

absorbierten in 4 Wochen 93 ccm Kohlenoxyd (red.), entspr. 19.5 l pro Atom Ruthenium, wobei ca. 90% des Kohlenoxyds in den ersten 8 Tagen aufgenommen wurden. Die Reaktion schien dann, soweit dies bei ihrer langen Dauer zu erkennen war, zum Stillstand gekommen zu sein. 0.4149 g Bromid, in Alkohol gelöst, absorbierten in 4 Wochen 33.4 ccm (red.) Kohlenoxyd, entspr. 27.5 l pro Atom Ruthenium.

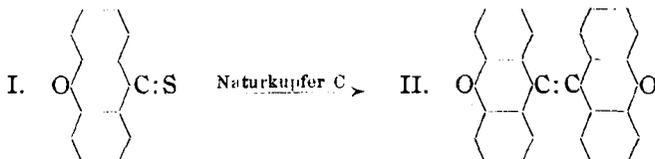
Es ist wohl möglich, daß in den Lösungen zunächst eine andere Kohlenoxyd-Verbindung entsteht wie bei der oben beschriebenen Reaktion, etwa ein Additionsprodukt von Kohlenoxyd an das Trichlorid bzw. Tribromid, und daß dies die erste Phase der Einwirkung ist, während bei höheren Temperaturen vermehrte Aufnahme von Kohlenoxyd erfolgt unter Verdrängung von Halogen. Es ist auch denkbar, daß diese Halogen-Verdrängung sich unter gewissen Bedingungen noch weiter treiben läßt und man so zu einem halogen-freien Carbonyl gelangen würde. Ein solches Carbonyl glaubt Mond⁷⁾ durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Ruthenium-Metall erhalten zu haben. Die Reaktion trat jedoch erst unter 350—450 Atm. CO-Druck bei 300° ein und lieferte ein gelbes, zur Analyse nicht ausreichendes, zugleich eisen-haltiges Produkt, welches von unserer Kohlenoxyd-Chlor-Verbindung jedenfalls verschieden ist.

413. A. Schönberg: Über die Darstellung von Dixanthylen aus Xanthion. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. November 1924.)

Nach einer soeben veröffentlichten Mitteilung versuchten F. Arndt und Mitarbeiter¹⁾ vergeblich, Xanthion (I) in Dixanthylen (II) über-



zuführen. Mit der gleichen Frage mich schon einige Zeit beschäftigend, teile ich mit, daß dies leicht in folgender Weise²⁾ gelingt:

Man leitet Kohlensäure durch ein Kölbchen, welches im Gemisch von 4 g Xanthion und 15 g Kupferpulver (Naturkupfer C von Kahlbaum) enthält, und erwärmt es in einem Bade 1 Stde. auf 200° (gemessen in der Badflüssigkeit). Nach Erkalten löst man die Schmelze in heißem Benzol, filtriert, engt auf 15 ccm ein und versetzt in der Wärme mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung. Nach 48 Stdn. haben sich 2.2 g Dixanthylen abgeschieden (Misch-Schmelzpunkt-Probe³⁾).

0.1626 g Sbst.: 0.5151 g CO₂, 0.0659 g H₂O.

C₂₆H₁₆O₂. Ber. C 86.66, H 4.44. Gef. C 86.40, H 4.50.

Ich bitte, die Übertragung dieser Reaktion auf eine Anzahl 4-Thio-benzopyrone mir bis auf weiteres zu überlassen.

⁷⁾ Z. a. Ch. 68, 218 [1910].

¹⁾ B. 57, 1903 [1924].

²⁾ Nach Versuchen von H. Krüll.

³⁾ mit einem Präparat, dargestellt nach B. 28, 2311 [1895].