

bares¹³⁾ Brom zu Bromwasserstoff reduziert. Bei direktem Verkochen des Dibromids mit wasserhaltigem Alkohol tritt ebenfalls Entfärbung ein, nach Wasserezusatz Ausscheidung farbloser, aber halogen-haltiger Produkte; hier scheint also sekundär Substitution stattzufinden. Heißer Eisessig erzeugt aus dem Dibromid Hydrotribromid, wobei der Bromwasserstoff ebenfalls aus einem Teil der organischen Komponente stammen muß; desgleichen bildet sich bei längerem Liegen des Dibromids an der Luft teilweise Hydrotribromid.

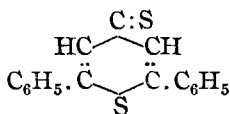
301. F. Arndt, P. Nachtwey und J. Pusch: Bemerkungen zum Übergang von 4-Thiopyronen in Dipyrylene. Über Dithiopyrylene.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

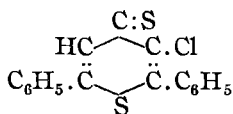
(Eingegangen am 9. Juni 1925.)

Kürzlich teilte A. Schönberg¹⁾ mit, daß die Darstellung von Dixanthylen aus Xanthion, die wir „vergeblich versucht“ hätten, durch Erhitzen von Xanthion mit Kupferpulver gelingt. Hr. Schönberg hat unsre Angaben²⁾ mißverstanden. Wir haben lediglich festgestellt, daß Xanthion, im Gegensatz zum 4-Thio-diphenyl-pyron, beim Erhitzen nicht freiwillig in Dixanthylen übergeht. Weitere Versuche zur Darstellung von Dixanthylen aus Xanthion haben wir nicht gemacht oder beschrieben; solche Darstellung ist auch ohne präparatives Interesse, da man ja Dixanthylen — wiederum im Gegensatz zu den Dipyrylenen — einfacher durch direkte Reduktion von Xanthion gewinnt. Übrigens ist die Schwefel-Abspaltung mit Kupfer eine altbekannte Reaktion, die auch von uns, mit negativem Ergebnis, beim 4-Thio-dimethyl-pyron versucht wurde³⁾. Dagegen ist Hrn. Schönbergs Versuch insofern von Interesse, als er den bisher ersten Fall darstellt, daß ein 4-Thio-pyron nicht ohne, wohl aber mit Kupfer in das Dipyrylen (in weiterem Sinne) übergeht.

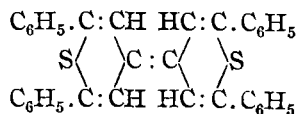
Das von uns neu dargestellte Dithio-flavon bleibt beim Erhitzen für sich ebenso unverändert wie Xanthion, obschon es, wie dieses, sich als Thio-keton verhält. Aber auch mit Kupfer konnten wir kein Produkt fassen. Es scheint, daß die „Dipyrylen-Reaktion“, wenn sie überhaupt eintritt, nur dann zu faßbaren Produkten führt, wenn der Ausgangsstoff bezüglich der Thioketon-Gruppe symmetrisch ist. So setzen sich 2.6-Diphenyl-



I.



II.



III.

dithiopyron (I) und 2.6-Diphenyl-3-chlor-dithiopyron (II) beide in der Hitze freiwillig um, aber nur das erstere gibt ein faßbares, wohldefiniertes Produkt, das Tetraphenyl-dithiopyrylen (III). Dieser Unterschied ist verständlich, wenn man bedenkt, daß aus unsymmetrischem Ausgangsstoff

¹³⁾ Hierzu gehört auch das locker addierte Dibromid-Brom, nicht dagegen das Hydrotribromid-Brom; letzteres ist, wie zu beachten, nicht an die organische Molekel, sondern an das Brom-Anion des polaren Salzes addiert und durch Alkohol als solchen meist weniger angreifbar.

¹⁾ A. Schönberg, B. 57, 2133 [1924].

²⁾ F. Arndt, E. Scholz, P. Nachtwey, B. 57, 1904, 1910 [1924].

³⁾ a. a. O., S. 1908.

zwei verschiedene Dipyrylene entstehen können. Das Dithio-pyron I ist nach seiner Farbe ein ausgesprocheneres Thioketon als 4-Thio-diphenyl-pyron; damit steht im Einklang, daß es die Dipyrylen-Reaktion leichter gibt als letzteres. Das Dithiopyrylen III ist noch stärker gefärbt als das Sauerstoff-Isologe. Die nähere Untersuchung, die sich auch auf Dithioxanthylen erstrecken soll und die Beantwortung mehrerer Fragen in Aussicht stellt, steht noch aus.

Beschreibung der Versuche.

Dithio-flavon.

1-Thio-flavon in Benzol wird mit dem doppelten Gewicht reinen Phosphor-pentasulfids ca. 1 Stde. gekocht, dann die Benzol-Lösung abdekantiert und der Rückstand im Reaktionskolben mit verdünnter Ammoniumsulfid-Lösung einige Zeit bei milder Wärme behandelt. Der hierbei bleibende Niederschlag und der Verdampfungsrückstand des Benzols werden aus Alkohol unter Zusatz von Kupferpulver, das übelriechende Verunreinigungen wegnimmt, mehrmals umkrystallisiert. Dunkelbraune, glänzende Nadeln, Schmp. 112–113°. Lösung in Alkohol braun, in Benzol und Äther tiefgrün.

$C_{15}H_{10}S_2$. Ber. C 70.8, H 4.0, S 25.2. Gef. C 70.5, H 4.6, S 25.3.

2.6-Diphenyl-dithiopyron (I).

Aus Diphenyl-1-thiopyron (vorige Abhandlung), wie früher⁴⁾ für 4-Thio-diphenyl-pyron beschrieben. Aus Alkohol dunkelbraune Blättchen mit starkem, grünem Dichroismus. Schmp. 129–130°; Lösung in Alkohol braun, konz. Lösung in Benzol in der Durchsicht rot, in der Aufsicht grün; verdünnte Lösung in Benzol grün. Lösung in konz. Schwefelsäure gelbrot mit grüner Fluoreszenz.

$C_{17}H_{12}S_2$. Ber. C 72.8, H 4.3, S 22.9. Gef. C 72.7, H 4.1, S 23.1.

2.6-Diphenyl-3-chlor-dithiopyron (II).

Darstellung entsprechend aus Diphenyl-3-chlor-1-thiopyron. Aus Alkohol braunrote Nadeln mit bläulichem Glanz; Schmp. 155°. Lösungen in Benzol zeigen rot-grünen Dichroismus. Erhitzt man auf 165–170°, so färbt sich die Schmelze bald tiefbraunrot, erstarrt aber nicht. Nach dem Erkalten und Erwärmen mit Benzol oder Xylol erhält man tiefbraunrote Lösungen, aber auch hier beim Abkühlen keine Krystalle.

$C_{17}H_{11}ClS_2$. Ber. Cl 11.3, S 20.5. Gef. Cl 11.4, S 20.3.

Oxim des Diphenyl-1-thiopyrons.

Entsteht durch mehrstündiges Kochen des Diphenyl-dithiopyrons in alkohol. Lösung mit einer wäßrigen Lösung von $1\frac{1}{4}$ Mol. Hydroxylamin-Hydrochlorid und der entsprechenden Menge Natriumcarbonats. Starke Aufhellung der dunkelroten Lösung und Abspaltung von Schwefelwasserstoff. Ausscheidung des in kaltem Alkohol schwer löslichen Oxims beim Abkühlen in hellbraungelben Nadeln; Schmp. 197–198°. Ausbeute 83%. Lösung in konz. Schwefelsäure hell citronengelb.

$C_{17}H_{13}ONS$. Ber. N 5.0. Gef. N 5.1.

Bei derselben Behandlung von Diphenyl-1-thiopyron wurde dieses unverändert zurückerhalten.

⁴⁾ a. a. O., S. 1909.

Tetraphenyl-dithiopyrylen (III).

Diphenyl-dithiopyron wird im vorgeheizten Paraffinbade auf 145° erhitzt. Vom Schmelzen bis zum Wiedererstarren vergeht nur eine Minute. Weitere Aufarbeitung wie beim Tetraphenyl-dipyrylen. Aus Xylol dunkelbraunrote, fast schwarze Nadeln mit starkem grünen Oberflächenglanz. Schmp. 312 bis 313°. Löslichkeitsverhältnisse wie beim Tetraphenyl-dipyrylen. Die Lösung in Pyridin ist merklich intensiver gefärbt als eine äquimolare von Tetraphenyl-dipyrylen.

$C_{34}H_{24}S_2$. Ber. C 82.2, H 4.9, S 12.9. Gef. C 82.0, H 4.9, S 12.9.

302. F. Arndt und J. Pusch: Zur Frage der Existenz indigoïder Farbstoffe mit hydriertem Sechsering.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. Juni 1925.)

Wie früher¹⁾ erwähnt, war einer der Gesichtspunkte, die den einen von uns zur Darstellung von Thiochromanonen und Thiochromonolen veranlaßten, die Frage, ob sich aus derartigen Stoffen indigoïde Farbstoffe gewinnen lassen würden; dies schien namentlich bei den Thiochromonolen möglich, die nach den bisher üblichen Anschauungen sich von Oxythionaphthenen nur durch Einschiebung eines Carbynyls in den Ring unterscheiden. Die genannte Frage hat inzwischen noch aus folgendem Grunde Interesse gewonnen: Herzog und Kreidl²⁾ hatten aus α -Tetralon mit α -Isatin-anil und α -Thionaphthenchinon-anil je einen indigoïden Farbstoff erhalten, den sie für den durch einfache Kondensation entstandenen 2-Dihydronaphthalin-2'-indol-indigo bzw. -2'-thionaphthen-indigo hielten. Zwei Jahre später erklärten Friedländer und Sander³⁾ den ersten der genannten Farbstoffe auf Grund seiner Lichtabsorption für identisch mit 2-Naphthalin-2'-indol-indigo, was eine gleichzeitige Dehydrierung bei der Kondensation voraussetzt; für den schwefelhaltigen Farbstoff lassen sie, mangels Zugänglichkeit des Naphthalin-thionaphthen-indigos auf anderem Wege, die Frage offen, da ein analytischer Entscheid nicht sicher genug schien. Da nun bei den Thiochromanonen, die den Tetralonen in vieler Hinsicht analog sind, eine entsprechende Dehydrierung nicht in Frage kommt, so bot sich die Möglichkeit, durch Prüfung von deren Kondensationsfähigkeit Licht auf die Frage zu werfen.

Unsere Versuche, die im Folgenden kurz beschrieben seien, sprechen in ihrer Gesamtheit für eine negative Beantwortung der in der Überschrift genannten Frage.

Eine alkalische Lösung von 6-Methyl-thiochromonol gibt mit Kaliumferricyanid-Lösung in der Kälte überhaupt keine Reaktion; erst beim Kochen tritt langsam Ausscheidung von dunkelroten Flocken eines Farbstoffes ein, der sich aber als der gewöhnliche 5,5'-Dimethyl-thioindigo erwies; das Filtrat entwickelt beim Ansäuern reichlich Kohlendioxyd. Es tritt also Ringverengerung ein, die man als einfache „Herausoxydation“ von CO aus dem Ring als CO₂ formulieren kann, wenngleich der Vorgang auf Um-

¹⁾ B. 56, 1269 [1923]. ²⁾ W. Herzog, J. Kreidl, B. 55, 3396 [1922].

³⁾ P. Friedländer, L. Sander, B. 57, 638 [1924].