

Dichte und Brechungsvermögen des Palmitinsäure-anhydrids, die in der Literatur bisher nicht angegeben sind, wurden bestimmt. Es wurde gefunden: $d_4^{88} = 0.8383$; daraus berechnet: $d_4^{15} = 0.8832$ und $n_D^{100} = 1.4679$.

2. Stearinsäure-anhydrid.

Als Ausgangsmaterial diente Stearinsäure »Kahlbaum« vom Schmp. 69.5°.

Titration: 0.3698 g Säure verbrauchten 15.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. alkohol. KOH ($f. = 0.84$).
— Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$. Ber. M 284. Gef. M 284.4.

Anhydrierung: 5.0 g Stearinsäure »Kahlbaum« werden mit 4.0 g Essigsäure-anhydrid 8 Stdn. im Schlißkolben rückfließend erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird im Vakuum von Essigsäure-anhydrid und Essigsäure befreit. Das weiße Rohprodukt (4.6 g) ist in Petroläther und Äther auch in der Wärme schwer löslich und schmilzt bei 67—70°, es wird deshalb zur Abtrennung der unveränderten freien Säure in 75 ccm Chloroform, in dem es leicht löslich ist, aufgenommen. Die Chloroform-Lösung wird mit 100 ccm 5-proz. Sodalösung geschüttelt, 1-mal mit 50-proz. Alkohol und 4-mal mit Wasser gewaschen, über etwässertem Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform abdestilliert. Der Rückstand wird aus 75 ccm Alkohol umkrystallisiert und schmilzt dann bei 71—72°, 3.8 g. Aus der Mutterlauge werden weitere 1.0 g vom Schmp. 68—70° gewonnen.

Die 3.8 g der ersten Krystallisation werden erneut aus 50 ccm Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 72°, rhombische Plättchen, 3.2 g.

Mol.-Gew (nach der Campher-Methode): 0.0542 g Stearinsäure-anhydrid mit 0.1860 g Campher, Schmp. 177.5°, zusammengeschmolzen, erniedrigen dessen Schmp. auf 157°. — Stearinsäure-anhydrid, $C_{36}H_{70}O_3$. Ber. M 550. Gef. M 569.5.

Dem Schmelzpunkte nach ist somit das Beckmannsche Anhydrid der zuverlässig reine Körper gewesen.

Da Dichte und Brechungsvermögen des Stearinsäure-anhydrids in der Literatur bisher ebenfalls nicht angegeben sind, wurden auch diese beiden Konstanten bestimmt.

Es wurde gefunden: $d_4^{80} = 0.855$, hieraus berechnet $d_4^{15} = 0.897$ und $n_D^{100} = 1.4284$.

18. Kurt Brass und Kurt Heide: Lineare und angulare Diphthaloyl-thianthrene.

[Aus d. Chem.-techn. Laborat. d. Techn. Hochschule München u. aus d. Chem. Laborat. d. Deutsch. Forschungs-Instituts für Textil-Ind. in Stuttgart-Reutlingen.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1923.)

Theoretischer Teil.

Durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf 2.3-Dichlor- α -naphthochinon haben K. Brass und L. Köhler¹⁾ das Dibenzothianthren-dichinon dargestellt, um ein für Küpenfarbstoffe brauchbares Grundgerüst, wie es durch Verkettung chinoider Kerne mit Schwefel recht wohl zustande kommen konnte, aufzubauen. Dibenzothianthren-dichinon selbst hat keinen Farbstoff-Charakter. Die Einführung von auxochromen Gruppen, die zu wirklichen Farbstoffen führen mußte, hat sich mit Hilfe von 2.3-Dibrom-naphthazarin²⁾ verwirklichen lassen. Das so erhal-

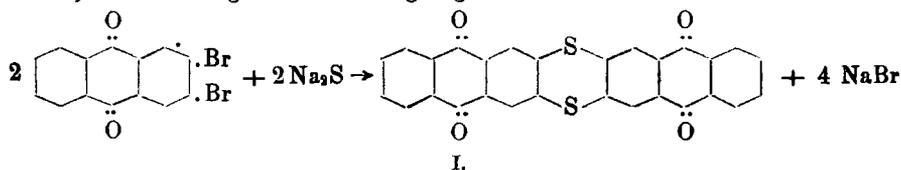
¹⁾ B. 55, 2543 [1922].

²⁾ A. S. Wheeler und V. C. Edwards, Am. Soc. 39, 2465 [1917]; C. 1918, I 536.

tene Tetraoxy-dibenzo-thianthren-dichinon ist ein tief-violetter Küpenfarbstoff. Über ihn wird später berichtet werden. Im übrigen tritt das α -Naphthochinon nur selten als Baustein von brauchbaren Farbstoffen auf³⁾. Der Verlauf der Reaktion hat aber auch eine Richtlinie geschaffen, wie man von anderen *o*-dihalogenierten Chinonen zu chinoiden schwefelhaltigen Ringen gelangen konnte. Am naheliegendsten war in dieser Beziehung die Anthrachinon-Reihe, die ja überhaupt, was Zahl und Brauchbarkeit von Farbstoffen anbelangt, außerordentlich fruchtbar ist. Allerdings war bei *o*-dihalogenierten Anthrachinonen mit einer trägen Austauschbarkeit der Halogenatome zu rechnen.

Wenn man 2,3-Dibrom-anthrachinon⁴⁾ mit Schwefelnatrium umsetzt, so ist ähnlich wie beim 2,3-Dichlor- α -naphthochinon die Verbindung I (s. u., Gleichung 1) zu erwarten. In der Tat wird sie auch so erhalten. Sie ist das von R. Scholl und Chr. Seer⁵⁾ aus Thianthren-2,6-diphthaloylsäure zuerst hergestellte 2,3,6,7-Diphthaloyl-thianthren. Dieselbe Reaktion vollzog sich in der α -Naphthochinon-Reihe zwischen 1 Mol. 2,3-Dichlor- α -naphthochinon und $1\frac{1}{2}$ Mol. Schwefelnatrium quantitativ unter Bildung des Mononatriumsalzes von α -Naphthochinon- α -naphthohydrochinon-dithiin. Versucht man aber dasselbe mit 2,3-Dibrom-anthrachinon und Schwefelnatrium, so wird nur das Anthrachinon reduziert, während Natriumbromid auch bei erhöhter Temperatur nicht gebildet wird. Erst als die Reaktionsbedingungen verschärft wurden, gelang es, Halogenabspaltung und Ringschluß unter Einführung der Schwefelatome zu erreichen. Man arbeitet bei 210° im Einschmelzrohr und gewinnt nach 4 Stdn. 86—90% 2,3,6,7-Diphthaloyl-thianthren. Die Verbindung bildet ein rotbraunes Krystallpulver.

Da man also nicht wie in der α -Naphthochinon-Reihe die Dihydroverbindung, sondern sogleich das gewünschte Diphthaloyl-thianthren (I) selbst erhält, so muß folgende Gleichung 1 gelten:



Die quantitativen Verhältnisse ließen sich sehr genau verfolgen bei der Einwirkung von Schwefelnatrium auf das leicht zugängliche 2,3-Dibrom-chinizarin⁶⁾, wobei das Optimum der Ausbeute an Thianthrenkörper dann erreicht wird, wenn man je 1 Mol. von beiden unter Druck zusammen reagieren läßt. Dabei war auch die Einführung der auxochromen Hydroxylgruppen in das 2,3,6,7-Diphthaloyl-thianthren an sich von Interesse.

Läßt man nun wie bei der Gewinnung von Dibenzo-thianthren-dichinon Dibrom-chinizarin und Schwefelnatrium im Verhältnis 1:1 in wäßriger Suspension und bei gewöhnlichem Druck in der Schüttelflasche reagieren, so kann man nach 4 Stdn. durch Bestimmung des Natriumbromids in einem aliquoten Teil der Reaktionsflüssigkeit feststellen, daß die Umsetzung zu 38% und nach 7 Stdn. zu

³⁾ H. Truttwin, Enzyklopädie der Küpenfarbstoffe, Berlin 1920, S. 203.

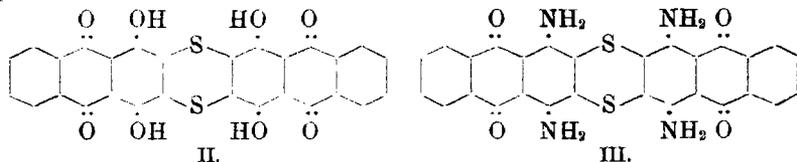
⁴⁾ Literatur siehe S. 111. ⁵⁾ B. 44, 1233 [1911].

⁶⁾ C. Liebermann und C. N. Riiber, B. 33, 1658 [1900].

55⁰/₁₀ in der gewünschten Weise vor sich gegangen ist. Nach tagelangem Schütteln war die Ausbeute auch nicht wesentlich besser und betrug 63⁰/₁₀.

Arbeitet man aber mit 1¹/₂ Mol. Schwefelnatrium und läßt die Reaktion im Autoklaven vor sich gehen, so läßt sich aus der Bestimmung des Natriumbromids nach 4-stdg. Reaktionsdauer ermitteln, daß die Umsetzung sich zu 92⁰/₁₀ vollzogen hat. Trotzdem ist aber Schwefelnatrium im Filtrat nicht nachweisbar, dafür aber eine Menge Natriumthiosulfat, aus der sich berechnen läßt, daß 58.8⁰/₁₀ des überschüssigen 1¹/₂ Mol. Schwefelnatriums als Reduktionsmittel (auf das gebildete Tetraoxy-diphthaloyl-thianthren) gewirkt hat. Die fehlenden 41.2⁰/₁₀ Schwefelnatrium des Überschusses hatten sich unter Schwefelabscheidung zersetzt. Es ist damit bewiesen, daß die Umsetzung nach der Gleichung 1 vor sich geht und daß jeder Überschuß an Schwefelnatrium schädlich ist.

Aus diesen Ergebnissen folgte die ertragreichste Darstellungsmethode für Tetraoxy-diphthaloyl-thianthren (II). Sie besteht darin, daß man 1 Mol. 2.3-Dibrom-chinizarin mit 1 Mol. kryst. Schwefelnatrium im Autoklaven 4 Stdn. erhitzt und die Temperatur nicht über 190° steigen läßt. Dann ergibt die quantitative Bestimmung des Natriumbromids, daß die Umsetzung bis zu 99.2⁰/₁₀ zum Thianthrenkörper II führt.



(Thiosulfat ist im Filtrat dann nicht nachweisbar.) Die neue Verbindung kristallisiert in metallisch schimmernden, grünen Nadeln.

Aus Dibrom-chinizarin kann man nach der Oxydationsmethode von O. Dimroth⁷⁾ zum Dibrom-chinizarinchinon gelangen. In diesem stehen die beiden Bromatome sozusagen unter denselben Verhältnissen wie im 2.3-Dichlor- α -naphthochinon, sie werden also leicht austauschbar sein. Dadurch bot sich ein weiterer Weg zur Darstellung des Tetraoxy-diphthaloyl-thianthrens. Es wurden 1 Mol. des Dichinons mit 1¹/₂ Mol. Schwefelnatrium 2–3 Stdn. geschüttelt. Man erhält dann 79⁰/₁₀ an Dithiin-Verbindung. Das entsprechende Tetrachinon ist in Gegenwart von Schwefelnatrium natürlich nicht faßbar.

Welchen Einfluß die Nachbarschaft der Hydroxylgruppen auf die Reaktionsfähigkeit der Halogenatome ausübt, zeigt sich sehr gut, wenn man anstelle von Dibrom-chinizarin seinen Dimethyläther⁸⁾ anwendet. Bei gewöhnlichem Druck und in der Schüttelflasche wirkt Schwefelnatrium auf ihn überhaupt nicht, ebensowenig im Autoklaven bei 140°. Bei höherer Temperatur aber verläuft die Reaktion viel komplizierter und unter teilweiser Abspaltung der Methylgruppen.

Acylierte Dibrom-chinizarine kommen für die Umsetzung nicht in Betracht, da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Verreiben mit Schwefelnatrium verseift werden.

Nicht allein aber von den benachbarten Hydroxylgruppen, sondern auch durch die gegenseitige Nachbarschaft der beiden *o*-ständigen Halogenatome wird die Reaktionsfähigkeit der letzteren bestimmt. Fehlt nämlich eines der beiden Halogenatome, wie im Monobrom-chinizarin⁹⁾, dann haftet das übrig

⁷⁾ B. 53, 481 [1920].

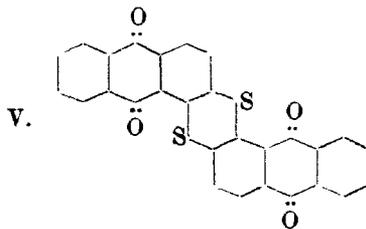
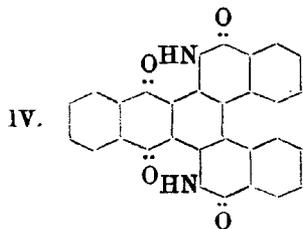
⁸⁾ siehe Dissertat. Kurt Heide, Techn. Hochsch. Stuttgart, 1923.

⁹⁾ C. Liebermann und C. N. Riiber, loc. cit. Zur Ergänzung der dortigen Angaben sei noch hinzugefügt, daß das Monobrom-chinizarin bei 236° und seine aus Xylol in gelben Nadeln kristallisierende Dibenzoyl-Verbindung bei 264° unter Zersetzung schmilzt.

bleibende Bromatom mit bemerkenswerter Stabilität: Monobrom-chinizarin reagiert nicht mit Schwefelnatrium in der Schüttelflasche, auch nicht im Autoklaven, jedenfalls nicht unter einfachem Ersatz des Bromatoms durch die Mercaptangruppe.

Weiter beeinflussen den Hergang der Reaktion den Halogenen benachbarte Aminogruppen, wie sie sich im 2,3-Dichlor-1,4-diamino-anthrachinon¹⁰⁾ finden. Dieses reagiert mit Schwefelnatrium (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur in der Schüttelflasche überhaupt nicht; unter Druck im Autoklaven erhält man das tiefblaue, schön krystallisierende 1,4,5,8-Tetraamino-2,3,6,7-diphthaloyl-thianthren (III) in einer Ausbeute von ungefähr 60%.

Bei dem Versuch, den Einfluß benzoyleierter Aminogruppen auf benachbarte Halogenatome zu untersuchen, wurde die Dibenzoylverbindung¹¹⁾ des 2,3-Dichlor-1,4-diamino-anthrachinons der Einwirkung von Schwefelnatrium im Autoklaven unterworfen. Eine Bildung des Dithiin-Rings war hierbei überhaupt nicht festzustellen. Benzoylamino-*o*-halogen-anthrachinone sind nämlich befähigt, unter dem Einfluß kondensierend wirkender Agenzien (calc. Soda, geschm. Natriumacetat) einen Ringschluß unter Bildung von Phenanthridon-Derivaten einzugehen¹²⁾. So liefert auch das 1,4-Dibenzoylamino-2,3-dichlor-anthrachinon, in Naphthalin-Lösung einige Stunden mit calc. Soda zum Sieden erhitzt, das entsprechende Di-phenanthridon (IV).



Dieselbe Verbindung wurde nun auch bei der Einwirkung von Schwefelnatrium auf 1,4-Dibenzoylamino-2,3-dichlor-anthrachinon an Stelle des erwarteten vierfach benzoyleierten Tetraamino-diphthaloyl-thianthrens erhalten.

Ein weiteres *o*-dibromiertes Anthrachinon ist das 1,2-Dibrom-anthrachinon¹³⁾. Es verhält sich Schwefelnatrium gegenüber genau so wie das isomere 2,3-Dibrom-anthrachinon. Was aber seine Verwendung wünschenswert erscheinen ließ, das war die Aussicht der Gewinnung eines Diphthaloyl-thianthrens, dessen Konstitution dem Indanthren vollkommen gleicht. Es ist dies das bisangulare 3,4,7,8-Diphthaloyl-thianthren (V).

Es dürfte nicht unberechtigt sein, dem 3,4,7,8-Diphthaloyl-thianthren den Namen »Thio-indanthren« zu geben. Man gewinnt das Thio-indanthren ganz analog der Darstellung von 2,3,6,7-Diphthaloyl-thianthren aus 1 Mol. 1,2-Dibrom-anthrachinon und 1 Mol. Schwefelnatrium in einer Ausbeute von 80—90%. Es bildet lebhaft ziegelrote Krystallnadeln. Ein Dimethylderivat des Thio-indanthrens, nämlich 2,6-Dimethyl-3,4,7,8-diphthaloyl-thianthren, ist

¹⁰⁾ D. R. P. 268 592 und 268 984 (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) v. J. 1912; C. 1914, I 313 und 589.

¹¹⁾ D. R. P. 236 857 (Badische Anilin- und Soda-Fabrik); C. 1911, II 324; Frdl. X, 721.

¹²⁾ D. R. P. 236 857, loc. cit.

¹³⁾ Literatur siehe S. 111.

von R. Scholl und Chr. Seer¹⁴⁾ durch Wasserabspaltung aus 2,6-Dimethyl-thianthren-3,7-diphthaloylsäure mittels konz. Schwefelsäure dargestellt worden.

Alle derart mit Hilfe der einfachen Schwefelnatrium-Reaktion gewonnenen Bis-anthrachinon-dithiine haben in allgemeiner Beziehung vielfache Ähnlichkeit. Sie sind schwer löslich und nur aus hochsiedenden Lösungsmitteln krystallisiert zu erhalten; in krystallisierter Form zeigen sie alle bronzierenden Metallglanz (besonders dann, wenn man die Kryställchen zerreibt) und werden von Reagenzien nicht angegriffen, in konz. Schwefelsäure sind sie alle mit charakteristischen Farben schwer löslich, sie sind schwer verbrennbar, verkohlen beim Erhitzen am Kupferpatel, schmelzen nicht unter 360° und zeigen auch sonst durchaus das Gepräge hochmolekularer Substanzen. Sie haben alle den Charakter mehr oder weniger gut brauchbarer Küpenfarbstoffe.

Bei den substituierten Abkömmlingen (II und III) ließen sich die Hydroxylgruppen bzw. Aminogruppen nach den gebräuchlichen Methoden leicht acylieren. Die so entstandenen, durchweg hellgelb-grünen Tetraacylverbindungen werden sowohl durch Alkalien als auch durch konz. Schwefelsäure verseift. Die Verseifung mit konz. Schwefelsäure eignet sich sehr gut zur quantitativen Bestimmung der Zahl der eingeführten Benzoylreste. Die 4 Hydroxylgruppen im Tetraoxy-diphthaloyl-thianthren (II) verhalten sich nicht gleichartig bei der Salzbildung. Je nach der Konzentration der Alkalilauge kann man ein Mononatriumsalz oder ein Dinatriumsalz isolieren. Dabei schwankt die Konzentration des angewandten Alkalis von 6—13% und bei Konzentrationen, die über 13% liegen, gelingt es nicht, ein höheres als ein Dialkalisalz zu bekommen. Der Methylierung setzen die Hydroxylgruppen einen unüberwindlichen Widerstand entgegen, so daß es nicht gelungen ist, den in mancher Beziehung interessanten Tetramethyläther des Tetraoxy-diphthaloyl-thianthrens herzustellen. Der Grund hierfür liegt wohl in dem trägen Salzbildungsvermögen der Hydroxylgruppen und wahrscheinlich auch darin, daß das angewandte Dimethylsulfat auch bei sorgfältigster Reinigung immer noch Spuren von Schwefelsäure enthält, die dann hinreichen, das vorhandene Alkalisalz sofort zu zersetzen. Allerdings ist es auch nicht gelungen, bei Einwirkung von Jodmethyl die Methylierung durchzusetzen.

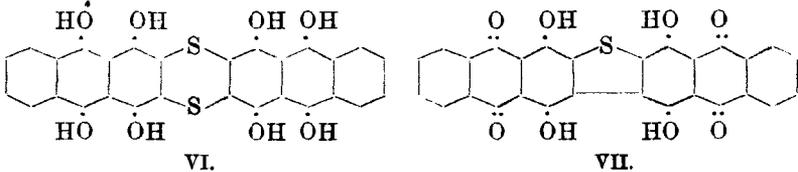
Allen hier untersuchten Verbindungen ist die für Anthrachinon-Derivate typische rote Hydrosulfit-Küpe gemeinsam. In den Hydrosulfit-Küpen und in den Zinkstaub-Alkali-Küpen sind die Bis-anthrachinon-dithiine in Form ihrer Tetrahydroverbindungen (bzw. deren Alkalisalze) gelöst. Man hätte erwarten können, sie in den Küpen wie Indanthren¹⁵⁾ als Dihydroverbindungen vorzufinden. Dies trifft aber nicht zu, sondern in allen Fällen konnten durch Benzoylierung in der Küpe Tetrabenzoylverbindungen der entsprechenden Tetrahydroverbindungen gewonnen werden. Dabei gaben die Küpen von Tetraoxy- und Tetraamino-diphthaloyl-thianthren hochmolekulare Oktabenzoylverbindungen. Alle benzoylierten Tetrahydroverbindungen sind blaßgelb und krystallisieren sehr gut aus Xylol. Durch konz. Schwefelsäure sowie durch Alkali werden sie verseift, wo-

¹⁴⁾ loc. cit.

¹⁵⁾ R. Scholl, B. 36, 3410 [1903]; R. Scholl, W. Steinkopf und A. Kabacznik, B. 40, 390 [1907].

bei man die entsprechenden freien Leukokörper (Polyoxy- und Aminoxy-dinaphtho-thianthrene) bzw. ihre Alkalisalze erhält. Die Leukokörper verhalten sich der Oxydation gegenüber verschieden, je nachdem, ob sie außer jenen Hydroxylgruppen, die dem Anthrahydrochinon angehören, noch andre Substituenten (Hydroxyl- und Aminogruppen) enthalten oder nicht.

Die Leukoverbindungen vom linearen 2.3.6.7-Diphthaloyl-thianthren und vom Thio-indanthren werden z. B. beim Verseifen



ihrer Benzoylverbindungen mit konz. Schwefelsäure unter Schwefeldioxyd-Entwicklung sofort zu den entsprechenden Chinonen (I und V) oxydiert. Die Benzoylverbindungen lösen sich daher in konz. Schwefelsäure mit der Farbe des betreffenden Chinons. Diese geringe Beständigkeit zeigt schon das Anthrahydrochinon, welches beim Verseifen seiner Benzoylverbindung¹⁶⁾ mit konz. Schwefelsäure sofort zum Anthrachinon oxydiert wird.

Die Leukoverbindungen von Tetraoxy- und von Tetraamino-diphthaloyl-thianthren, das rotbraune Oktaoxy-dinaphtho-thianthren (VI) und das grünlich-braune Tetraoxy-tetraamino-dinaphtho-thianthren dagegen werden beim Verseifen ihrer Benzoylverbindungen mit konz. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und hierbei nur in ganz geringem Maße oxydiert. Sorgt man für sofortige Beseitigung der oxydierend wirkenden Schwefelsäure durch Eingießen in Eiswasser, so lassen sie sich leicht isolieren. Hier wieder läßt sich das Chinizarin als Parallele anführen: Die durch Benzoylieren seiner Küpe gewonnene Benzoylverbindung¹⁷⁾ des Leuko-chinizarins¹⁸⁾ wird durch konz. Schwefelsäure verseift, das dabei entstehende Leuko-chinizarin aber läßt sich durch rasches Eingießen der schwefelsauren Lösung in Wasser isolieren.

Die Beständigkeit dieser zweiten Gruppe von Leukoverbindungen gab Veranlassung dazu, die eine davon, und zwar das Oktaoxy-dinaphtho-thianthren (VI) eingehender zu untersuchen. Es konnte durch Verseifen seiner Benzoylverbindung in konz. Schwefelsäure oder durch Ansäuern der Zinkstaub-Alkali-Küpe des Tetraoxy-diphthaloyl-thianthrens (II) in reiner Form erhalten werden und wurde oxydimetrisch mit Jodlösung bestimmt. Es bildet ein Hexakaliumsalz, welches am besten aus seiner Benzoylverbindung durch Verseifen mit alkohol. Kali hergestellt wird.

Die Beständigkeit des Dithiin-Ringes, die sich beim Studium des Dibenzo-thianthren-dichinons¹⁹⁾ als sehr gering erwiesen hat, zeigte

¹⁶⁾ K. H. Meyer, A. 379, 62 [1911]. Die durch Benzoylieren der Hydrosulfit-Küpe des Anthrachinons hergestellte und aus Xylol umkrystallisierte Dibenzoyl-Verbindung des Anthrahydrochinons schmolz abweichend von den Angaben der Literatur bei 301°.

¹⁷⁾ krystallisiert aus Xylol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 302—304°.

¹⁸⁾ Beilstein II*, 700 (3. Aufl.); C. Liebermann, A. 212, 14. [1882]. Leuko-chinizarin (»Chinizarin-hydrür«) vom Schmp. 156° wurde oxydimetrisch mit Jodlösung titriert: 0.0860 g Sbst.: 7.11 ccm n_{10}^2 -Jodlösung (ber. 7.10 ccm).

¹⁹⁾ K. Brass und L. Köhler, loc. cit., S. 2546.

sich bei den vom Anthrachinon abgeleiteten Abkömmlingen des Thianthrens viel größer. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder mit Nitro-benzol bleibt ohne Einfluß. Auch der Einwirkung von konz. Salpetersäure in der Wärme widersteht der Dithiin-Ring im 2.3.6.7-Diphthaloyl-thianthren. Wenn aber in den Kernen des letzteren Substituenten haften, dann wird die Beständigkeit des Dithiin-Ringes gering. Tetraoxy-diphthaloyl-thianthren spaltet ebenso wie Dibenzo-thianthren-dichinon beim mehrstündigen Erwärmen mit konz. Salpetersäure die Hälfte seines Schwefels ab. Da man annehmen muß, daß die Schwefelabspaltung in demselben Sinne stattfindet, wie beim Dibenzo-thianthren-dichinon, bei dem sie zum Dinaphtho-thiophen-dichinon führt, ergibt sie beim Tetraoxy-diphthaloyl-thianthren ohne Zweifel Bis-chinizarin-thiophen (VII). Dieses Endprodukt der Einwirkung von konz. Salpetersäure wurde nicht näher untersucht, ebensowenig ist festgestellt worden, ob als Zwischenprodukt bei dieser Umwandlung so wie bei der Bildung von Dinaphtho-thiophen-dichinon ein Sulfoxyd auftritt.

Schließlich sei noch auf den Farbstoffcharakter dieser neuartigen Thianthren-Abkömmlinge hingewiesen. In der schon erwähnten Abhandlung²⁰⁾ vergleichen R. Scholl und Chr. Seer das lineare Diphthaloyl-thianthren (I) mit dem angularen Dimethyl-diphthaloyl-thianthren hinsichtlich der Verwandtschaft (der Leukoverbindungen) dieser Küpenfarbstoffe zur ungebeizten Pflanzenfaser. Während das erstere als vollkommen affinitätslos bezeichnet wird, fand sich bei letzterem eine allerdings sehr geringe Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser, so daß ihm eigentliche Küpenfarbstoff-Eigenschaften nicht zugesprochen wurden. Der immerhin noch vorhandene Unterschied der beiden wurde auf den Gegensatz von linear und angular zurückgeführt und aus dem Verhalten beider der Schluß gezogen, daß das Schwefelatom auch durch paarweise Verknüpfung zweier Anthrachinon-Kerne nicht imstande ist, Küpenfarbstoffe zu erzeugen. Zu solchen Ergebnissen hat die vorliegende Arbeit keineswegs geführt. Sie hat vielmehr gezeigt, daß sowohl das lineare Diphthaloyl-thianthren als auch seine Hydroxyl- und Amino-Abkömmlinge und auch das angular Diphthaloyl-thianthren (Thio-indanthren) ausgesprochene Küpenfarbstoffe sind, deren Färbungen auf Baumwolle sich durch bemerkenswerte Waschechtheit auszeichnen. Ein Unterschied zwischen linearer und angularer Konfiguration besteht bei den unsubstituierten Verbindungen nur insoweit, als das lineare Diphthaloyl-thianthren (I) aus seiner Küpe mit gelb-oliver Farbe, das angular (V) dagegen mit lachsroter Farbe Baumwolle anfärbt. Treten aber in das lineare Diphthaloyl-thianthren so wirkungsvolle auxochrome Gruppen ein, wie es die Hydroxyl- und Aminogruppe sind, so entstehen auch bei linearer Aneinandergliederung der Ringe ausgezeichnete Küpenfarbstoffe. Diese sind das echt violettrot färbende Tetraoxy-diphthaloyl-thianthren (II) und das echt blau färbende Tetraamino-diphthaloyl-thianthren (III). Welchen Einfluß aber eintretende Substituenten auf den Farbstoff-Charakter der dann aus dem angularen Thio-indanthren entstehenden Abkömmlinge hat, konnte aus Mangel an entsprechendem Ausgangsmaterial bisher noch nicht festgestellt werden. Ohne Zweifel ist er aber ein bedeutender. Daß aber das Schwefelatom durch paarweise Verknüpfung zweier Anthrachinon-Kerne

²⁰⁾ loc. cit.

imstande ist, Küpenfarbstoffe zu erzeugen, das hat die vorliegende Arbeit erwiesen.

Beschreibung der Versuche.

2.3.6.7-Diphthaloyl-thianthren (Lineares Bis-anthrachinon-dithiin) (I).

1 Mol. (5 g) amorphes 2.3-Dibrom-anthrachinon vom Schmp. 268^o²¹) wird mit 1 Mol. (3.3 g) kryst. Schwefelnatriums, welch letzteres zwischen Filtrierpapier getrocknet wurde, innig unter Zusatz von wenigen Tropfen Alkohol verrieben; der angeriebene Brei wird bei schwach erhöhter Temperatur (60^o) getrocknet und, in ein Reagensrohr gefüllt, in den Autoklaven²²) gebracht. Dieser wird nach dem Schließen sehr langsam (etwa innerhalb 2 Stdn.) auf 180^o erhitzt, 1 Stde. bei dieser Temperatur belassen und hierauf auf 210^o erhitzt. Auch bei dieser Temperatur verbleibt man 1 Stde. und läßt dann abkühlen. Nach dem Erkalten klopft man den Inhalt des Reagensrohres in eine Reibschale, pulverisiert fein und spült ihn mit reichlich Wasser in ein Becherglas. Man kocht eine Zeitlang und filtriert. Das schwach rote Filtrat enthält nur sehr geringe Mengen des Natriumsalzes von Dibrom-anthrahydrochinon. Man wäscht heiß bis zum farblosen Ablaufen des Filtrats und trocknet den Rückstand. Ausbeute an Rohprodukt 86—90% d. Th.

Zwecks Reinigung wird das Rohprodukt aus Nitro-benzol umkrystallisiert (5 g in 1000 ccm) und nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Nitro-benzol (0.5 g in 1000 ccm) rein erhalten. Bei langsamer Abkühlung krystallisiert es in kleinen, gebogenen, braunen Nadeln. Sie schmelzen nicht unter 360^o.

0.2480 g Sbst.: 0.6381 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.1938 g Sbst.: 0.1861 g BaSO₄.

C₂₈H₁₂O₄S₂. Ber. C 70.56, H 2.54, S 13.46. Gef. C 70.19, H 2.60, S 13.29.

Die Substanz ist in allen niedrig siedenden Lösungsmitteln nahezu unlöslich und in Nitro-benzol mit brauner Farbe löslich. Sie verträgt langes Sieden in Nitrobenzol-Lösung, ohne sich zu verändern. Durch Alkali tritt auch in der Wärme keine Veränderung ein. In konz. Schwefelsäure löst

²¹) Die Schmelzpunktsangaben sowohl über 2.3-Dibrom- als auch über 1.2-Dibrom-anthrachinon sind teils ungenau, teils widersprechen sie einander in folgenden Schriften: C. Graebe und C. Liebermann, A. Suppl. 7, 288 [1870]; Beilstein III, 409 und III*, 295; W. Hammerschlag, B. 19, 1107 [1886]. Gut übereinstimmende Angaben finden sich in: E. Grandmougin, C. r. 173, 717, 839 [1921]; C. 1922, I 457, 563; M. Battegay und J. Claudin, Bull. soc. ind. (Mülhausen i. E.) 86, 632 [1920], C. 1921, I 1020 und Bl. [4] 29, 1017 [1921]; C. 1922, I 747. Danach liegt der Schmp. des 2.3-Dibrom-anthrachinons bei 283^o bzw. 281^o, jener des 1.2-Dibrom-anthrachinons bei 221^o bzw. 223^o.

Das hier zur Anwendung gelangte Präparat war von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt worden. Es sei an dieser Stelle nicht nur dafür, sondern auch für Überlassung weiterer Ausgangsmaterialien, nämlich des Chinizarins und des 1.2-Dibrom-anthrachinons, der höflichste Dank ausgesprochen.

²²) Als Autoklave kam eine nahtlose, 20 cm lange Eisenröhre mit einer lichten Weite von 2 cm zur Anwendung. Sie ist auf der einen Seite zugeschweißt und auf der anderen mit Hilfe eines aufschraubbaren Deckels verschließbar. Eine Bleidichtung sorgt für dichten Abschluß. Der Deckel trägt eine Düse mit Gewinde, in welches ein Stiftventil paßt; durch dieses können unter Umständen entstehende Gase vor dem Öffnen des Autoklaven abgelassen werden. Substanzen, die im Autoklaven erhitzt werden sollen, werden, in ein Reagensrohr gefüllt, in diesen eingeführt. Der Autoklave wird in den eisernen Schutzmantel und das Ganze in den Bombenofen geschoben.

sich die Substanz mit brauner Farbe und fällt beim Eingießen in Wasser unverändert in gelbbraunen Flocken aus. Mit Hydrosulfit und 25-proz. Natronlauge reduziert, erhält man eine klare blutrote Küpe mit gelber Blume. Aus dieser Küpe wird Baumwollgarn bei 50—60° gelb-oliv angefärbt (8-proz. Färbung). Die Färbung widersteht dem kochenden Seifenbad vollkommen. Mit Zinkstaub und konz. Alkali in der Siedehitze reduziert, erhält man dieselbe blutrote Küpe.

Säuert man eine dieser Küpen an, so fällt die freie Tetrahydroverbindung — Tetraoxy-dinaphtho-thianthren — in Form grüner Flocken aus. Filtriert, gewaschen und getrocknet lösen sich diese in Alkali wieder mit roter Farbe. Bei vorsichtigem Arbeiten gelingt es auch, die im trocknen Zustand ziemlich beständige Leukoverbindung aus Alkohol umzukristallisieren, wobei man sie in grünlichgelben Nadeln erhält. In konz. Schwefelsäure löst sie sich unter gleichzeitiger Oxydation mit der braunen Farbe der dichinoiden Verbindung.

Verdünnte Salpetersäure (D. 1.42) greift das 2.3.6.7-Diphthaloyl-thianthren weder in der Kälte noch beim Erwärmen an. Rote rauchende Salpetersäure (D. 1.52) löst schon in der Kälte unter Braunfärbung. Beim Eingießen dieser Lösung in Wasser fallen gelbe Flocken aus. Diese erweisen sich als unverändertes Ausgangsmaterial. Im Filtrat läßt sich nur spurenweise Schwefel (0.11 %) nachweisen.

Nicht viel anders ist das Ergebnis der Einwirkung von roter rauchender Salpetersäure bei der Temperatur des siedenden Wasserbades bis zur Beendigung der Stickoxyd-Entwicklung. Auch hier konnte nur eine äußerst geringe Menge Schwefel (0.25 %) abgespalten werden. Wie widerstandsfähig die Verbindung selbst gegen rauchende Salpetersäure ist, geht auch daraus hervor, daß sie bei der Bestimmung ihres Schwefelgehaltes nach Carius nach einmaligem Erhitzen noch nicht vollständig aufgeschlossen war; man mußte das Rohr öffnen, Salpetersäure nachfüllen und abermals erhitzen.

Tetrabenzoyl-tetrahydro-2.3.6.7-diphthaloyl-thianthren (Tetrabenzoyl-tetraoxy-dinaphtho-thianthren).

Die Substanz entsteht durch Benzoylierung der roten Hydrosulfit-Küpe des linearen Diphthaloyl-thianthrens. Die nach $\frac{1}{2}$ Stde. allenfalls filtrierte, noch warme Küpe, unter Luftabschluß in Leuchtgas-Atmosphäre erkalten gelassen und (unter dauerndem Ausschluß der Luft) tropfenweise mit Benzoylchlorid versetzt und kräftig geschüttelt, verliert schließlich ihre rote Farbe. Der Niederschlag wird wiederholt mit Wasser ausgekocht. Nach dem Trocknen kristallisiert man aus Nitro-benzol (1g in 100 ccm) um. Bei sehr langsamer Abkühlung scheidet sich die Tetrabenzoylverbindung in goldgelben, unter dem Mikroskop grüngelben Nadeln aus. Sie zersetzen sich bei 320° (Dunkelfärbung), sind aber auch bei 350° noch nicht geschmolzen. Durch Erhitzen mit Alkali tritt keine Verseifung ein. Langsam verseift wird die Substanz durch Erhitzen mit alkohol. Kali. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit der braunen Farbe des linearen Diphthaloyl-thianthrens unter sofortiger Verseifung und Oxydation (Schwefeldioxyd). Diese Verseifung wurde quantitativ ausgeführt, um die Anzahl der Benzoylreste zu ermitteln²³⁾. Die gewogene Substanz wird in 50 ccm Schwefelsäure suspendiert, über Nacht stehen gelassen und hierauf kurze Zeit auf dem Wasserbad auf 40—50° erwärmt. Die durch Eingießen in Wasser ausfallende verseifte Substanz wird durch einen gewogenen Gooch-Tiegel filtriert, während im Filtrat durch Ausschütteln mit Äther (frisch destilliert, rückstandslos verdampfend), die Benzoesäure bestimmt wird. Das Ausschütteln wird in der Weise durchgeführt, daß man mit einer kleinen Menge Äther das ganze

²³⁾ R. Scholl, W. Steinkopf und A. Kabaczniak, B. 40, 392 [1907].

Filtrat in kleinen Teilen ausschüttelt und nun mit einer kleinen Menge Äther das Ausschütteln wiederholt. Nach dem Trocknen des ätherischen Auszuges über geschmolzenem Natriumsulfat wird filtriert, mit Äther das Trockenmittel gewaschen und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand besteht aus schwach gelben Krystallen, deren Gewicht durch Zurückwägen des Destillierkölbchens ermittelt wird.

0.2769 g Sbst.: 0.1448 g Diphthaloyl-thianthren, 0.1538 g Benzoesäure.

$C_{56}H_{32}O_8S_2$ (Tetrabenzoylverbindung). Ber. Diphthaloyl-thianthren 53.12, Benzoesäure 54.45. Gef. Diphthaloyl-thianthren 52.30, Benzoesäure 55.54.

Für eine Dibenzoylverbindung wären die berechneten Werte: Diphthaloyl-thianthren 69.38, Benzoesäure 35.46.

2.3-Dibrom-chinizarin²⁴⁾.

Das Ausgangsmaterial bildete umgelöstes Chinizarin vom Schmp. 193—194°, das halogenhaltig war²⁵⁾. Nachdem wiedererholtes Umkrystallisieren aus Eisessig (10 g in 250 ccm) kein halogenfreies Produkt ergab, wurde unter gewöhnlichem Druck sublimiert. Das Sublimat bestand aus orangebis rotfarbigen, flitterartigen Gebilden, die vollkommen rein waren und den Schmp. 195.5° zeigten. Bei der Sublimation unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich ein Teil des Chinizarins und bleibt als schwarze Masse zurück. Diesen Rückstand, wengleich in geringerem Maße, hinterläßt auch das reine Chinizarin bei der Sublimation unter normalem Druck. Ausbeute an Sublimat 3 g (aus 5 g Rohprodukt). Zur Darstellung des 2.3-Dibrom-chinizarins wurde nach den Angaben von C. Liebermann und C. N. Riiber verfahren. Für die Sublimation im Vakuum von 5 g und mehr rohem Dibrom-chinizarin bedienen wir uns eines einfachen Apparates²⁶⁾.

Die Sublimation des 2.3-Dibrom-chinizarins beginnt unter 10—12 mm Druck bei etwa 340°. Ein Teil des Rohproduktes zersetzt sich während der Sublimation zu einer grünschwarzen, asphaltartigen Masse. Von einer »Sublimation« im eigentlichen Sinne kann hier nicht gesprochen werden, da das 2.3-Dibrom-chinizarin beim Erhitzen erst flüssig wird und bei der Temperatur von 340° zu sieden beginnt.

Das zwischen 340—360° erhaltene Sublimat schmilzt unscharf bei 240—245° und bildet 1 cm lange Nadeln. Es ist jedoch keineswegs rein. Von dem stets in geringer Menge beigemengten Chinizarin, den Isomeren und höher bromiertem Chinizarin läßt es sich auch durch mehrmalige fraktionierte Sublimation nicht trennen.

0.2127 g Sbst.: 0.2015 g Ag Br. — 0.1837 g Sbst.: 0.1744 g Ag Br.

$C_{14}H_8O_4Br_2$. Ber. Br 40.16. Gef. Br 40.32, 40.40.

Daß bei der Bromierung des Chinizarins das Brom mit sehr kleiner Geschwindigkeit auch in den nicht hydroxylierten Kern eintritt, zeigt sich bei der später zu schildernden Darstellung von 1.4.5.8-Tetraoxy-2.3.6.7-diphthaloyl-thianthren (II). Es wurde stets ein geringe Mengen Brom enthaltendes Produkt gewonnen. Die Anwesenheit höher bromierter Chinizarine wurde schließlich durch Oxydation des 2.3-Dibrom-chinizarins mit Salpetersäure bewiesen nach der von E. Schunck²⁷⁾ durchgeführten Oxydation des Alizarins mit verd. Salpetersäure.

Es wurden 5 g des durch zweimalige Sublimation gereinigten Dibrom-chinizarins mit 50 ccm Salpetersäure (D. 1.38—1.4) solange am Rückflußkühler gekocht, bis die Stickoxyd-Entwicklung beendet war, was nach etwa 1/2 Stde. eintrat. Die gelbe Lösung wurde von nicht angegriffener Substanz nach vorherigem Verdünnen mit Wasser durch Filtration gereinigt und zur Trockne eingedunstet. Dem gelbgefärbten Rück-

²⁴⁾ C. Liebermann und C. N. Riiber, B. 33, 1658 [1900].

²⁵⁾ Beilstein III, 426. Siehe auch Fußnote S. 111.

²⁶⁾ Siehe Dissertat. Kurt Heide, loc. cit. ²⁷⁾ A. 66, 193 [1848].

stand entzieht man durch wiederholtes Auskochen mit Wasser die Phthalsäure, kocht ihre Lösung mit Tierkohle, und dampft bis zur beginnenden Krystallisation ein, Schmp. 198.5—199°. Die Säure war noch stark halogenhaltig. Krystallisiert man sie noch mehrmals aus Wasser um, so kann man aus den so gewonnenen Mutterlauge, sowie aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation durch Ausäthern eine Brom-phthalsäure gewinnen, die in Nadeln krystallisiert und bei 174.5° schmilzt. (Eine 3-Brom-phthalsäure schmilzt bei 178.5°, eine 4-Brom-phthalsäure bei 170.5°²⁸⁾.)

Diacetyl-2,3-dibrom-chinizarin.

Reines amorphes 2,3-Dibrom-chinizarin (2g) wird in Essigsäure-anhydrid (10ccm) suspendiert und unter Zusatz von geschmolzenem Chlorzink $\frac{1}{4}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht. Aus der gelben Lösung krystallisiert die Acetylverbindung aus und wird aus Eisessig umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln, die in Eisessig leicht löslich sind. Schmp. unscharf um 242°.

0.2383g Stbst.: 0.0587g Essigsäure. — 0.1705g Stbst.: 0.0136g Essigsäure.

$C_{14}H_4O_4Br_2(COCH_3)_2$. Ber. $COCH_3$ 17.85. Gef. $COCH_3$ 17.65, 18.29.

Die Verbindung ist leicht verseifbar. Sie wird daher auch durch Behandeln mit Schwefelnatrium in wäßriger Lösung, wie auch durch Erhitzen mit Schwefelnatrium im Einschlußrohr verseift, bevor noch die Halogenatome mit dem Schwefelnatrium reagieren konnten.

Dibenzoyl-2,3-dibrom-chinizarin.

Die Verbindung wurde durch Benzoylierung von 2,3-Dibrom-chinizarin in Nitrobenzol-Lösung mit Benzoylchlorid erhalten. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, erhält man gelbe, lanzettförmige Nadeln. Durch Verseifen mit konz. Schwefelsäure gelingt es, die Benzoylgruppen quantitativ abzuspalten.

0.2487g Stbst.: 0.1574g Dibrom-chinizarin, 0.1021g Benzoesäure.

$C_{28}H_{14}O_4Br_2$. Ber. Dibrom-chinizarin 65.66, Benzoesäure 40.28.
Gef. » 63.29, » 41.05.

Die Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Werten ist darauf zurückzuführen, daß beim Eingießen der schwefelsauren Lösung des Dibrom-chinizarins in Wasser eine geringe Menge des letzteren in Lösung bleibt, die beim Ausschütteln in Äther in den Äther geht. Beim Schütteln des amorphen Produktes in wäßriger Schwefelnatrium-Lösung tritt langsame Verseifung ein.

2,3-Dibrom-chinizarinchinon²⁹⁾.

Das Dichinon wurde nach der Dimrothschen Angabe gewonnen, wobei durch Anwendung von mehr Eisessig (auf 5g Substanz 125ccm Eisessig) und Filtrieren nach beendeter Oxydation sofort ein krystallisiertes Produkt erhalten wurde. Aus der noch warmen filtrierten Eisessig-Lösung krystallisiert das Dibrom-chinizarinchinon aus und wurde nicht mehr umkrystallisiert.

Oxydationswert: 0.0799g Stbst.: 3.83ccm $\frac{N}{10}$ -Thiosulfat. Ber. 3.93ccm. — 0.0423g Stbst.: 2.09ccm $\frac{N}{10}$ -Thiosulfat. Ber. 2.13ccm.

Danach war das nicht umkrystallisierte Dichinon 97.4—98.1-proz.

Wird 2,3-Dibrom-chinizarinchinon mit Schwefelnatrium in wäßriger Suspension unter Luftabschluß geschüttelt, so bildet sich 1.4.5.8-Tetraoxy-2.3.6.7-diphthaloyl-thianthren in viel besserer Ausbeute, als wenn vom Dibrom-chinizarin ausgegangen wird.

1.4.5.8-Tetraoxy-2.3.6.7-diphthaloyl-thianthren (Lineares Bis-chinizarin-dithiin) (II).

5g sublimiertes, aus Schwefelsäure umgefälltes 2,3-Dibrom-chinizarin (1 Mol.) werden mit 3g kryst. Schwefelnatrium (1 Mol.) in derselben Weise in Reaktion gebracht, wie dies schon bei der Darstellung von 2,3.6.7-Diphthaloyl-thianthren geschildert ist. Man erhitzt im Autoklaven langsam

²⁸⁾ Beilstein II, 1820.

²⁹⁾ O. Dimroth, C. Friedemann und H. Kämmerer, B. 53, 481 [1920].

auf 175°, behält diese Temperatur 1 Stde. bei, erhitzt dann auf 190° und beläßt noch eine weitere Stunde bei dieser Temperatur. Das erdbraun gefärbte Reaktionsprodukt wird mit verd. Säure aufgekocht, filtriert, der Rückstand siedend heiß mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 90—96% der theoretisch zu erwartenden Menge.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Nitro-benzol 2-mal umkristallisiert (1 g in 500 bzw. 1000 ccm). Bei sehr langsamer Abkühlung scheidet sich die Verbindung in dunkelgrünen, metallisch glänzenden Nadeln ab, die unter dem Mikroskop rotviolette Farbe zeigen. Sie schmelzen nicht unter 360°.

0.3392 g Sbst.: 0.7694 g CO₂, 0.0810 g H₂O. — 0.2147 g Sbst.: 0.1801 g BaSO₄.

C₂₈H₁₂O₈S₂. Ber. C 62.21, H 2.24, S 11.80. Gef. C 61.88, H 2.67, S 11.52.

Die gereinigte amorphe Substanz ist in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton unlöslich, leichter löslich in siedendem Xylol oder Tetrachlor-äthan mit rotvioletter Farbe, und leicht löslich in siedendem Nitro-benzol und Anilin mit violetter Farbe. In Pyridin und Chinolin löst sich die Substanz leicht mit blauvioletter Farbe. Längeres Kochen der Nitrobenzol-Lösung verändert sie nicht. In kalter konz. Schwefelsäure ist sie nur wenig mit tiefblauvioletter Farbe löslich, beim Eingießen der Lösung in Wasser fällt das unveränderte Produkt aus.

In konz. Salpetersäure (D. 1.52) tritt in der Kälte sofortige Lösung ein. Beim Erhitzen der gelben Lösung am siedenden Wasserbad bis zur Beendigung der Stickoxyd-Entwicklung tritt Schwefelabspaltung ein, und zwar wird auf 1 Mol. Tetraoxy-diphthaloyl-thianthren fast 1 Mol. Schwefel abgespalten.

0.2600 g Tetraoxy-diphthaloyl-thianthren: 0.0826 g BaSO₄.

Ber. S 0.0156 g. Gef. S 0.0113 g.

Es scheint also die Einwirkung der Salpetersäure das Ausgangsmaterial bis auf einen kleinen Bruchteil in Bis-chinizarin-thiophen (VII) umgewandelt zu haben.

In Alkalilauge ist die Substanz vollkommen unlöslich und bildet blaufarbige Salze, entweder ein Mono- oder ein Dialkalisalz. Diese werden durch Wasser hydrolysiert. 6—7-proz. Natronlauge führt zu dem Mononatriumsalz.

0.1186 g Sbst.: 0.0179 g Na₂SO₄.

C₂₈H₁₁O₈S₂Na. Ber. Na 4.09. Gef. Na 4.89.

Das einheitliche Dinatriumsalz bildet sich bei einer Konzentration der Alkalilauge nicht unter 13%.

13-proz. Natronlauge: 0.1901 g Sbst.: 0.0474 g Na₂SO₄.

C₂₈H₁₀O₈S₂Na₂. Ber. Na 7.87. Gef. Na 8.07.

20-proz. Natronlauge: 0.2387 g Sbst.: 0.0586 g Na₂SO₄.

C₂₈H₁₀O₈S₂Na₂. Ber. Na 7.87. Gef. Na 7.95.

40-proz. Kalilauge: 0.1647 g Sbst.: 0.0503 g K₂SO₄.

C₂₈H₁₀O₈S₂K₂. Ber. K 12.68. Gef. K 13.70.

Höhere Alkalisalze entstehen nicht.

Mit Hydrosulfit und 25-proz. Natronlauge erhält man eine klare rote Küpe mit indigo-ähnlich bronzierender Blume, die an den Wänden des Gefäßes tiefblau erscheint (Farbe des Natriumsalzes). Aus dieser Küpe wird Baumwollgarn bei 50—60° in der dunkelblauen Farbe des Natriumsalzes des Farbstoffes angefärbt (8-proz. Färbung). Beim Behandeln mit verd. Säure schlägt die Farbe in Violetttrot um (Farbe der freien Verbindung). Die Färbung entspricht in Ton und Tiefe einer gemischten Ausfärbung von 24%

Algol-Bordeau 3 B i. Tg.³⁰⁾ mit 2% Algol-Corinth R i. Tg.³¹⁾. Sie ist vollkommen echt gegen kochende Seifenlösung und wird durch diese Behandlung bedeutend lebhafter. Mit freiem Alkali schlägt die Farbe wieder nach Blau um. Auf Wolle zieht dieser vom Chinizarin abstammende Küpenfarbstoff mit braunvioletter Farbe. Auch diese Färbung ist wasser- und seifenecht.

Mit Zinkstaub und Alkali in der Siedehitze reduziert, erhält man dieselbe blutrote Küpe, aus der durch Ansäuern die freie Tetrahydroverbindung, Oktaoxy-bis-anthracen-dithiin (VI), in Form brauner Flocken ausfällt.

Zur Ermittlung des quantitativen Verlaufes der Bildung des Tetraoxy-diphthaloyl-thianthrens wurden 4.88 g (1 Mol.) reines amorphes 2.3-Dibrom-chinizarin und 2.68 g (1 Mol.) kryst. Schwefelnatrium in der angeführten Weise zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Auskochen mit Wasser filtriert und das Filtrat mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. Im Filtrat konnte kein Schwefelnatrium festgestellt werden (Bleiacetat, Nitroprussidnatrium). In je 50 ccm des Filtrats wurde das gebildete Natriumbromid bestimmt.

50 ccm: 0.4488 g Ag Br. — 50 ccm: 0.4466 g Ag Br.

Ber. (50 ccm) Na Br 0.2524 g. Gef. (50 ccm) Na Br 0.2459 g, 0.2447 g.

Daraus ergibt sich, daß die Umsetzung zu 96.9—97.4% d. Th. nach der Gleichung 1 vor sich gegangen ist. Dementsprechend war auch die Alkalität des Filtrats fast Null.

In gleicher Weise wurden die Reaktionsverhältnisse bei Anwendung von $1\frac{1}{3}$ Mol Schwefelnatrium (an Stelle von 1 Mol.) studiert. 4.43 g (1 Mol.) amorphes 2.3-Dibrom-chinizarin und 4.098 g ($1\frac{1}{2}$ Mol.) kryst. Schwefelnatrium wurden dazu in Reaktion gebracht.

In dem auf 500 ccm aufgefüllten Filtrat wurde kein Schwefelnatrium nachgewiesen und in je 50 ccm das Natriumbromid bestimmt.

50 ccm: 0.3840 g Ag Br. — 50 ccm: 0.3845 g Ag Br.

Ber. (50 ccm) Na Br 0.2291 g. Gef. (50 ccm) Na Br 0.2104 g, 0.2107 g.

Daraus berechnet sich die Umsetzung zu 92% als vollzogen.

Außerdem enthielt die Maßflüssigkeit Thio-sulfat, das als $BaSO_4$ bestimmt wurde.

100 ccm: 0.1552 g $BaSO_4$. — 100 ccm: 0.1575 g $BaSO_4$. — 100 ccm: 0.1563 g $BaSO_4$.

In den 500 ccm des Filtrats: 0.7815 g $BaSO_4$ oder 0.2646 g $Na_2S_2O_3$. 1.366 g kryst. Schwefelnatrium (Differenz von $1\frac{1}{2}$ Mol. und 1 Mol.) entsprechen 0.446 g $Na_2S_2O_3$ (gef. 0.2646 g).

Daher hatten sich 58.8% des überschüssigen $\frac{1}{2}$ Mol. Schwefelnatriums in Thio-sulfat verwandelt.

Die Einwirkung von wäßriger Schwefelnatrium-Lösung auf amorphes 2.3-Dibrom-chinizarin wurde folgendermaßen quantitativ verfolgt: Es wurden 0.6295 g (1 Mol.) 2.3-Dibrom-chinizarin in einer Lösung von 0.37 g (1 Mol.) Schwefelnatrium in 250 ccm Wasser suspendiert, in der Schüttelflasche geschüttelt und nach je 1 Stde. in je 50 ccm der Flüssigkeit das gebildete Natriumbromid bestimmt:

Nach der 1. Stde.: 0.0258 g AgBr, entspricht einer Umsetzung von 21%.

» » 2. » : 0.0320 » » , » » » » 27%.

» » 3. » : 0.0398 » » , » » » » 33%.

» » 4. » : 0.0460 » » , » » » » 39%.

» » 7. » : 0.0694 » » , » » » » 58.4%.

» tagelanger Einwirkung 63%.

Tetrabenzoyl-1.4.5.8-tetraoxy-2.3.6.7-diphthaloyl-thianthren.

2 g amorphes Tetraoxy-diphthaloyl-thianthren werden in 50 ccm Nitro-benzol suspendiert und mit 20 ccm Benzoylchlorid versetzt. Man erhitzt den Kolbeninhalt 1 Stde. zum Sieden.

³⁰⁾ G. Schultz, Farbstofftabellen I, 1923, Nr. 829.

³¹⁾ G. Schultz, Farbstofftabellen I, 1923, Nr. 870.

Die Verbindung, aus Nitro-benzol umkrystallisiert, bildet ein feinkrystallinisches, grüngelbes Pulver. Schmp. nicht unter 360°. Die krystallisierte Substanz ist gegen Alkali sehr beständig, wird aber in amorphem Zustand leicht verseift. In konz. Schwefelsäure löst sich die Tetrabenzoylverbindung mit blauvioletter Farbe, wobei gleichzeitig Verseifung eintritt.

0.2222 g Sbst.: 0.5645 g CO₂, 0.0634 g H₂O. — 0.5281 g Sbst.: 0.2917 g Bis-chinizarin-dithiin, 0.2630 g Benzoesäure.

C ₅₆ H ₂₈ O ₁₂ S ₂ .	Ber. C 70.27,	H 2.94.	Gef. C 69.31,	H 3.35.
	Ber. Bis-chinizarin-dithiin	56.49,	Benzoessäure	51.05.
	Gef. »	55.24,	»	50.96.

Für eine Dibenzoylverbindung wären die berechneten Mengen: Bis-chinizarin-dithiin 72.19, Benzoesäure 32.62.

Diacetyl-1.4.5.8-tetraoxy-2.3.6.7-diphthaloyl-thianthren.

Die Substanz entsteht durch Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von wasserabspaltenden Mitteln.

Das Rohprodukt wird aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Beim Erkalten scheiden sich braune, lanzettartige Blättchen aus. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung unter Verseifung mit blauvioletter Farbe.

Zur Bestimmung der Acetylgruppen wurden immer 0.2 g Sbst. am siedenden Wasserbad mit 10 ccm verd. 6-proz. Natronlauge verseift. Nach 2 Stdn. und auf Zusatz von 30 ccm 80-proz. Phosphorsäure wurde die Essigsäure in eine Vorlage abdestilliert, die mit 25 ccm ¹¹/₁₀-Natronlauge gefüllt war.

0.1744 g Sbst.: 0.0331 g Essigsäure. — 0.1912 g Sbst.: 0.0370 g Essigsäure.

C ₂₈ H ₁₀ O ₈ S ₂ .	Ber. COCH ₃ 13.76.	Gef. COCH ₃ 13.58, 13.85.
---	-------------------------------	--------------------------------------

Oktabenzoylverbindung des Tetrahydro-1.4.5.8-tetraoxy-2.3.6.7-diphthaloyl-thianthrens (Oktabenzoylverbindung des Oktaoxy-dinaphtho-thianthrens).

5 g amorphes Tetraoxy-diphthaloyl-thianthren wurden in 30–35-proz. Alkali suspendiert, am Wasserbad auf 50–60° erwärmt und durch Zusatz von 10 g Hydro-sulfit verküpt. Die blutrote Küpe wird filtriert und nach dem Erkalten in Leucht-gas-Atmosphäre mit Benzoylchlorid unter Kühlung geschüttelt. Man filtriert ab, wäscht mit warmem 6-proz. Alkali und siedendheißem Wasser, bis das Filtrat farblos abläuft, und krystallisiert nach dem Trocknen auf Ton aus Xylol um. Die so erhaltene Oktabenzoylverbindung krystallisiert trotz ihres hohen Molekulargewichtes (Mol = 1376) sehr leicht und schön in hellgelben Nadeln, die bei 240–244° schmelzen.

Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure unter Verseifung mit blutroter Farbe. Doch setzt bald Oxydation ein (Schwefeldioxyd), die aber so langsam vor sich geht, daß beim sofortigen Eingießen der Lösung in Wasser die Tetrahydroverbindung ausfällt.

0.2584 g Sbst.: 0.1051 g Tetrahydroverbindung, 0.1885 g Benzoesäure.

C ₈₄ H ₁₈ O ₁₆ S ₂ .	Ber. Tetrahydroverbindung	39.24,	Benzoessäure	70.93.
	Gef. »	40.58,	»	72.87.

Durch Alkali tritt erst in der Wärme Blaufärbung und Verseifung ein. Alkoholisches Kali verseift schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, wobei die hellgelbe Substanz orangefarbig und schließlich blau wird. In der Hitze verseift methyl-alkoholisches Kali in wenigen Minuten zu einem fast schwarzen Hexakaliumsalz.

0.4742 g Sbst.: 0.3187 g K₂SO₄.

C ₂₈ H ₁₀ O ₈ S ₂ K ₆ .	Ber. K 30.43.	Gef. K 30.16.
--	---------------	---------------

Tetrahydro-1.4.5.8-tetraoxy-2.3.6.7-diphthaloyl-thianthren (Oktaoxy-dinaphtho-thianthren) (VI).

Säuert man die rote Zink-Alkali-Küpe des Tetraoxy-diphthaloyl-thianthrens an, so fällt die freie Tetrahydroverbindung in tiefbraunen Flocken aus, die (unter Ausschluß von Luft) durch Dekantieren mit Wasser gewaschen

und in frisch destilliertem Äther gelöst werden. Nach dem Eindunsten des Äthers im Exsiccator bleibt die orangefarbige Tetrahydroverbindung zurück, die zur weiteren Reinigung aus Alkohol umgelöst wird. Sie schmilzt bei 238—244°. In Alkali geht die Substanz zunächst mit tieferer Farbe in Lösung, der Farbe der Küpe des Tetraoxy-diphthaloyl-thianthrens. Die Lösung färbt sich infolge Oxydation bald violettrot, und schließlich flockt das blaue Alkalisalz aus. In konz. Schwefelsäure löst sich die Tetrahydroverbindung mit gelbroter Farbe, wird aber langsam oxydiert.

Zur Reduktionswertbestimmung wurde die gewogene Substanz in 200 ccm Eisessig (vorher über Kaliumpermanganat destilliert) durch schwaches Erwärmen gelöst und von Ungelöstem (Oxydationsprodukt) mittels Filtration durch einen gewogenen Gooch-Tiegel getrennt. Das klare, tieforangerote Eisessig-Filtrat wird hierauf mit etwas Natriumacetat und $\frac{n}{10}$ -Jodlösung versetzt und unter Anwendung eines Rückflußkühlers 2 Stdn. auf 60—70° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde durch Verdünnen mit sehr viel Wasser das Oxydationsprodukt ausgefällt, durch Asbest filtriert, und im Filtrat mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat-Lösung das nicht verbrauchte Jod bestimmt.

0.1771 g Sbst.: Verbrauch an $\frac{n}{10}$ -Jodlösung 13.26 ccm (ber. 13.02 ccm). — 0.1329 g Sbst.: Verbrauch an $\frac{n}{10}$ -Jodlösung 9.20 ccm (ber. 9.76 ccm).

1.4.5.8-Tetraamino-2.3.6.7-diphthaloyl-thianthren (Lineares Bis-[1.4-diamino-anthrachinon]-dithiin) (III).

5 g kryst. 2.3-Dichlor-1.4-diamino-anthrachinon (Schmp. 288°)³²⁾ werden aus konz. Schwefelsäure umgefällt, gewaschen und in feuchtem Zustand mit der berechneten Menge kryst. Schwefelnatriums, d. s. 3.9 g, in einer geräumigen Reibschale unter Zusatz von Alkohol zu einer einheitlichen Paste verrieben und diese im Autoklaven erhitzt. Man hält die Temperatur 1 Stde. auf 200°, steigert dann auf 210°, erhitzt eine weitere Stunde bei 210° und läßt den Ofen erkalten. Das Rohprodukt wird in Wasser suspendiert, eine Zeitlang gekocht, filtriert und siedend heiß gewaschen. Diese Operation wird mit angesäuertem Wasser wiederholt. Der Rückstand wird in der 200—300-fachen Menge Nitro-benzol zum Sieden erhitzt, etwas erkalten gelassen und warm filtriert. Auf diese Weise wird der größte Teil des Dichlor-diamino-anthrachinons entfernt. Der Filtrückstand wird hierauf aus Nitro-benzol umgelöst (1 g in 1000 ccm) und das amorphe Produkt einer zweiten Umkrystallisation aus Nitro-benzol unterworfen.

So gereinigt bildet die Substanz ein tiefblaues, kupferglänzendes Pulver, das aus sehr kleinen, einheitlichen, tiefblauen Nadeln besteht. Die reine Tetraaminoverbindung schmilzt nicht unter 360°. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Nitro-benzol und Chinolin ist die Substanz auch in der Hitze praktisch unlöslich. In siedendem Nitro-benzol und o-Nitro-toluol löst sie sich mit rein blauer Farbe wenig auf, leichter in Chinolin mit prächtig blauer Farbe. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit olivgrüner Farbe und fällt beim Eingießen in Wasser unverändert in tiefblauen Flocken aus.

0.2258 g Sbst.: 21.06 ccm N (20°, 726 mm). — 0.1768 g Sbst.: 0.1475 g BaSO₄.

C₂₃H₁₆O₄N₄S₂. Ber. N 10.45, S 11.95. Gef. N 10.38, S 11.72.

Durch Alkali und Hydrosulfit tritt Reduktion ein. Die Küpe ist himbeerrot und besitzt eine blaue Blume von bronzierendem Glanz. Wird die Verküpfung bei 50—60° durchgeführt, so tritt deutlich wahrnehmbare Ammoniak-Abspaltung ein, und die oberflächliche Blume ist dann braun. Die Ammo-

³²⁾ Das Produkt wurde von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. in zuvorkommender Weise zur Verfügung gestellt.

niak-Abspaltung dürfte auf die Leukoverbindung zurückzuführen sein. Steigert man jedoch die Temperatur der Küpe nicht über 38—40°, so unterbleibt die Ammoniak-Abspaltung, die Blume verändert ihre Farbe nicht. Baumwolle wird blau gefärbt (8-proz. Ausfärbung). Die Ausfärbungen sind wasserecht und nahezu echt gegen kochende Seifenlösung. Sie sind im Farbton vergleichbar mit Indanthren-Dunkelblau BO³³). Auf Wolle in saurem Bade zieht die Tetraaminoverbindung (ebenso wie Amino-anthrachinone) auf, und zwar mit gleichfalls blauer Farbe. Die Färbung ist aber nur bis zu einem geringen Grade wasserecht.

Tetrabenzoyl-1.4.5.8-tetraamino-2.3.6.7-diphthaloyl-thianthren.

Man benzoyliert 2 g 1.4.5.8-Tetraamino-2.3.6.7-diphthaloyl-thianthren in 20—30 ccm Nitro-benzol mit 5 ccm Benzoylchlorid ebenso wie 1.4.5.8-Tetraoxy-2.3.6.7-diphthaloyl-thianthren. Die rohe schon kryst. Benzoylverbindung wird derart gereinigt, daß man sie durch Extraktion mit siedendem Nitro-benzol von allen Verunreinigungen trennt, den aus äußerst kleinen, grüngelb schimmernden Nadeln bestehenden Niederschlag abfiltriert und mit Benzol wäscht. Die grüngelbe Substanz schmilzt nicht unter 360°.

In allen Lösungsmitteln außer Chinolin ist die Verbindung schwer löslich, ja es scheint die Schwerlöslichkeit noch größer zu sein als bei der Muttersubstanz selbst. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz langsam unter Rotfärbung der Lösung. Nach längerer Zeit geht die Farbe in Grün über, der Lösungsfarbe der freien Tetraaminoverbindung. Rascher tritt die Verseifung beim Erwärmen ein. Sie ist dann beendet, wenn die Lösungsfarbe olivgrün ist. Gießt man diese Lösung in Wasser, so fällt in tiefblauen Flocken das Tetraamino-diphthaloyl-thianthren aus. Durch Alkali, auch stärkerer Konzentration, unterbleibt die Verseifung. Demnach ist diese Benzoylverbindung mit Alkali und Hydrosulfit ohne Zersetzung bei 50—60° verküperbar. Sie liefert gleichfalls eine rote Küpe. Entsprechend der Körperfarbe ist auch der Ton der matten, hellbraunen Ausfärbung. Dieselbe ist vollkommen echt gegen kochende Seifenlösung.

Durch alkohol. Kali tritt langsam unter allmählicher Dunkelfärbung Verseifung ein. Die Benzoylgruppen-Bestimmung zeigt, wie rein die nicht umkrystallisierte Verbindung ist.

0.2772 g Sbst.:	0.1558 g Tetraamino-diphthaloyl-thianthren,	0.1439 g Benzoesäure.
$C_{56}H_{32}O_8N_4S_2$.	Ber. Tetraamino-diphthaloyl-thianthren 56.30,	Benzoesäure 51.26
	Gef. »	56.21, » 51.91.

Oktabenzoylverbindung.

Die Verbindung entsteht durch Benzoylierung der Küpe des 1.4.5.8-Tetraamino-diphthaloyl-thianthrens (III). Die Arbeitsweise ist die gleiche wie bei der Darstellung der Oktabenzoylverbindung des Tetrahydro-tetraoxy-diphthaloyl-thianthrens (S. 117). Sie krystallisiert aus Xylol in langen, hellgelben, prismatischen Nadeln, die bei 302° unter Dunkelfärbung schmelzen. In den aromatischen Lösungsmitteln ist die Substanz trotz ihres hohen Molekulargewichtes (Mol = 1373) leicht löslich. Durch Alkali tritt sehr leicht Verseifung ein, durch konz. Schwefelsäure leichter. Hierbei geht die Substanz mit roter Farbe in Lösung.

Zur Bestimmung der Benzoylreste wurde die Substanz mit wenig konz. Schwefelsäure verseift und nach Verdünnung mit der etwa 10-fachen Menge Wasser durch Einleiten von Wasserdampf die Benzoesäure überdestilliert. Diese Maßregel erwies sich notwendig in Anbetracht der Leichtlöslichkeit des Leukokörpers in Wasser und Äther. Es wurde 3 Stdn. destilliert und im filtrierten Destillat die Benzoesäure mittels Äthers ausgeschüttelt.

0.2450 g Oktabenzoylverbindung: 0.1726 g Benzoesäure. — 0.2258 g Oktabenzoylverbindung: 0.1625 g Benzoesäure.

$C_{84}H_{52}O_{12}S_2$.	Ber. Benzoesäure 71.13.	Gef. Benzoesäure 70.45, 71.97.
---------------------------	-------------------------	--------------------------------

³³⁾ G. Schultz, Farbstofftabellen I, 1923, Nr. 763.

Phenanthridon aus Dibenzoyl-1.4-diamino-2.3-dichlor-anthrachinon (IV).

Es entsteht durch Erhitzen von Dibenzoyl-1.4-diamino-2.3-dichlor-anthrachinon³⁴⁾ mit Schwefelnatrium im Autoklaven auf 180°. Das nach Auswaschen des Natriumchlorids erhaltene dunkelgrüne Reaktionsprodukt wird aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Es stellt ein mikrokrystallinisches, grünes Pulver dar, das nicht unter 300° schmilzt und unter dem Mikroskop grüne, äußerst kleine, lanzettförmige Nadeln zeigt.

0.1964 g Sbst.: 11.4 ccm N (19° 728 mm).

$C_{28}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.50.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Phenanthridon mit grasgrüner Farbe und fällt beim Eingießen der Lösung in Wasser in rein grünen Flocken aus. Die amorphe Verbindung wird durch Alkali und Hydrosulfit oder Zinkstaub unter Braunviolettfräbung schwer reduziert.

3.4.7.8-Diphthaloyl-thianthren

(Bisangulares Bis-anthrachinon-dithiin oder »Thio-indanthren«) (V).

Das kryst. 1.2-Dibrom-anthrachinon (Schmp. 228°)³⁵⁾ wird durch Umfällen aus konz. Schwefelsäure amorph gemacht und 1 Mol. (5 g) desselben mit 1 Mol. (3.3 g) kryst. Schwefelnatriums in der gleichen Weise, wie bei der Darstellung des linearen Diphthaloyl-thianthrens (s. o.) geschildert ist, in Reaktion gebracht. Man erhitzt 2 Stdn. auf 190°. Aus der heißen Nitro-benzol-Lösung des Rohprodukts scheidet sich das Thio-indanthren in tiefgrün glänzenden, kupferroten Nadeln ab, die unter dem Mikroskop braunrot erscheinen und nicht unter 360° schmelzen.

In den niedrig siedenden Lösungsmitteln ist die Substanz nahezu unlöslich und löst sich in siedendem Nitro-benzol schwer mit braunroter Farbe auf. Durch Alkali tritt keinerlei Veränderung ein. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit tiefgrüner Farbe und fällt beim Eingießen der Lösung in Wasser unverändert in roten Flocken aus. Mit Hydrosulfit und 25-proz. Alkali erhält man eine blutrote Küpe. Auf Baumwolle zieht die Küpe gut auf und liefert eine rote (8-proz.) Färbung, die im Farbton einer 20-proz. Ausfärbung von Indanthren-Orange 6 RTK i. Tg. nahekommt. Dem kochenden Seifenbad widersteht diese sehr gut und wird dabei viel lebhafter.

0.2119 g Sbst.: 0.5462 g CO_2 , 0.0526 g H_2O . — 0.2260 g Sbst.: 0.2190 g $BaSO_4$.

$C_{38}H_{12}O_4S_2$. Ber. C 70.56, H 2.54, S 13.46. Gef. C 70.32, H 2.78, S 13.31.

Tetrazenzoyl-tetrahydro-3.4.7.8-diphthaloyl-thianthren.

Reines amorphes 3.4.7.8-Diphthaloyl-thianthren wird in 20-proz. Alkali bei 60° mit Hydrosulfit verköpft, die heiße Küpe filtriert und in Leuchtgas-Atmosphäre mit Benzoylchlorid geschüttelt. Die ausgeschiedene braungelbe Suspension wird abfiltriert, mit heißem verd. Alkali und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Äther extrahiert. Die Substanz stellt ein gelbes Pulver dar. Sie ist in Benzol, Xylol, Nitro-benzol und Pyridin schon in der Kälte leicht löslich, ebenso in Trichloräthylen und in Eisessig mit rotbrauner Farbe. Krystallinisch ist diese Verbindung aus wenig Nitro-benzol (gelbe Blättchen) oder aus einer Mischung von 1 Tl. Nitro-benzol und 3 Tln. Alkohol zu erhalten.

0.1966 g Sbst.: 0.1041 g Thio-indanthren, 0.1072 g Benzoesäure.

$C_{56}H_{32}O_8S_2$. Ber. Thio-indanthren 53.12, Benzoesäure 54.46.

Gef. » 52.95, » 54.53.

³⁴⁾ siehe Dissertat. K. Heide, loc. cit.

³⁵⁾ siehe Fußnote S. 111.

Für eine Dibenzoylverbindung wären die berechneten Werte:

Diphthaloyl-thianthren 69.38, Benzoesäure 35.46.

Wird die tiefgrüne schwefelsaure Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich in rotbraunen Flocken das Thio-indanthren aus. Das Tetrahydro-thio-indanthren wird erhalten, wenn man die durch Reduktion von 3.4.7.8-Diphthaloyl-thianthren mit Zinkstaub und Alkali erhaltene rote Küpe unter Luftabschluß ansäuert. Es fallen braune Flocken aus, die in Alkohol und Äther ebenso leicht löslich sind, wie die Leukoverbindung des linearen Körpers. Durch Alkali tritt sofort Oxydation ein, wobei die anfangs rote Lösung (Küpe) unter Abscheidung des dichinoiden Körpers farblos wird. In konz. Schwefelsäure löst sich die Leukoverbindung mit grüner Farbe unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Beim Eingießen dieser Lösung in Wasser fällt das rote dichinoide Produkt aus.

19. Kurt Brass, Erwin Ferber und Josef Stadler: Phenanthrenchinon-azide, Amino-oxy- und Dioxy-phenanthrenchinone (I).

[Aus d. Chem.-techn. Laborat. d. Techn. Hochschule München und aus d. Chem. Laborat. d. Deutsch. Forschungs-Institut für Textil-Industrie Stuttgart-Reutlingen.]

(Eingegangen am 3. September 1923.)

Theoretischer Teil.

Bei der Diazotierung tritt 2-Amino-phenanthrenchinon wie ein Amin der Benzol-Reihe auf, dessen basischer Charakter durch vorhandene saure Gruppen stark zurückgedrängt erscheint. Gleich diesen läßt es sich nur schwer diazotieren. Die Phenanthrenchinon-2-diazoniumsalze werden beim Kochen ihrer wäßrigen Lösungen verhältnismäßig leicht in das 2-Oxy-phenanthrenchinon übergeführt, sind aber sonst recht beständig.

Das saure Diazoniumsulfat des Phenanthrenchinons nun erwies sich als vorteilhafter Ausgangspunkt für eine Reihe von Umsetzungen, die zu zahlreichen interessanten neuen Phenanthrenchinon-Derivaten geführt haben. Ebenso wie die Benzol-diazoniumhaloide leicht noch 2 Halogenatome additionell aufnehmen und damit die gut charakterisierten Perhaloide bilden, so wird auch Phenanthrenchinon-2-diazoniumsulfat durch überschüssiges Brom glatt übergeführt in Phenanthrenchinon-2-diazoniumperbromid (I). Durch Einwirkung von Ammoniak auf dieses letztere gelangt man zu dem 2-Diazo-phenanthrenchinon-imid (II) (oder Phenanthrenchinon-2-azid), einem vollkommen beständigen Körper.

Diazobenzolimide zerfallen bekanntlich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Stickstoff und Amino-phenole¹⁾. Auch diese Reaktion läßt sich auf die Phenanthrenchinon-Reihe übertragen und erweist sich als neue Methode zur Einführung von Substituenten in den Phenanthrenchinon-Kern^{1a)}. Sie hat vor anderen Methoden, deren man sich bisher im Phenanthrenchinon-Gebiet bediente (insbesondere der Nitrierung), vor allem das voraus, daß die Ausbeuten recht befriedigend und die erhaltenen Produkte sehr rein sind. Weiterhin eröffnet sie die Möglichkeit, nicht mehr als 2 Substituenten in einen Kern des Phen-

¹⁾ P. Grieß, B. 19, 314 [1886]; P. Friedländer und M. Zeitlin, B. 27, 195 [1894].

^{1a)} Patentanmeldung B. 108 210 IV/22b.