

## 122. Rudolf Pummerer und Friedrich Luther: Über den 2-Thionaphthen-9-phenanthren-indigo und seine Umlagerung.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. Januar 1931.)

Der 2-Thionaphthen-9-phenanthren-indigo (I) ist von R. Friedländer, W. Herzog und G. v. Voß im Jahre 1922<sup>1)</sup> aus Phenanthrenchinon und 3-Oxy-1-thionaphthen durch Kochen in Eisessig-Salzsäure hergestellt worden. Dieses Verfahren liefert ein sehr unreines Produkt, da dabei viel Thio-indigo entsteht. Wenn man es dann noch zur Reinigung aus Nitro-benzol umkrystallisiert, wie die Autoren vorschreiben, wird das Indigoid zum Teil in eine isomere Substanz (II) umgelagert, so daß die Beschreibung der Literatur auf keinen einheitlichen Körper stimmt. Die Umlagerung, sowie die auffallende Neigung der Lösungen des Indigoids, Gallerten zu bilden, haben uns veranlaßt, den 2-Thionaphthen-9-phenanthren-indigo rein darzustellen und näher zu untersuchen.

### A) 2-Thionaphthen-9-phenanthren-indigo (I).

Zur Darstellung dieses Indigoids löst man 1.4 g Phenanthrenchinon in 37 ccm siedendem Eisessig, läßt auf 75° abkühlen und stellt in ein Wasserbad von 75°. Zu dieser Lösung gibt man 2 ccm einer Mischung von konz. Salzsäure und Eisessig 1:10 und darauf sofort unter Umschütteln eine heiße Lösung von 1 g 3-Oxy-thionaphthen (aus Petroläther umkrystallisiert) in 2 ccm Eisessig. Beide Lösungen sind unter Durchleiten von Kohlendioxyd bereitet worden. Nach ihrer Vereinigung tritt sofort Rotfärbung und beim Reiben mit dem Glasstab Krystallisation des 2-Thionaphthen-9-phenanthren-indigos in braunroten Nadelchen ein. Man läßt noch 5 Min. erkalten, saugt ab und wäscht mit Eisessig nach; Ausbeute 78% d. Th.

Löslichkeiten: Der Farbstoff ist in Petroläther, Äther, Alkohol heiß und kalt fast unlöslich, desgl. in kaltem Aceton, das heiß schwer löst und im Soxhlet-Apparat zum Umkrystallisieren benützt wird; bronzefarbige, seidengänzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. 289° (unkorr.). Eisessig, Toluol und Benzol lösen den Farbstoff heiß ziemlich leicht, kalt schwer, Nitrobenzol schon in der Kälte leicht. Die 1-proz. Benzol-Lösung des Farbstoffs erstarrt beim Abkühlen zu einer steifen Gallerte, in der keine Kryställchen erkennbar sind, auch wenn man die elastischen Schollen der Gallerte unter starker Vergrößerung betrachtet. Die Gallerte läßt sich auch kaum mit dem Glasstab zerteilen. Trotzdem dürfte die Gallertbildung auch hier wie beim Hentriakontan und -konten, wo die Gallerten viel labiler sind, auf einem Maschenwerk von Krystallschwärmen beruhen<sup>2)</sup>. Diese Gallerten erhält man beim Abkühlen der meisten Lösungen des Indigoids, doch hat der eine von uns (Pummerer) schon 1920 den reinen Farbstoff in langen Nadeln durch Einengen einer kochenden Chloroform-Lösung erhalten (unveröffentlicht).

$C_{22}H_{18}O_2S$ . Ber. C 77.63, H 3.55. Gef. C 77.81, H 3.60.

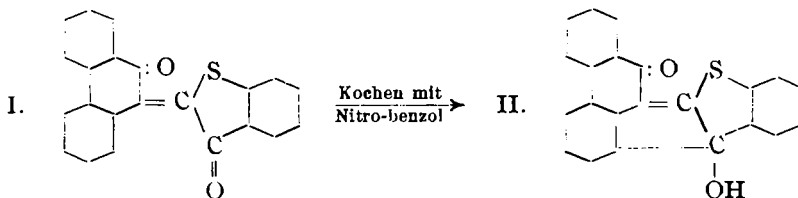
Molekulargewichts-Bestimmung in siedendem Chlor-benzol ( $K = 4.370$ ).<sup>3)</sup> 0.1265, 0.0965 g Sbst. in 15.18 g Chlor-benzol:  $\Delta = 0.056^\circ$ ,  $0.05^\circ$ . — Molgew. ber. 340.2, gef. 392, 334.9.

<sup>1)</sup> B. 55, 1591 [1922].    <sup>2)</sup> R. Pummerer u. H. Kranz B. 62, 2626 [1929].

<sup>3)</sup> Dissertat. Jungbold, Erlangen 1929.

Eigenschaften: Die Lösungen des Farbstoffs sind kirschrot mit violetterm Stich gefärbt. Konz. Schwefelsäure löst moosgrün (Friedländer: violett). Die roten Farbstoff-Lösungen addieren kein Brom, entfärben aber Permanganat-Soda. Der Farbstoff ist sehr empfindlich gegen Hitze, wie die Umlagerung in kochendem Nitro-benzol (s. u.) zeigt. Gegen Alkalien ist er (im Gegensatz zu Friedländers Angabe) in Lösung unbeständig. Es entsteht zunächst eine farblose Substanz (Additionsprodukt), aus der sich beim Kochen ein roter Farbstoff bildet. Mit Hyposulfit und Alkali läßt sich der Farbstoff verköpen und wird durch Luft aus der Küpe wieder ausgeschieden. Die Färbungen sind trüb violettrot. Beim längeren Kochen verändert sich die Küpe. Der Farbstoff bleibt beim mehrstündigen Kochen mit Essigsäure-anhydrid unverändert, doch beginnt bereits die Umlagerung.

Konstitutions-Bestimmung durch Ozon-Spaltung: Durch Ozon-Spaltung konnte der Farbstoff als das erwartete Indigoid der Formel I erwiesen werden, da aus 5 g Farbstoff 1.8 g Phenanthrenchinon und 0.7 g Thionaphthenchinon (neben 0.5 g Oxy-thionaphthenchinon?) erhalten wurden. Nitro-benzol wurde als Lösungsmittel gewählt, damit der ganze Farbstoff von Anfang an gelöst werden und das Ozon abfangen konnte, so daß seine Spaltstücke möglichst geschont wurden. 5 g Substanz wurden in 500 ccm reinem Nitro-benzol gelöst und 5 Stdn. mit 8-proz. Ozon ozonisiert, bis die Farbe durch einen grünlichen Ton in orangegelb übergegangen war. Dann wurde die Lösung mit 400 ccm Wasser versetzt und 5 Stdn. kräftig zur Spaltung von Ozoniden durchgerührt. Dann wurde das Nitro-benzol mit Wasserdampf übergetrieben. Aus dem wäßrigen Rückstand fielen 1.8 g Phenanthrenchinon aus; die mit dem Nitro-benzol übergegangene, wäßrige, orangegelbe Flüssigkeit lieferte beim Ausäthern 0.7 g Thionaphthenchinon vom Schmp. 120° (nach dem Umkrystallisieren aus Wasser: 121°, unkor.), die durch Mischprobe identifiziert wurden. Das übergetriebene Nitro-benzol war gefärbt; es wurde mit Natronlauge ausgeschüttelt, die gelbe Lösung wieder angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ eine geringe Menge (0.5 g) gelber, schwefelhaltiger, alkali-löslicher Substanz vom Schmp. 210°, die vielleicht ein Oxyderivat des Thionaphthenchinons war.



#### B) Das braune Umlagerungsprodukt (II).

2 g 2-Thionaphthen-9-phenanthren-indigo werden mit 60 ccm Nitro-benzol  $\frac{1}{2}$  Stde. zu gelindem Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert der neue Farbstoff in fast schwarzen Nadeln mit grünblauem Glanz praktisch vollständig aus der Lösung aus. Unter dem Mikroskop erscheinen sie rotbraun, ihr Schmelzpunkt liegt bei 318° (unkorr.). Die Nitro-benzol-Lösung entfärbt Permanganat und Soda. Brom wird in Pyridin-Lösung entfärbt, in Eisessig fällt ein Bromid aus. Die Lösungen sind braun gefärbt, auch jene in konz. Schwefelsäure (nach Friedländer: violett). Die Löslich-

keiten sind ähnlich denen des roten Isomeren, doch lösen reines Benzol und kaltes Nitro-benzol nur schwer.

$C_{22}H_{12}O_2S$ . Ber. C 77.85, H 3.44. Gef. C 77.35, H 3.42.

Molekulargewichts-Bestimmung in *o*-Dichlor-benzol ( $K = 5.532$ )<sup>4)</sup>: 0.0933, 0.0978 g Subst. in 29.56 g Dichlor-benzol:  $\Delta = 0.056^{\circ}$ ,  $0.058^{\circ}$ . Molgew. ber. 340.2, gef. 311.8, 315.6.

Die Ozonisation des braunen Farbstoffs wurde mit 3.5 g in 16 Stdn. mit 8-proz. Ozon in Pyridin-Lösung (600 ccm) durchgeführt, mit Essigsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Es ließ sich weder Phenanthrenchinon, noch Thionaphthenchinon nachweisen. Vielmehr war ein Gemisch brauner Substanzen entstanden, deren Aufklärung durch einige Tastversuche nicht gelang. Mit diesem Ergebnis steht die Formel II in Einklang, nach der die Carbonylgruppe des Thionaphthen-Restes in den Phenanthren-Kern eingegriffen hat unter Bildung eines Sechsrings und eines tertiären Hydroxyls. Deshalb wurde versucht, eine Acetylverbindung durch Kochen von 1 g mit 90 ccm Essigsäure-anhydrid und 0.8 g Natriumacetat zu erhalten. Es trat tatsächlich in  $1\frac{1}{4}$  Stdn. Lösung des Farbstoffs und Aufhellung der Lösung nach Gelb ein. Die gelbe Lösung wurde in Eiswasser gegossen und nach eingetretener Hydrolyse das Acetylderivat (Schmp.  $284^{\circ}$ , unkor.)<sup>5)</sup> abfiltriert. Es zeigt in Toluol blaue Fluoreszenz und löst sich in konz. Schwefelsäure braun mit orangem Stich. Die Verseifung mit methylalkohol. Kali gibt wieder braunen Farbstoff. Aus Trichlor-benzol haarfeine gelbe Prismen, die im Hochvakuum bei  $156^{\circ}$  getrocknet wurden.

4.907 mg Subst.: 13.330 mg  $CO_2$ , 1.699 mg  $H_2O$ .

$C_{24}H_{14}O_2S$ . Ber. C 75.39, H 3.66. Gef. C 74.12 H 3.87.

Reduktion: Auch der braune Farbstoff wird von Hydrosulfit und Natronlauge reduziert, allerdings recht schwer und zweckmäßig nach vorherigem Lösen in wenig Pyridin. Die Leukoverbindung entstand dagegen beim Versuch zur Darstellung eines Hydrazons, als 1 g Farbstoff mit der gleichen Menge *p*-Nitrophenyl-hydrazin in 50 ccm Nitro-benzol auf  $95^{\circ}$  erwärmt wurde. Nach vorübergehender Lösung kühlte man sofort auf Zimmer-Temperatur ab. Die abgeschiedenen gelben Nadelchen, die mit Alkohol und Äther gewaschen wurden, waren stickstoff-frei, lösten sich in kochendem Alkali schwer mit gelber Farbe. Ebenso löste konz. Schwefelsäure gelb, nach einigem Stehen braun (Oxydation). In Nitro-benzol erwärmt, bildeten sie den braunen Farbstoff zurück.

P. Friedländer, W. Herzog und G. v. Voß haben ein Diacetyl-derivat der Leukoverbindung beschrieben und analysiert, von dem wir nicht angeben können, ob es dem roten oder braunen Isomeren angehört. Da die Küpe der angewandten Farbstoffprobe Textilfasern trüb violett färbte, ist ersteres wahrscheinlich.

<sup>4)</sup> Die Konstante wurde mit Phenanthrenchinon bestimmt.

<sup>5)</sup> unter  $CO_2$  genommen, da sonst früher Zersetzung beginnt.