

Eine Lösung der Glyko-erythrose wurde mit 1-proz. Salzsäure 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgekühlt, mit essigsäurem Natrium und salzsaurem Phenyl-hydrazin versetzt. Beim Stehen in der Kälte beginnt die Abscheidung eines Osazons, das sämtliche Eigenschaften des Erythrosazons zeigt.

Bei der Ausführung der im Vorhergehenden beschriebenen Versuche erfreute ich mich der geschickten Hilfe der HHrn. Dionys Kiss, Zoltán Csürös und Alex. Müller, denen ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

205. Kurt Brass und Gebhard Mosl: Über die Verkettung von Indon-Kernen (und von β -Naphthochinon-Kernen) durch Schwefel¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Deutsch. Forschungs-Instituts für Textil-Industrie, Stuttgart-Reutlingen.]

(Eingegangen am 26. April 1926.)

Theoretischer Teil.

In früheren Arbeiten²⁾ ist die Einwirkung von Schwefelnatrium auf *o*-dihalogenierte *p*-Chinone studiert worden. Die vorliegende Abhandlung berichtet von der Übertragung dieser Reaktion auf Dichlorindon, sowie auf das *o*-chinoide 3.4-Dichlor- β -naphthochinon. Insbesondere interessierten uns die Möglichkeit der Verknüpfung von Indon-Kernen durch Schwefel und der Charakter der dabei entstehenden Verbindungen, wobei wir auch frühere, andersartige Arbeiten in der Inden-Gruppe von C. Liebermann³⁾ im Auge hatten.

Wie Dichlorindon mit Schwefelnatrium reagieren würde, war nicht voranzusehen. Das ähnlich gebaute 2.3-Dichlor- α -naphthochinon reagiert damit derart⁴⁾, daß auch unter den mildesten Bedingungen beide Halogenatome gleichzeitig eliminiert werden und der Dithiin-Ring sich daher sofort einstellt. In anderen Reaktionen wieder⁵⁾ ist nur ein Chloratom des Dichlor- α -naphthochinons ersetzbar. Vom Dichlorindon hat Th. Zincke⁶⁾ festgestellt, daß es die Eigenschaften eines Chinons zeige und mit Leichtigkeit ein Halogen gegen Aminreste austausche. Er nimmt an, daß ein Chloratom die Funktion eines Chinon-Sauerstoffs auszuüben vermag, weil das eine Chlor leicht austauschbar, das zweite aber fest gebunden ist.

Bei der Einwirkung von Schwefelnatrium verhält sich in der Tat Dichlorindon ganz anders als Dichlor- α -naphthochinon. Mit großer Leichtigkeit

¹⁾ siehe Dissertation G. Mosl, Tübingen 1926.

²⁾ K. Brass und L. Köhler, B. **54**, 594 [1921], **55**, 2543 [1922]; K. Brass und K. Heide, B. **57**, 104 [1924].

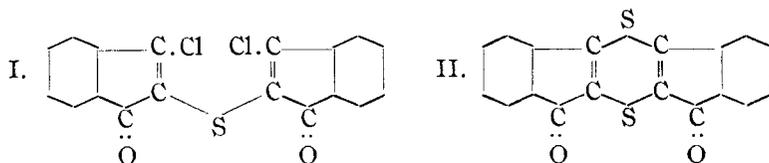
³⁾ Deren Literatur ist in B. **51**, 1179—1180 [1918] zusammengestellt.

⁴⁾ K. Brass und L. Köhler, loc. cit.

⁵⁾ C. Graebe, A. **149**, 39 [1869]; H. von Knapp und G. Schultz, A. **210**, 189 [1881].

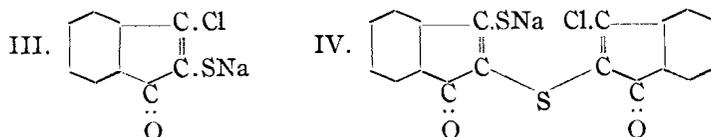
⁶⁾ B. **20**, 1269 [1887]; siehe ferner W. Roser und E. Haselhoff, A. **247**, 138 [1888], die sowohl vom Dichlor-, als auch vom Dibromindon mitteilen, daß eines ihrer Halogene leicht austauschbar sei gegen Aminreste und gegen die Hydroxylgruppe, daß jedoch Natrium-malonester mit beiden Chloratomen des Dichlorindons reagiere. Cyanessigester wieder reagiert nach C. Liebermann, B. **32**, 916 [1899], mit Dichlorindon nur einmal, mit Dibromindon und Dichlor- α -naphthochinon dagegen auch zweimal.

wird zuerst nur ein Chloratom angegriffen, wenn man auf 2 Mol. Dichlorindon 1 Mol. Schwefelnatrium bei Wasserbad-Temperatur einwirken läßt, und es entsteht in fast theoretischer Menge das orange Dichlor-diindonylsulfid (I). Aus der Formulierung ersieht man, daß wir, so wie Th. Zincke



(l. c.), die größere Beweglichkeit jenem Chloratom zuerkennen, welches benachbart ist der Ketogruppe⁷⁾.

Niemals gelingt es, aus 2,3-Dichlor- α -naphthochinon und Schwefelnatrium das entsprechende Sulfid zu gewinnen und damit die Vorstufe der Dithiin-Ringbildung festzuhalten. Ferner wirkt Schwefelalkali auf halogeniertes α -Naphthochinon nicht nur halogen-absplattend, sondern auch reduzierend — das erste Reaktionsprodukt ist eine Dihydro-Verbindung des Di- α -naphthochinon-dithiins —, während sich Dichlorindon stets als solches mit dem Schwefelnatrium umsetzt. Die bei dem Zusammenbringen beider eintretende tiefrote Lösung ist auf primär entstehendes Natriumsalz von Mercapto-chlor-indon (III) zurückzuführen, das aus 1 Mol. Dichlor-



indon und 1 Mol. Schwefelnatrium entstanden ist und sich mit dem zweiten Mol. Dichlorindon fast quantitativ (zu 93% d. Th.) zum unlöslichen, unmittellbar ausfallenden Sulfid (I) umsetzt.

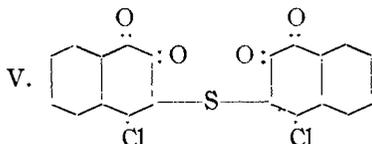
Jedoch auch das zweite Chloratom des Dichlorindons ist leicht in Reaktion zu bringen, wenn man bei etwa 60° entweder je 1 Mol. Sulfid und Schwefelnatrium oder je 2 Mol. Dichlorindon und Schwefelnatrium zusammen reagieren läßt. In beiden Fällen erhält man unmittellbar das violette Diindonylen-dithiin (II) in einer Ausbeute von fast 90%.

Im ersten Fall ist somit die Dithiin-Synthese über das Sulfid verwirklicht. Im zweiten Fall reagiert Dichlorindon wie Dichlor- α -naphthochinon: Beide Chloratome treten auf einmal aus, und es vollzieht sich sogleich der Ringschluß. Da unter bestimmten Umständen dabei auch das Sulfid auftritt, so muß angenommen werden, daß auch im zweiten Fall die Abspaltung der Chloratome stufenweise erfolgt, d. h., daß der Bildung des Dithiin-Ringes (II) stets die Bildung des Sulfids (I) vorangeht. Wie oben, so deuten anfangs auch hier die roten Lösungen auf primär entstehendes Mercapto-chlor-indon (III) bzw. Mercapto-chlor-diindonylsulfid (IV) hin; der Übergang des letzteren

⁷⁾ C. Liebermann, B. 32, 260, 916 [1899], läßt in Reaktionen dihalogenerter Indone mit Malonsäure-Derivaten die Frage offen, welches der Halogenatome den leichten Austausch erfährt. W. Roser und E. Haselhoff, l. c., halten das in α -Stellung zum Phenylrest sitzende Bromatom des Dibromindon für das lockere.

in Diindonylen-dithiin vollzieht sich durch intramolekulare Abspaltung von Chlornatrium.

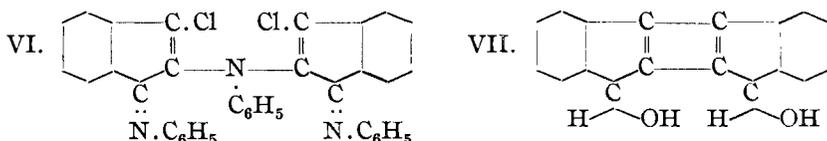
Völlig verschieden von Dichlor-indon reagiert 3,4-Dichlor- β -naphthochinon. Es gelingt auch hier die Gewinnung eines Sulfids, aber hierzu benötigt man auf 2 Mol. Dichlor- β -naphthochinon nicht 1, sondern 2 Mol. Schwefelnatrium, wovon 1 Mol. reduzierend verbraucht wird. Denn dieses Chinon reagiert (so wie Dichlor- α -naphthochinon) als Hydrochinon mit dem Schwefelnatrium. Durch Oxydation seiner in Lösung verbleibenden Hydroverbindung wird dann das Dichlor-di- β -naphthochinonylsulfid (V) selbst in nahezu theoretischer Ausbeute isoliert.



Vergeblich bemüht man sich nun aber, dieses Sulfid in Di- β -naphthochinon-dithiin überzuführen. Wir versuchten es unter milden, wie unter scharfen Bedingungen, mit Schwefelalkali und auch mit Silbersulfid. Die erhaltenen Reaktionsprodukte waren jedoch entweder unverändertes Ausgangsmaterial oder halogen-haltige Verbindungen unbekannter Art, die keinen Schwefel mehr enthielten. Die beiden Halogenatome des Sulfids (V) sind also nicht imstande, mit Schwefelalkali weiter zu reagieren.

Dichlor-diindonylsulfid (I) zeichnet sich durch bemerkenswerte Eigenschaften aus, indem es sich bald als sehr beständig erweist, bald jedoch seinen Schwefel austauscht oder ohne Ersatz abgibt. So schmilzt es unzersetzt (200°). Konz. Mineralsäuren greifen es selbst beim Erwärmen nicht an; nur heiße, rauchende Salpetersäure zerstört es. Ein Oxim oder Hydrazon konnte nicht erhalten werden⁸⁾.

Die Einwirkung von Anilin dagegen vollzieht sich an den Ketogruppen (Anil-Bildung), während die beiden Chloratome merkwürdigerweise davon unberührt bleiben⁸⁾. Bei der Anil-Bildung bleibt es jedoch nicht, sondern durch ein drittes Mol. Anilin wird der Schwefel unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff durch Stickstoff ersetzt. So entsteht das Dianil des Dichlor-diindonyl-anilins (VI).



Auch bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig tritt das Schwefelatom aus; gleichzeitig werden die zwei Chloratome unter Ringschluß eliminiert. Das gelbe Reduktionsprodukt ist α, α' -Dioxy-diindonylen (VII), dessen Lösung in konz. Schwefelsäure stark grün fluoresziert.

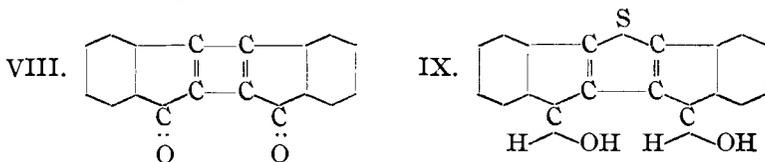
Man begegnet hier überhaupt häufig einer unverkennbaren Neigung zur Bildung des *cyclo*-Butadien-Ringes, sobald man die Chloratome weg-

⁸⁾ Dichlor- und Dibrom-indon geben Oxime und reagieren mit Anilin unter einmaliger Halogenwasserstoff-Abspaltung und Bildung von Anilino-chlor- bzw. Anilino-brom-indon (W. Roser und E. Haselhoff bzw. C. Liebermann, loc. cit.).

nimmt. Geschieht dies z. B. mittels Kupferpulvers, so bildet sich zwar Diindonylen-thiophen, dieses jedoch gibt seinen Schwefel so leicht ab, daß es schon beim Umkrystallisieren teilweise übergeht in das später zu erwähnende Diindonylen (VIII); die Mischung beider aber ist nicht zu trennen.

Das Sulfid zu einem Sulfon oder Sulfoxyd zu oxydieren, ist nicht gelungen. Das ist um so auffallender, als der Schwefel noch Restvalenzen zu betätigen vermag. Das Sulfid gibt nämlich mit Zinn(IV)chlorid eine Molekülverbindung, die auf 2 Mol. Sulfid 1 Mol. Zinn(IV)chlorid enthält⁹⁾. Dieselbe Zusammensetzung bzw. die gleiche Affinitäts-Absättigung am Schwefel zeigen die Zinnchlorid-Verbindungen der Dialkylsulfide¹⁰⁾. In diesem Zusammenhang sei noch hervorgehoben, daß Dichlor-di- β -naphthochinonyl-sulfid (V) gleichfalls mit Zinn(IV)chlorid eine Molekülverbindung bildet, welche die Addenden in demselben Verhältnis enthält⁹⁾.

Beim Diindonylen-dithiin (II) stießen wir auf ein sehr merkwürdiges Verhalten: Während die früher hergestellten Bis-naphthochinon- und Bis-anthrachinon-dithiine¹¹⁾ mehr oder weniger leicht nur ein Schwefelatom abspalten und so in weiterhin unangreifbare Thiophen-Derivate übergehen, spaltet Diindonylen-dithiin nicht nur ein, sondern oft auch beide Schwefel-atom ab. Der 6-gliedrige Dithiin-Ring verengert sich zum 4-gliedrigen *cyclo*-Butadien-Ring, und man erhält Diindonylen (VIII), eine ganz außerordentlich beständige Substanz.



Beim Sulfid I ist, wie schon erwähnt, diese eigenartige Neigung zur Bildung des Vierrings gleichfalls festgestellt worden.

Ringverengerung tritt beim Diindonylen-dithiin ein sowohl bei oxydativem, als auch bei reduktivem Angriff, ferner beim Erhitzen oder bei der Einwirkung von Anilin. Ganz besonders glatt und eindeutig erfolgt sie bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure und führt dann quantitativ zu 1 Mol. Diindonylen und 2 Atomen Schwefel. Man wird dabei an den thermischen Zerfall von Arylazo-triphenylmethanen¹²⁾ erinnert. Dort entstehen Stickstoff, Triphenyl-methyl und Aryl-Radikale. Triphenyl-methyl wird als Peroxyd isoliert, während sich die freien Aryl-Radikale nach Abstoßung des Stickstoffs mit Wasserstoff stabilisieren, den sie irgend einem Reaktions-Teilnehmer entreißen. Hier treten Schwefel und das freie Radikal Indonylen (R) auf. Letzteres polymerisiert sich nach Abstoßung des Schwefels zu Diindonylen (R:R), in welcher Form es isoliert wird. Der Vorgang ist also ein Beispiel für die in der zitierten Arbeit als

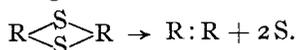
⁹⁾ Dichlor-indon gibt keine Additionsverbindung mit Zinn(IV)chlorid, dagegen sind sowohl 2,3-Dichlor- α -naphthochinon als auch 3,4-Dichlor- β -naphthochinon imstande, Zinn(IV)chlorid zu addieren, worüber später berichtet wird.

¹⁰⁾ A. Werner und P. Pfeiffer, Z. a. Ch. **17**, 101 [1898].

¹¹⁾ K. Brass, J. Stadler und K. Heide, loc. cit.

¹²⁾ H. Wieland, E. Popper und H. Seefried, B. **55**, 1816 [1922]; siehe auch H. Wieland, H. vom Hove und K. Börner, A. **446**, 31 [1926].

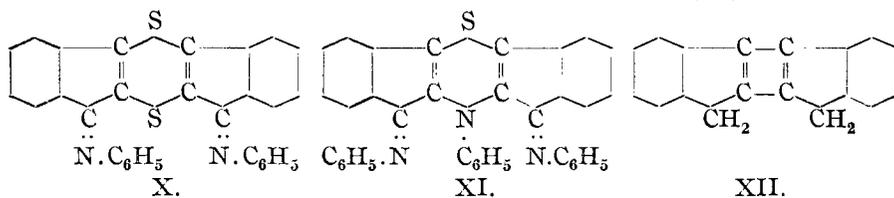
Schema II diskutierte Auffassung derartiger Reaktionsverläufe: Der Schwefel bricht aus dem Molekül heraus, und die entstehenden freien Valenzen bleiben in gegenseitiger Anziehung, bis sie sich im Endprodukt durch normale Bindung untereinander abgesättigt haben:



Ein Sulfoxyd, wie es als Einleitung der Schwefel-Abspaltung aus Bis-naphthochinon-dithiin auftritt, konnte hier nicht gefaßt werden. Wir haben auch mit Wasserstoffperoxyd oder Permanganat den Ringschwefel nicht oxydieren, häufig aber dabei die Bildung von Diindonylen beobachten können. Zinn(IV)chlorid wird unter beträchtlicher Farbvertiefung addiert.

Die Reduktion führt zu verschiedenen Produkten, je nachdem ob man alkalisch oder sauer reduziert. In alkalischer Lösung erhält man das gleiche Dioxy-diindonylen (VII), zu dem auch die saure Reduktion des Sulfids I führt. Bei der sauren Reduktion wird auffallenderweise nur ein Schwefelatom entfernt; sie ergibt Dioxy-diindonylen-thiophen (IX), in dem offenbar die γ, γ' -Schwefelbrücke erhalten bleibt, da man aus der Bildung von Dioxy-diindonylen aus Dichlor-diindonylsulfid (I) schließen muß, daß die β, β' -Schwefelbrücke die labilere ist.

Während Oxim- und Hydrazon-Bildung ausblieben, gelang die Herstellung des normalen Dianils (X) bei der Einwirkung von Anilin bei niedriger Temperatur. Bei der Siedetemperatur des Anilins aber reagieren nicht nur die Ketogruppen, sondern es wird außerdem die β, β' -Schwefelbrücke unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff durch den Anilinrest ersetzt. Das γ -Schwefelatom verbleibt also auch hier im Molekül, und man erhält das tieffarbige Dianil des Phenyl-diindonylen-thiazins (XI).



Aber sowohl bei der Anil- als auch bei der Thiazin-Bildung läuft immer nebenher die Bildung von Diindonylen, das sich jedoch zufolge seiner Unlöslichkeit in Eisessig leicht trennen läßt.

Das aus dem Zerfall des Diindonylen-dithiins resultierende Diindonylen (VIII), das auch aus Dichlor-indon und Kupferpulver erhalten wurde, ist charakterisiert durch Schwerlöslichkeit und durch hervorragende Beständigkeit. Es widersteht der Kalischmelze und ebenso konz. Mineralsäuren, auch rauchender Salpetersäure. Mittels Zinkstaubs in Eisessig konnten wir daraus zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff, Diindonylen (XII), einem nahen Verwandten des Di-cyclo-pentadiens, gelangen. Der schwach gelbliche Kohlenwasserstoff zeigt keine der typischen Eigenschaften des Indens; er ist unlöslich in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und addiert weder Pikrinsäure noch Zinn(IV)chlorid. Inden gibt bekanntlich ein Pikrat¹³⁾ und löst sich in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe¹⁴⁾.

¹³⁾ G. Krämer und A. Spilker, B. **23**, 3276 [1890].

¹⁴⁾ R. de Fazi, G. **51**, I 164 [1921]; C. **1921**, III 631.

Diindonylen und Diindenylen beanspruchen unser Interesse, wie in der folgenden Abhandlung näher ausgeführt ist, weil das erstere mit Truxenchinon oder Tribenzoylenbenzol und der Kohlenwasserstoff mit Truxen identisch ist.

Beschreibung der Versuche.

Dichlor-indon¹⁵⁾.

Es wird am besten nach der Methode von Th. Zincke aus 3,4-Dichlor- β -naphthochinon hergestellt, indem man dieses mittels Alkalis in Dichloroxy-inden-carbonsäure umwandelt und die Säure dann zum Dichlorindon oxydiert. Aus 30 g Dichlor-chinon erhält man allerdings nur 9 g (34% d. Th.) Dichlor-indon. Eine andere, ertragreichere Herstellungsmethode gibt es aber nicht. Es schmilzt bei 87–88° und kann in dieser Form zu allen Umsetzungen angewandt werden. Einmal aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es lange, gelbe Nadeln, schmilzt bei 89–90°, löst sich mit rotbrauner Farbe in konz. Schwefelsäure und zeigt sonst alle aus seiner Literatur schon bekannten Eigenschaften.

Das benötigte 3,4-Dichlor- β -naphthochinon¹⁶⁾ haben wir sehr gut aus 1-Amino- β -naphthol-Chlorhydrat¹⁷⁾ in Anlehnung an das in der Literatur beschriebene Verfahren — Chlorierung des Amino-naphthols in Eisessig-Lösung — herzustellen vermocht. Wir erhielten das reine, einmal aus Eisessig umkrystallisierte Dichlor-chinon vom Schmp. 184° in einer Ausbeute von 68,5% d. Th.

Dichlor-diindonylsulfid (I).

5 g (2 Mol.) reines, amorphes Dichlor-indon werden im Mörser unter Zusatz von einigen Tropfen Alkohol mit 50 ccm Wasser angeteigt. 3 g krystallisiertes Schwefelnatrium (1 Mol.), die vorher zwischen Filtrierpapier getrocknet wurden, werden in 5 ccm Wasser gelöst und zu der Aufschlammung des Indons gegeben. Es tritt sofort eine tief dunkelrote Farbe auf. Unter häufigem Umschütteln wird auf dem Wasserbade 1 Stde. auf 50–60° erwärmt. Bald ist alles gelöst, aber schon nach kurzer Zeit scheiden sich orange Flocken ab. Man saugt ab und wäscht mit warmem Wasser, bis das Filtrat farblos abläuft. Der Filter-Rückstand wird noch mit verd. Säure aufgekocht, gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt hat schmutzig orange Farbe. Ausbeute 4,2 g (93% d. Th.). Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Sulfid schöne, kreßrote Nadeln und schmilzt bei 200°.

0,1001 g Sbst.: 0,2206 g CO₂, 0,0200 g H₂O. — 0,1137 g Sbst.: 0,0756 g BaSO₄. — 0,2370 g Sbst.: 0,1866 g AgCl.

C₁₈H₈O₂Cl₂S. Ber. C 60,15, H 2,24, S 8,93, Cl 19,75.

Gef. „ 60,12, „ 2,28, „ 8,70, „ 19,84.

Mol.-Gew. nach Rast: 0,0059 g Sbst. in 0,0508 g Campher: Δ 12°. — 0,0059 g Sbst. in 0,0516 g Campher: Δ 13°.

Ber. Mol.-Gew. 359. Gef. Mol.-Gew. 389, 352.

¹⁵⁾ Beilstein, 4. Aufl., VII, 721; Th. Zincke, B. 19, 2499 [1886]; Th. Zincke und M. Engelhardt, A. 283, 347 [1894].

¹⁶⁾ Beilstein, 4. Aufl., VII, 384; Th. Zincke, B. 20, 1269 [1887].

¹⁷⁾ Mehrmals hat mir die Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Hauptlaboratorium), Ludwigshafen a. Rh., größere Mengen von 1-Amino- β -naphthol-Chlorhydrat in zu vorkommendster Weise zur Verfügung gestellt, wofür ihr auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen sein will.

Sehr leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Pyridin mit oranger Farbe. Schwerer löslich in Äther, Alkohol und Eisessig; aus den beiden letzteren läßt sich das Sulfid sehr gut umkrystallisieren. In konz. Schwefelsäure löst es sich leicht in der Kälte unverändert mit dunkel-oliver Farbe. Weder konz. Salpetersäure ($d = 1.42$), noch rauchende Salpetersäure ($d = 1.52$) greifen das Sulfid in der Kälte an; sie lösen es unverändert mit orangeroter Farbe. Erst beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure wird es vollkommen zerstört. In Natronlauge ist es auch beim Erwärmen unlöslich. Mit Natronlauge und Hydrosulfid entsteht eine weinrote Lösung. Zinkstaub und Alkali verändern es nicht. Reduziert man in Eisessig-Lösung mit Zinkstaub, so erhält man ein fast farbloses Reduktionsprodukt (Dioxy-diindonylen, VII). Dieses ist frei von Chlor, wie von Schwefel. Wasserstoffperoxyd in siedendem Eisessig verändert nicht. Ebenso wenig konnte eine Addition von Brom beobachtet werden bei Hinzufügen einer Lösung von Brom in Chloroform zur Eisessig-Lösung des Sulfids. Ein Oxim oder Hydrazon waren nicht erhältlich.

Gibt man zu einer konz. Lösung des Sulfids in trockenem Benzol Zinn(IV)chlorid, so färbt sie sich sofort tief dunkelrot und läßt nach längerem Stehen dunkelrote, derbe Krystalle einer Molekülverbindung ausfallen.

0.0762 g Sbst.: 0.056 g Rückstand (Sulfid), 0.0445 g AgCl.
 $2(C_{18}H_8O_2Cl_2S)$, $SnCl_4$. Ber. Sulfid 0.0556 g, Cl 14.50. Gef. Sulfid 0.0560 g, Cl 14.45.

Di-indonylen-dithiin (II).

a) Aus Dichlor-diindonylsulfid: 2 g (1 Mol.) krystallisiertes Dichlor-diindonylsulfid werden in 20 ccm Wasser suspendiert; dazu wird eine Lösung von 1.3 g krystallisiertem Schwefelnatrium (1 Mol.) in 10 ccm Wasser gegeben. Mit tief blutroter Farbe geht das Sulfid nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln vollständig in Lösung. Hierbei ist ein stark reizender Geruch deutlich wahrzunehmen. Man erwärmt nun die Lösung auf dem Wasserbade 1 Stde. auf 58° . Sie wird dabei langsam dickflüssiger, und zum Schluß ist sie vollkommen zu einem dunkelblauvioletten Brei erstarrt. Man filtriert und wäscht so lange mit warmem Wasser, bis das anfangs schwach rote Filtrat farblos abläuft. Den Filtrier-Rückstand behandelt man mit 10-proz. warmer Salzsäure, filtriert, wäscht mit warmem Wasser säurefrei und behandelt dann mit wenig Alkohol bei 50° . Nach dem Filtrieren erhält man ein rotviolettes Produkt. Ausbeute 1.5 g = 85.7% der Theorie.

b) Aus Dichlor-indon: 2 g (2 Mol.) amorphes Dichlor-indon werden im Becherglas mit wenigen Tropfen Alkohol befeuchtet und dann mit sehr wenig Wasser zu einem steifen Brei angerührt. Unter Kühlen und Rühren gibt man nun 2.4 g (2 Mol.) kryst. Schwefelnatrium hinzu. Es bildet sich unter Erwärmung eine tief blutrote Lösung. Unterläßt man die Kühlung, so scheidet sich als Zwischenprodukt das orange Dichlor-diindonylsulfid in groben Klumpen aus, die nicht mehr weiter reagieren und den Verlauf der Reaktion bis zum Mißlingen stören. Die so erhaltene Lösung bringt man nun in ein Wasserbad von 58° . Nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem tiefblauvioletten, fast schwarzen Brei. Man läßt noch ungefähr 1 Stde. auf dem Wasserbade und behandelt dann weiter wie bei a). Ausbeute 1.45 g = 90% der Theorie.

Das Rohprodukt läßt sich aus Xylol und Pyridin gut reinigen. Das Dithiin krystallisiert in schönen, dunkelblauvioletten bis fast schwarzen Nadeln, mit starkem grünschimmerndem Oberflächenglanz. Es zersetzt sich beim Erhitzen, was sich durch Auftreten eines gelben Sublimates (Diindonylen, VIII) zu erkennen gibt.

0.2750 g Sbst. (1-mal aus Pyridin und 2-mal aus Xylol umkrystallisiert): 0.6797 g CO_2 , 0.0663 g H_2O . — 0.1750 g Sbst.: 0.2570 g BaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$. Ber. C 67.50, H 2.50, S 20.00. Gef. C 67.41, H 2.69, S 20.17.

Das Diindonylen-dithiin ist unlöslich in Äther, Alkohol, Ligroin, gut löslich in Chloroform, Toluol, Xylol und sehr leicht löslich in Nitro-benzol und Pyridin. Charakteristisch ist die Thermochromie seiner Lösungen, die in der Kälte gelbstichig rot, in der Siedehitze in der Aufsicht schwarz, in der Durchsicht tief olivgrün sind. Es ist auch bei längerem Kochen in Nitrobenzol beständig. In Anilin ist es in der Kälte sehr leicht löslich, und zwar mit roter Farbe (Dianil, VI). Beim Kochen schlägt diese in ein tiefes Grün um unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Bildung verschiedener Einwirkungsprodukte, wie später zu schildern ist.

In Natronlauge ist die Verbindung unlöslich. Natriumsulfid reduziert mit blauer Farbe, alkalisches Natriumhydrosulfit bei 60° zu einer tiefblauen Lösung. Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung sowie auch alkalisches oder saures Kaliumpermanganat sind ohne Einwirkung. Perhydrol in Eisessig-Lösung führt unter Schwefel-Abspaltung zum Diindonylen. Zinn(IV)-chlorid in trockener Xylollösung ergab nach langem Stehen geringe Mengen einer schwarzen, krystallisierten Molekülverbindung, deren Isolierung und Analyse an der Schwerlöslichkeit des Dithiins, das stets gleichzeitig auskrystallisiert, leider scheiterte. Oxim- oder Hydrazon-Bildung konnte nicht beobachtet werden.

Zinkstaub in Eisessig reduziert zu einer gelben Lösung, die beim Eingießen in Wasser farblose Flocken eines um ein Schwefelatom ärmeren Reduktionsproduktes (IX) ausfallen läßt. In konz. Schwefelsäure ist die Substanz löslich mit intensiv braunroter Farbe. Nach längerem Stehen scheidet die Lösung beim Eingießen in Wasser graue Flocken ab; letztere erwiesen sich als unreines Diindonylen. Konz. oder rauchende Salpetersäure verwandeln sofort in gelbes Diindonylen. Dabei wird der gesamte Schwefel abgespalten.

Die Abspaltung wurde quantitativ verfolgt:

0.1343, 0.2123 g Dithiin: 0.1024, 0.1659 g Diindonylen, 0.1936, 0.3169 g BaSO_4 .
Ber. Diindonylen 0.1074, 0.1699 g, S 0.0267, 0.0424 g.
Gef. „ 0.1024, 0.1659 g, „ 0.0265, 0.0435 g.

Dichlor-di- β -naphthochinonylsulfid (V).

5 g (1 Mol.) 3.4-Dichlor- β -naphthochinon in 20 ccm Wasser und 5.5 g (1 Mol.) kryst. Schwefelnatrium in 20 ccm Wasser schüttelt man bei gewöhnlicher Temperatur $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. Nach Zugabe des Schwefelnatriums tritt tiefe Blauviolettärbung und vollständige Lösung ein. Diese Lösung wird nach dem Schütteln mit 100 ccm Wasser verdünnt und ihr unter gelindem Erwärmen so lange konz. Salpetersäure ($d = 1.42$) tropfenweise zugesetzt, bis sie mit einer reichlichen Menge ziegelroter Flocken erfüllt ist. Nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen erhält man das Sulfid in einer Ausbeute von 4.4 g (96% d. Th.). Umkrystallisieren aus Nitro-benzol führt zu roten Krystallen. Sie schmelzen unscharf unt. Zers. bei 240° .

0.2587 g Sbst.: 0.5518 g CO_2 , 0.0494 g H_2O . — 0.2075 g Sbst.: 0.1168 g BaSO_4 . — 0.2162 g Sbst.: 0.1472 g AgCl .

$\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}$. Ber. C 57.83, H 1.93, Cl 17.11, S 7.71.
Gef. „ 57.95, „ 2.13, „ 16.86, „ 7.73.

Dichlor-di- β -naphthochinonylsulfid ist unlöslich in Äther, Ligroin und Alkohol; sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig, Benzol, Toluol und Xylol. Es löst sich leicht nur in Nitro-benzol mit dunkel-oranger Farbe und in Pyridin mit tief blauvioletter Farbe. Konz. Schwefelsäure löst unverändert mit tief himbeerroter Farbe. Konz. und rauchende Salpetersäure sind ohne Einwirkung.

In Natronlauge ist die Verbindung in der Kälte unlöslich. Bei längerem Stehen oder beim Erwärmen bildet sich eine dunkelbraune Lösung, die auf Zusatz von Säure verharzte Produkte abscheidet. Wahrscheinlich wirkt die warme Natronlauge hier ähnlich, wie auf β -Dichlor-naphthochinon, d. h. unter Ringverengerung und Bildung der entsprechenden Dicarbonsäure. Alkalisches Hydrosulfit liefert eine grüngelbe Küpe. Zinkstaub und Eisessig reduzieren ebenfalls. Aus der schwach orangen Lösung fallen beim Verdünnen mit Wasser rosa Flocken aus. Konz. Salpetersäure oxydiert diese wieder zum Sulfid. Eisessig und Perhydrol sind ohne Einwirkung.

Mit Zinn(IV)chlorid in Naphthalin-Lösung erhält man eine schwarze Molekülverbindung, deren Isolierung einige Schwierigkeiten bereitet.

0.1684 g Sbst.: 0.1621 g AgCl. — $2(C_{20}H_9O_4S_2Cl_2)$, $SuCl_4$. Ber. Cl 26.05. Gef. Cl 23.83.

Dianil des Dichlor-diindonyl-anilins (VI).

3 g rohes, amorphes Sulfid (I) in 50 ccm Anilin kurz aufkochen, die dunkelrote Lösung in 1 l 10-proz. Salzsäure gießen. Auf Ton ein tief rotbraunes Pulver. Aus wenig Eisessig läßt es sich gut umkrystallisieren. Ausbeute 2.5 g. Die Krystalle sind derb, dunkelrot mit grünlichem Metallglanz. Unter dem Mikroskop sehr feine, rote, zu Drusen vereinigte Kryställchen. Bei 250—260° schmilzt die Substanz unter Zersetzung.

0.2065 g Sbst.: 0.5751 g CO_2 , 0.0762 g H_2O . — 0.2234 g Sbst.: 0.1122 g AgCl. — 0.2077 g Sbst.: 14.25 ccm N (23.5°, 737 mm).

$C_{38}H_{23}N_3Cl_2$. Ber. C 76.14, H 4.03, N 7.36, Cl 12.50.

Gef. „ 75.95, „ 4.13, „ 7.67, „ 12.42.

Unlöslich in Äther, Ligroin und Alkohol, sehr leicht löslich mit intensiv blutroter Farbe in Eisessig, Benzol, Xylol. Löst sich in konz. Schwefelsäure kalt kreßrot, warm tiefgrün, die Lösungen scheiden beim Eingießen in Wasser zinnoberrote Flocken ab.

Dianil des Diindonylen-dithiins (X).

2 g Diindonylen-dithiin werden mit 75 ccm Anilin kurze Zeit auf 50° erwärmt. Man gießt die rote Lösung in 1 l 10-proz. Salzsäure, und das Anil fällt in schönen roten Flocken reichlich aus. Ausbeute 1.8 g. Sehr leicht löslich in Eisessig unter Hinterlassung von gelbem Diindonylen (VIII). Aus Eisessig krystallisiert es in derben, rotbraunen Prismen.

3.163 mg Sbst. (3-mal aus Eisessig umkrystallisiert): 8.831 mg CO_2 , 1.17 mg H_2O . — 3.480 mg Sbst.: 0.185 ccm N (13°, 728 mm). — 5.726 mg Sbst.: 5.795 mg $BaSO_4$.

$C_{30}H_{18}N_2S_2$. Ber. C 76.59, H 3.83, S 13.62, N 5.95.

Gef. „ 76.15, „ 4.13, „ 13.90, „ 6.10.

Das Dianil ist so gut wie unlöslich in Äther und Alkohol, sehr leicht löslich mit roter Farbe in Benzol und Xylol. Beim Erhitzen sublimiert es. Konz. Schwefelsäure löst unverändert mit olivgrüner Farbe. Konz. Salpetersäure führt in das Diindonylen (VIII) über.

Dianil des Phenyl-diindonylen-thiazins (XI).

75 ccm Anilin mit 2 g Diindonylen-dithiin 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. am Rückflußkühler kochen. Die zuerst blutrote Lösung wird beim Kochen bald tiefgrün, fast schwarz. Gleichzeitig erfolgt Schwefelwasserstoff-Abspaltung. Nach dem Abkühlen rührt man die dickflüssige Lösung in 1 l 10-proz. Salzsäure ein. Ausbeute 1.4 g. Die Substanz ist jetzt noch verun-

reinigt durch Diindonylen¹⁸⁾, von dem man durch Aufnehmen mit Eisessig befreit. Die Eisessig-Lösung besitzt tiefgrüne, in der Aufsicht schwarze Farbe. Das reine Produkt ist ein feines, schwarzes Pulver und sieht aus wie Kohle. Unter dem Mikroskop sehr kleine, schwarze Krystalle.

3.635 mg Sbst.: 10.820 mg CO₂, 1.45 mg H₂O. — 4.010 mg Sbst.: 0.287 ccm N (13°, 728 mm). — 7.398 mg Sbst.: 3.39 mg BaSO₄.

C₃₆H₂₃N₃S. Ber. C 81.66, H 4.33, S 6.05, N 7.93. Gef. C 81.19, H 4.46, S 6.29, N 8.18.

Das Thiazin-Dianil ist schwer löslich in Äther, Ligroin, Alkohol und Benzol, sehr leicht löslich in Eisessig und Xylol. Beim Erhitzen im Glührohr erhält man ein tief blaugrünes Sublimat. In konz. Schwefelsäure schwer löslich mit tief braunroter Farbe; in konz. Salpetersäure beim Erwärmen Übergang in das Diindonylen.

α, α' -Dioxy-diindenylen (VII).

3 g rohes, amorphes Sulfid I werden in 100 ccm Eisessig suspendiert und die Suspension unter Zusatz von Zinkstaub $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Das Sulfid geht rasch in Lösung. Man filtriert noch warm ab und gießt das Filtrat in Wasser. Das Reduktionsprodukt fällt in voluminösen, schwach gelben Flocken aus, wobei ein starker, an Phenyl-hydrazin erinnernder Geruch auftritt. Es krystallisiert aus Eisessig in feinen, dünnen Nadeln von gelber Farbe. Unter dem Mikroskop große, topas-gelbe Prismen.

2.608 mg Sbst.: 7.900 mg CO₂, 1.18 mg H₂O.

C₁₈H₁₂O₂. Ber. C 83.08, H 4.61. Gef. C 82.61, H 5.06.

Der Körper ist unlöslich in Äther, Alkohol und Ligroin, sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol, Xylol und Toluol mit gelber Farbe. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist rein gelb und fluoresziert sehr stark grün. Natronlauge löst in der Wärme mit karminroter Farbe; in kalter Natronlauge ist das Produkt unlöslich.

Dibenzoyl- α, α' -dioxy-diindenylen.

2 g Diindonylen-dithiin werden in 250 ccm 20-proz. Natronlauge suspendiert und mittels Natriumhydrosulfits auf dem Wasserbade reduziert. Die Reduktion ist in ungefähr $\frac{1}{2}$ Stde. beendet. Dann filtriert man die blaue Lösung, setzt jetzt noch etwas Hydrosulfid zu und läßt in Leuchtgas-Atmosphäre erkalten. Zur kalten Lösung gibt man tropfenweise Benzoylchlorid und verfährt wie üblich. Die rohe Benzoylverbindung erhält man als etwas verharztes, orangerotes Produkt. Nach dem Trocknen auf Ton wird aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Leuchtend zinnoberrote, sehr feine Nadeln. Unter dem Mikroskop feine, zu Büscheln vereinigte, orange Nadeln.

3.468 mg Sbst. (3-mal aus Benzol umkrystallisiert): 10.402 mg CO₂, 1.354 mg H₂O.

C₃₂H₂₀O₄. Ber. C 82.06, H 4.27. Gef. C 81.94, H 4.37.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol und Chloroform mit intensiv hellroter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte unter Verseifung mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz (Dioxy-diindenylen, VII). Beim gelinden Erwärmen oder längeren Stehen der Lösung tritt Oxydation ein, und sie färbt sich dunkelrot. Es ist dies die Farbe der Schwefelsäure-Lösung des Diindonylens (VIII). Letzteres fällt in gelben Flocken aus, wenn die Lösung in Wasser gegossen wird. Kalte oder warme Natronlauge dagegen verseifen nicht.

α, α' -Dioxy-diindenylen-thiophen (IX).

3 g Diindenylen-dithiin, mit etwas Zinkstaub gemengt, werden in 150 ccm siedendem Eisessig 1 Stde. am Rückflußkühler behandelt. Ausbeute 2 g. Der Körper läßt sich aus Xylol umkrystallisieren. Schmp. 235 bis 238° (Zers.).

¹⁸⁾ Seine Identifizierung siehe Dissertat. G. Mosl, Tübingen 1926.

3.888 mg Sbst. (3-mal aus Xylol umkrystallisiert): 10.52 mg CO₂, 1.55 mg H₂O. —
4.485 mg Sbst.: 3.525 mg BaSO₄.

C₁₈H₁₂O₂S. Ber. C 73.97, H 4.10, S 10.95. Gef. C 73.80, H 4.46, S 10.80.

Die Verbindung ist schwer löslich in Äther, Ligroin, Alkohol und Benzol; leicht löslich in Eisessig und Xylol. In konz. Schwefelsäure schwer löslich mit dunkelroter Farbe und sehr schwacher Fluorescenz. Konz. Salpetersäure verwandelt in Diindonylen, Natronlauge in ein blaues, unlösliches Natriumsalz.

Diindonylen (Truxenchinon) (VIII).

a) Aus Diindonylen-dithiin mittels Salpetersäure: 2 g Diindonylen-dithiin werden mit einer Mischung von 8 ccm rauchender Salpetersäure ($d = 1.52$) und 2 ccm Wasser übergossen. Unter stürmischer Stickoxyd-Entwicklung bildet sich sofort eine rote Lösung, die man auf das Wasserbad bringt und dort bis zur Beendigung der Gasentwicklung beläßt. Die Lösung ist nun rein gelb und enthält eine geringe Menge gelber Krystalle. Nach dem Abkühlen verdünnt man vorsichtig mit Wasser, wobei das Diindonylen in rein gelben Flocken ausfällt. Man filtriert und krystallisiert aus Nitro-benzol um. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus Nitro-benzol umkrystallisiert, zeigt das Chinon ein leuchtendes primitives Gelb mit schwach grünlichem Stich. Die Krystalle sind schön ausgebildete, ineinander verflochtene, sehr feine Nadeln, die den ganzen Inhalt des Gefäßes ausfüllen. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als lange, gelbe Nadeln mit schwach grünlichem Schimmer.

0.1897 g Sbst. (3-mal aus Nitro-benzol umkrystallisiert): 0.5857 g CO₂, 0.0545 g H₂O.
C₁₈H₈O₂. Ber. C 84.37, H 3.13. Gef. C 84.21, H 3.33.

Diindonylen ist bei 360° noch nicht geschmolzen, bei höherer Temperatur schmilzt es unter Zersetzung und Sublimation. Es ist in sämtlichen niedrig siedenden Lösungsmitteln und in Toluol unlöslich, ebenso in geschmolzenem Campher. Schwer löslich ist es in Xylol, Pyridin, Eisessig und Perchloräthylen mit gelber Farbe. Sehr leicht löslich ist es in Nitro-benzol mit gelber und in Anilin mit oranger Farbe. In konz. Schwefelsäure ist Diindonylen ohne Veränderung mit blutroter Farbe löslich¹⁹⁾. Konz. Salpetersäure und Salzsäure sind ohne Einwirkung. Rote, rauchende Salpetersäure ($d = 1.52$) löst schwer mit roter Farbe und läßt es nach Verdünnung mit Wasser unverändert ausflocken. In Alkalien ist die Verbindung vollkommen unlöslich. Selbst schmelzendes Kali ist ohne Einwirkung. Natronlauge mit Hydrosulfit oder Zinkstaub greifen nicht an. Zinkstaub in Eisessig oder Acetanhydrid dagegen reduziert bis zum Kohlenwasserstoff Diindonylen. Ferner konnten weder ein Oxim noch ein Hydrazon erhalten werden. Zinn(IV)chlorid wird nicht addiert.

b) Aus Dichlor-indon: 2 g Dichlor-indon werden mit 2 g Kupferpulver innig verrieben und im Ölbad im bedeckten Becherglas unter öfterem Rühren 4 Stdn. auf 240° erhitzt. Ein Teil des Dichlor-indons sublimiert weg, der andere schmilzt mit dem Kupfer zu einem zähen, braunen Brei zusammen. Nach dem Erkalten pulvert man fein und kocht mit 20 ccm Nitro-benzol aus. Hieraus krystallisieren dann feine, gelbe Nadeln, die nach 3-maligem Umlösen rein sind. Ausbeute 0.25 g. Schmp. über 360°.

¹⁹⁾ C. Liebermann und O. Bergami, B. 22, 786 [1889], geben für ihr Truxenchinon an, daß es sich mit „braunroter“ Farbe in konz. Schwefelsäure löse.

0.1243 g Sbst.: 0.3844 g CO₂, 0.0364 g H₂O.

C₁₈H₈O₂. Ber. C 84.37, H 3.13. Gef. C 84.34, H 3.28.

c) Aus Diindonylen-dithiin mittels konz. Schwefelsäure: 3 g Diindonylen-dithiin werden mit 150 ccm konz. Schwefelsäure verrührt und 48 Stdn. stehen gelassen. Die anfangs rotbraune Lösung wird bald schmutzig gelbgrün, dann braungelb unter Abscheidung eines schmutzig gelben Niederschlags. Man gießt vorsichtig in ungefähr 1¹/₂ l Wasser und dekantiert nach dem Absitzen mit heißem Wasser, filtriert, wäscht säure-frei, trocknet auf Ton und krystallisiert aus Nitro-benzol um.

0.1793 g Sbst.: 0.5552 g CO₂, 0.0489 g H₂O.

C₁₈H₈O₂. Ber. C 84.37, H 3.13. Gef. C 84.45, H 3.05.

Diindenylene (Truxen) (XII).

1 g aus konz. Schwefelsäure umgefälltes Diindonylen wurde in 50 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert. Nach Zugabe von Zinkstaub kocht man 1 Stde. am Rückflußkühler. Das Diindon löst sich sehr langsam. Man filtriert und läßt auskrystallisieren. Aus dem Filtrat erhält man durch Ausfällen mit Wasser nochmals einen Teil des Produktes in gelblichen, fast weißen Flocken; im ganzen 0.6 g (75% d. Th.). Nach dem Trocknen auf Ton krystallisiert man aus Benzol um und erhält den Kohlenwasserstoff in stark glänzenden, gelblichen Blättchen. Unter dem Mikroskop durchsichtige, flache, gut ausgebildete Prismen. Schmp. über 360°.

3.528 mg Sbst. (3-mal aus Benzol umkrystallisiert): 12.240 mg CO₂, 1.710 mg H₂O.

C₁₈H₁₈. Ber. C 94.74, H 5.26. Gef. C 94.62, H 5.42.

Mol.-Gew. nach Rast: 0.0051 g Sbst. in 0.1547 g Campher: Δ 5.5°. — 0.0053 g Sbst. in 0.1500 g Campher: Δ 6°.

Ber. Mol.-Gew. 228. Gef. Mol.-Gew. 239, 235.

Der Kohlenwasserstoff ist schwer löslich in Äther, Alkohol und Ligroin. Sehr leicht löslich in Benzol, Xylol, Toluol, Eisessig, Pyridin, Perchlor-äthylen und Nitro-benzol. Er läßt sich gut umkrystallisieren aus Benzol oder Toluol. Konz. Schwefelsäure löst ihn bei gewöhnlicher Temperatur nicht²⁰⁾, beim Erwärmen tritt eine schwache, aber deutliche Blaufärbung auf²¹⁾. Konz. Salpetersäure oxydiert langsam, rote rauchende sehr rasch zum gelben Diindonylen. Aceton, Pikrinsäure und Zinn(IV)chlorid ergeben keine Veränderung.

²⁰⁾ Truxen ist nach C. Liebermann und O. Bergami (loc. cit.) gleichfalls in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich.

²¹⁾ Inden löst sich in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe; siehe Fußnote 14.