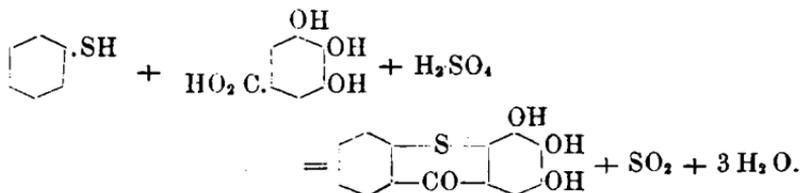


280. Fritz Ullmann und Masuo Sone:
Über eine neue Synthese von Trioxy-thioxanthonen.

[Mitteilung aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]
 (Eingegangen am 11. Juli 1911.)

Wir haben beobachtet, daß sich aromatische Thiophenole mit Gallussäure unter Zuhilfenahme von konzentrierter Schwefelsäure zu Trioxy-thioxanthonen kondensieren lassen.

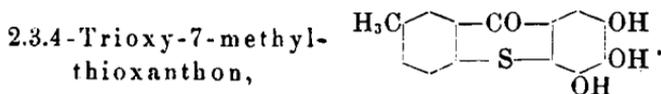


Diese glatte Bildungsweise von Thioxanthonen ist auffallend, denn aus den schönen Arbeiten von K. Fries und W. Folk¹⁾ geht hervor, daß aus Thiophenolen und Schwefelsäure Thianthrene entstehen, während andererseits die Gallussäure außerordentlich leicht durch Abspaltung von Wasser in Hexaoxyanthrachinon verwandelt wird.

Das unter Verwendung von Thiophenol hergestellte Produkt erwies sich als identisch mit dem Trioxy-thioxanthon, das nach der eleganten Methode von E. G. Davis und S. Smiles²⁾ aus Pyrogallol und Thiosalicylsäure entsteht.

Die Trioxythioxanthone sind Beizenfarbstoffe; chromierte Wolle wird in olivengelben, Baumwolle, die mit Tonerde resp. Zinnbeize bedruckt ist, in gelben Tönen angefärbt.

Experimenteller Teil.



Ein Gemisch von 7.2 g Gallussäure und 4 g *p*-Thiokresol wurden in einem mit Rührer und Gasableitungsrohr versehenen Kolben mit 80 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen, wobei Lösung eintrat. Die Masse färbte sich alsbald orange, es entwickelte sich schweflige Säure, und beim langsamen Erwärmen im Wasserbad auf 60° wurde die Farbe der Lösung rotbraun. Nach Ablauf von einer Stunde schieden sich rote Nadeln (Sulfat) aus, welche die Masse brei-

¹⁾ B. 42, 1170 [1909]. ²⁾ Soc. 97, 1290 [1910].

artig erfüllten, so daß der Rührer nach weiteren 45 Minuten stehen blieb. Der Thiokresolgeruch war nach Ablauf dieser Zeit völlig verschwunden; die Krystalle wurden über Glaswolle abgesaugt und mit etwas konzentrierter Schwefelsäure gewaschen. Beim Behandeln mit Wasser zerfallen die Nadeln zu einem gelben Pulver, das filtriert und neutral gewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 7 g; das Rohprodukt ist sehr rein. Für die Analyse wurde ein Teil aus Alkohol umgelöst,

0.1374 g Subst.: 0.3097 g CO₂, 0.0461 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₄S. Ber. C 61.28, H 3.67.

Gef. > 61.47, > 3.75.

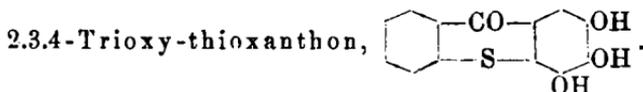
Das Trioxy-methyl-thioxanthon bildet gelbe, federartig gruppierte Nadeln, die sich oberhalb 240° dunkel färben. Es löst sich in verdünnter Lauge mit rotbrauner, in konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe und schwach grüner Fluorescenz. Es ist unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, gut in Aceton und Alkohol. Fügt man zur gelben, schwach grün fluoreszierenden alkoholischen Lösung Ferrichlorid hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit braun unter Ausscheidung eines gleichgefärbten Niederschlages.

Der Trimethyläther wurde durch Alkylierung der vorstehenden Substanz mit Dimethylsulfat bei Gegenwart von Kalilauge hergestellt. Er bildet nach dem Umlösen aus Ligroin schwach gelbe Nadeln, die bei 135° schmelzen, gut in Alkohol und in Benzol mit schwach gelber Farbe und schöner blaugrüner Fluorescenz löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure wird orange gefärbt und fluoresciert grün.

0.1369 g Subst.: 0.3240 g CO₂, 0.068 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₄S. Ber. C 64.51, H 5.06.

Gef. > 64.55, > 5.46.



Diese Verbindung wurde unter Verwendung von Thiophenol hergestellt, jedoch verläuft die Reaktion nicht so glatt als bei dem Thiokresol, weil das Thiophenol sehr leicht durch die Schwefelsäure sulfiert und der Reaktion entzogen wird. Man rührt deshalb die Masse zuerst 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und steigert dann innerhalb weiterer 7 Stunden die Temperatur allmählich auf 30°. Nach Ablauf dieser Zeit hat sich dann das Kondensationsprodukt in orange-roten Nadeln (Sulfat) ausgeschieden, die nach dem Filtrieren mit Wasser zersetzt wurden. 4 g Thiophenol und 7 g Gallussäure gaben 3.4 g Trioxythioxanthon, das für die Analyse wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

0.1732 g Sbst.: 0.3791 g CO₂, 0.0493 g H₂O.

C₁₁H₈O₄S. Ber. C 59.95, H 3.10.

Gef. » 60.00, » 3.20.

Bedeutend besser eignet sich zur Gewinnung dieser Substanz das Verfahren von E. G. Davis und S. Smiles.

Ein Gemisch von 8 g Thiosalicylsäure und 8 g Pyrogallol wurden mit 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und unter Rühren gelinde erwärmt, wobei die Temperatur innerhalb 6 Stunden langsam auf 60° gesteigert wurde. Die anfangs gelbe Lösung wurde orange und erstarrte schließlich zu einem Krystallbrei, aus dem nach dem Filtrieren und Zersetzen mit Wasser 12 g Trioxythioxanthon gewonnen wurden.

0.1722 g Sbst.: 0.3777 g CO₂, 0.0511 g H₂O.

C₁₃H₈O₄S. Ber. C 59.95, H 3.10.

Gef. » 59.82, » 3.32.

Die nach beiden Methoden gewonnenen Produkte erwiesen sich als identisch. Sie zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich von 260° ab und bilden schwach gelbe Nadeln, welche dieselben Eigenschaften besitzen wie das Trioxy-methyl-thioxanthon.

Die aus beiden Produkten gewonnenen Trimethyläther dagegen schmelzen bei 153—154°, und das Gemisch beider Substanzen zeigt den gleichen Schmelzpunkt. Der Trimethyläther bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln, die unlöslich in Wasser sind, sehr schwer von Ligroin und gut von Alkohol und Benzol in der Wärme mit schwach gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz gelöst werden.

0.1637 g Sbst.: 0.3807 g CO₂, 0.0726 g H₂O.

C₁₆H₁₁O₄S. Ber. C 63.53, H 4.67.

Gef. » 63.42, » 4.96.

281. Julius Tafel und Wilhelm Schepss:

Über die elektrolytische Reduktion von Anisaldehyd.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Juli 1911.)

Die elektrolytische Reduktion von aromatischen Aldehyden ist zuerst von Kaufmann¹⁾ untersucht und später von Law²⁾ ausführlich bearbeitet worden. Letzterer hat gefunden, daß in alkalischer Lösung an Nickel und Platin in der Hauptsache Hydrobenzoin, in

¹⁾ Z. El. Ch. 2, 365 [1895]; 4, 461 [1898].

²⁾ Soc. 89, 1512, 1520 [1906]; 91, 748 [1907]. Anmerkung bei der Korrektur: Eine kürzlich erfolgte 4. Publikation Laws über den Gegenstand, Soc. 99, 1113 [1911], ist uns jetzt erst bekannt geworden. Wir werden später auf sie eingehen.