

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.

C₃₄H₂₄S₂. 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].

lagerungen beruhen dürfte. Die Ausbeute an dem Thioindigo ist aber schlecht, offenbar treten noch andere Abbaureaktionen ein, vergl. das Verhalten des 2.2-Dichlor-6-methyl-thiochromonols (erste Abhandlung dieser Reihe).

Kocht man molare Mengen von 6-Methyl-thiochromanon und Thionaphthenchinon-anil in Essigsäure-anhydrid, so tritt keine Ausscheidung eines Farbstoffes, sondern allmählich schmutzig dunkelbraune Färbung der Lösung ein. Ebenso verhält sich 6-Methyl-thiochromonol.

Molare Mengen von 6-Methyl-thiochromanon und 2.2-Dibrom-oxythionaphthen wurden in Eisessig-Lösung gekocht. Unter Bromwasserstoff-Entwicklung trat bald Ausscheidung eines in violettbraunen Nadeln krystallisierenden Farbstoffes ein; nach ca. $\frac{1}{2}$ Stde. war die Reaktion beendet. Der Farbstoff krystallisierte aus Xylol in Nadeln mit Bronzeglanz. Verdächtig war aber schon, daß die Ausbeute stets gleichbleibend nur etwa 40% der für Kondensation beider Komponenten berechneten betrug. Nuncmehr wurde der gleiche Versuch mit 6-Brom-thiochromanon (also Brom im Benzolkern) und Dibrom-oxythionaphthen ausgeführt: Der ausgeschiedene Farbstoff war brom-frei; also war das Thiochromanon überhaupt nicht als Komponente in ihn eingetreten, und er erwies sich in beiden Fällen durch Analyse und Verhalten als gewöhnlicher Thioindigo. Die Ausbeute ist die hiernach aus dem Thionaphthen-Derivat zu erwartende.

Über den Verlauf der Reaktion gab ein entsprechender Versuch mit molaren Mengen 6-Methyl-thiochromonol und 2.2-Dibrom-oxythionaphthen Aufschluß. Auch hier erfolgt unter Bromwasserstoff-Entwicklung eine schon in der Hitze fast quantitative Ausscheidung von Thioindigo; nach dem Abkühlen kommen aber hellgelbe Krystalle hinzu, die mit heißer, sehr verdünnter Natronlauge herausgelöst werden konnten und nach Wiederausfällen mit Säure und Umkrystallisieren sich als das in der ersten dieser Abhandlungen beschriebene 3-Brom-6-methyl-thiochromonol erwiesen. Es findet also zwischen den Komponenten ein Austausch von je einem Wasserstoff- und Bromatom statt, und das entstandene Monobrom-oxythionaphthen geht dann in bekannter Weise unter spontaner Bromwasserstoff-Abspaltung in Thioindigo über. Den entsprechenden Verlauf kann man also auch bei den Thiochromanonnen annehmen, nur daß hier das sehr leicht lösliche Monobrom-thiochromanon sich dem Nachweis entzieht.

Der umgekehrte Austausch erfolgt, wenn 2.2-Dichlor-6-methyl-thiochromonol in Eisessig mit Oxythionaphthen gekocht wird: auch hier Ausscheidung von Thioindigo unter Chlorwasserstoff-Entwicklung; in der Kälte Hinzukommen schwach gelber Krystalle, die nach Aufnehmen in heißer verdünnter Natronlauge, Wiederausfällen und Umkrystallisieren mit dem in der ersten Abhandlung beschriebenen 2-Monochlor-6-methyl-thiochromonol identifiziert wurden.

Es treten also bei diesen Versuchen zur Gewinnung der in der Überschrift genannten indigoiden Farbstoffe Ausweichreaktionen ein zugunsten ausschließlicher Bildung solcher indigoider Farbstoffe, die in der chromophoren Gruppe einen Fünfring enthalten. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß auch der von Herzog und Kreidl erhaltene Farbstoff nicht von jener Art ist, sich also nicht vom Tetralon, sondern vom α -Naphthol ableitet. Auf die theoretische Seite dieser Ergebnisse wird später einzugehen sein.