus. Schüttelt man die alkalische Lösung mit Luft, so verschwindet die blaue Färbung unter völliger Zersetzung des Farbstoffes schließlich vollständig.

Es gelang nicht, den Farbstoff durch Umkrystallisieren in einer zweifellos reinen Form zu erhalten. Die Analysen des direkt gewonnenen Produktes gaben Zahlen, die auf ein basisches Salz von der Zusammensetzung $2C_{17}H_{12}N_2O_2 + HCl$ hinweisen.

Denselben Farbstoff erhielten wir auch durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung der Chrysanilsäure mit Salzsäure. Im Filtrat ist Anthranilsäure sowie Ameisensäure nachweisbar, die durch Destillation der sauren Lösung isoliert wurden. Das letztere Verfahren ist für die Gewinnung des Farbstoffes bequemer.

3-Oxy-thionaphthen-2-aldehyd (Formel V).

2-Indol-2-thionaphthen-indigo wird mit ca. 2 Teilen sehr konzentrierter alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich der Farbstoff nach vorübergehender Grünfärbung in einen Brei gelber Nadelchen verwandelt hat, die scharf abgesaugt und auf Ton gestrichen werden. Aus ihrer wäßrigen Lösung wird der Aldehyd durch Essigsäure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Gelbliche Nadelchen vom Schmp. 107° , schwer löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf mit an Anthranilsäureester erinnerndem Geruch.

0.1440 g Sbst.: 0.3241 g CO_2 , 0.0427 g H_2O . — 0.1797 g Sbst.: 0.2291 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_6\text{SO}_2$. Ber. C 60.64, H 3.40, S 17.99.

Gef. » 60.87, » 3.32, » 17.50.

Der Aldehyd wird in verdünnter alkoholischer Lösung von Eisenchlorid dunkel olivgrün gefärbt; er reduziert ammoniakalische Silberlösung und löst sich in Bisulfit. Sein Phenylhydrazon krystallisiert in breiten, goldgelben Nadeln vom Schmp. 137° .

Versetzt man die alkoholische Lösung des Aldehyds mit etwa 5-proz. Schwefelsäure, so färbt sie rot und scheidet nach kurzer Zeit einen roten, aus feinen Nadelchen bestehenden Niederschlag ab, der aus viel heißem Alkohol in schönen, langen, roten Nadeln erhalten wird. Die Ausbeute beträgt ca. 85 % des angewandten Aldehyds.

0.1473 g Sbst.: 0.3558 g CO_2 , 0.0437 g H_2O . — 0.1166 g Sbst.: 0.1760 g BaSO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2$. Ber. C 65.76, H 3.25, S 20.67.

$\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{S}_3\text{O}_3$. » » 65.50, » 3.05, » 20.96.

Gef. » 65.88, » 3.31, » 20.73.

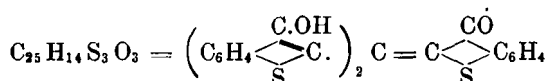
Der Farbstoff ist in heißer verdünnter Natronlauge mit rotvioletter Farbe löslich, scheidet sich aber als Natriumsalz beim Erkalten in sehr charakteristischen, musivgoldglänzenden Blättchen vollständig wieder ab. Leichter löslich ist das Salz in verdünntem Alkohol, aus dem es in prachtvoll goldglänzenden, kompakten Tafeln krystallisiert, die die Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{S}_2\text{O}_2\text{Na}$ besitzen.

0.3681 g Sbst.: 0.0749 g Na_2SO_4 .

Ber. Na 6.93. Gef. Na 6.60.

Aus dem bei der Farbstoffdarstellung erhaltenen wasserklaren, schwefelsauren Filtrat wurde nach Zusatz von etwas überschüssiger Natronlauge der Alkohol vertrieben, hierauf wieder angesäuert und die Hälfte überdestilliert. Im Destillate konnten mit den bekannten Reaktionen (HgCl_2 , AgNO_3 usw.) beträchtliche Mengen Ameisensäure nachgewiesen werden.

Ein mit obigem Farbstoff identisches Produkt erhielten wir beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung gleicher Moleküle 3-Oxythionaphthen und 3-Oxythionaphthen-2-aldehyd mit etwas konzentrierter Salzsäure. Die dabei erhaltene, fast quantitative Ausbeute ließ es schon sehr wahrscheinlich erscheinen, daß hier die Vereinigung beider Verbindungen zu einem Dithionaphthyl-methan-Derivat, $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2$, ohne Abspaltung von Ameisensäure vor sich geht. Immerhin war die Möglichkeit der Bildung eines Trithionaphthen-Farbstoffes etwa von der Formel



nicht ausgeschlossen, und die Analyse konnte hierüber kaum Aufschluß bringen. Eine Entscheidung läßt sich aber leicht herbeiführen durch die Kondensation von Oxythionaphthaldehyd mit 6-Chloroxythionaphthen. Aus beiden Verbindungen resultiert ein dem obigen außerordentlich ähnlicher Farbstoff, der aus Solvent-Naphtha in feinen roten Nadeln krystallisiert.

0.1502 g Subst.: 0.0615 g AgCl.

$\text{C}_{17}\text{H}_9\text{ClS}_2\text{O}_2$. Ber. Cl 10.30. Gef. Cl 10.20.

$\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{S}_3\text{O}_2$. » » 13.47.

Dasselbe Resultat ergab sich auch aus der Zusammensetzung des Farbstoffes aus Oxythionaphthaldehyd und Monobromoxythionaphthen.

2-Oxy-thionaphthen-3-aldehyd (Formel VI).

2-Indol-3-thionaphthen-indigo wurde mit der 10—15-fachen Menge 20-proz. Kalilauge zum Kochen erhitzt. Aus der zunächst entstehenden grünen Lösung, aus welcher Säuren noch den ursprünglichen Farbstoff regenerieren, scheiden sich sehr bald unter Entfärbung schwach grau gefärbte Kryställchen ab, die nach dem Absaugen durch Lösen in wenig Wasser und Wiederausfällen mit konzentrierter Kalilauge gereinigt werden. Säuren setzen aus ihrer Lösung den Aldehyd in Freiheit, der aus Wasser oder verdünntem Alkohol in weißen Nadelchen vom Schmp. 126—127° erhalten wird.

0.1556 g Sbst.: 0.3445 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.1886 g Sbst.: 0.2444 g BaSO₄.

C₉H₆SO₂. Ber. C 60.64, H 3.40, S 17.99.

Gef. » 60.30, » 3.81, » 17.79.

Der Aldehyd ist sehr schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Flüchtigt mit Wasserdämpfen, riecht ähnlich dem isomeren 3-Oxythionaphthen-2-aldehyd. Es reduziert Silberlösung und wird in verdünnter alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Beim Kochen mit Hydrazin entstehen feine gelbe Nadeln eines fast unlöslichen Aldazins, Schmp. 203°; mit Anthranilsäure erhält man eine feinkrystallinische, gelbe Fällung eines schwer löslichen Azomethins, Schmp. 249°.

Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren verändert sich der Oxythionaphthaldehyd, ebenso wie der analoge Oxindolaldehyd, allmählich unter Bildung gelbroter Zersetzungsprodukte, die nicht näher untersucht wurden.

411. H. R. Kruyt: Die Umwandlungen der *cis*-Zimtsäuren.

(Eingegangen am 17. Oktober 1911.)

Vor kurzem veröffentlichte Hr. Hans Stobbe¹⁾ eine Anzahl interessanter Versuche über diesen Gegenstand. »Diese Tatsachen sind so überraschend und so ungewöhnlich, daß es schwer fällt, eine Deutung zu finden. Man kann hier vorläufig nur Vermutungen äußern.« So lauten seine Worte im dritten Abschnitt seiner Abhandlung. Es scheint mir indes, daß die von Tammann entwickelte Theorie, in der er den Mechanismus der spontanen Krystallisation in zwei Teilprozesse zerlegt, in einen der Kernbildung, einen zweiten des Krystallisationswachstums, imstande ist, Stobbes Resultate im Zusammenhang mit anderen Erfahrungstatsachen dem Verständnis näher zu rücken. Dazu wird nur erfordert, daß man Tammanns Theorie dahin ausdehnt, daß sie nicht nur für das Gleichgewicht fest-flüssig, sondern ebenfalls auf das Gleichgewicht fest-fest anwendbar wird.

¹⁾ B. 44, 2739 [1911].

²⁾ Ph. Ch. 25, 442 [1898] und Krystallisieren und Schmelzen, S. 148 ff., Leipzig 1903.