

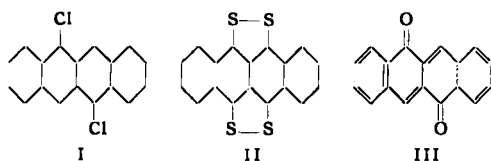
am 12. Dezember 1952

CH. MARSCHALK, Cavalaire s/mer, Var: Studien in der Anthracen- und Tetracen-Reihe.

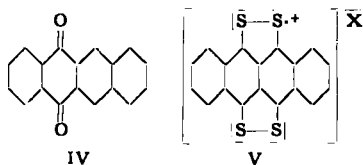
Vortr. schildert die bisher fruchtlosen Dehydrierungsversuche der Hydroheptacene zum Grundkohlenwasserstoff. Schwefel in Trichlorbenzol als Dehydrierungsmittel führt zu einer neuen für Acene typischen Reaktion, die definierte, kristallinische, stark Schwefel-haltige, grüne Derivate gibt.

Chlorschwefel in siedendem Trichlorbenzol führt Tetracen zunächst in 5,11-Dichlortetracen (I) über, das durch den gebildeten Schwefel unter HCl-Entwicklung in Tetrathiotetracen (II) verwandelt wird.

Die Konstitution von I und einigen bisher unbekannten Halogen-Derivaten des Tetracens und der durch Oxydation erhaltenen Mono- und Dichlor-tetracenchinone wird sichergestellt.



Bei der von Postowsky und Goldereu beschriebenen Chlorierung von Tetracendiachinon (III) mit Sulfurylchlorid findet eine Umlagerung zu Halogen-Derivaten des Tetracen-para-chinons (IV) statt.



Die Darstellung echter Halogen-Derivate von III über intermediär gebildete Additionsprodukte wird beschrieben. Ein mit SO_2Cl_2 in der Kälte erhaltenes Chlor-Additionsprodukt kann durch HCl-Abspaltung in Monochlortetracen-diachinon oder durch Einwirkung von SO_2Cl_2 in der Hitze in Mono- oder Dichlortetracen-para-chinon übergeführt werden.

Stellung und Bindungsart der Schwefel-Atome in II werden diskutiert. Die Bis-Disulfid-Formel mit 2 Schwefel-Brücken in peri-Stellung wird bevorzugt. Eine Erklärung der intensiven Farbe durch den Clar-Marschalschen peri-Effekt wird versucht.

Die oxydative Versalzung von II führt zu 2 Salzreihen. Andere Bildungsweisen dieser Salze werden erwähnt. Im Gegensatz zu den gelben Disalzen sind die roten wasserlöslichen Monosalze (V) relativ hydrolysenbeständig und können durch Reduktionsmittel in das grüne unlösliche II zurückverwandelt werden. Alkalische Mittel geben bläulich-grüne, Sauerstoff-haltige Pseudobasen.

Die Affinität solcher Salze für Faserstoffe, insbes. Viscose, gestattet ihre Verwendung als Entwicklungsfarbstoffe.

Der scheinbar anormale hypsochrome Effekt bei der Versalzung von II erklärt sich durch eine von R. Wizinger nachgewiesene Verschiebung des Spektrums in das Ultrarot.

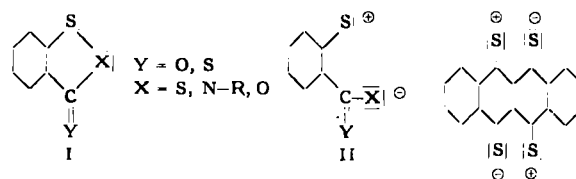
Einwirkung von Selen in siedendem Dowtherm auf Dichlortetracen ergibt ein grünes kristallinisches Tetraselenotetracen. Durch oxydative Versalzung wird es analog in blaue Monosalze und orange bis rote Disalze übergeführt; diese können zum ursprünglichen VI zurückreduziert werden.

Die vom Vortr. gefundenen wasserlöslichen Anthrapyridon-pyridiniumchloride lassen sich durch Reduktionsmittel leicht in die entspr. wasserunlöslichen Anthrapyridone überführen, was ihre Verwendung als Entwicklungsfarbstoffe ermöglicht, deren Färbverfahren demjenigen der Tetrathiotetraceniumsalze analog ist.

Die Überführung der α -Chlor-acetyl-amino-anthrachinone in die entspr. Anthrapyridon-pyridiniumchloride kann durch Spuren von Pyridinchlorhydrat gehemmt werden. Die Reaktion zwischen 3'-Chlor-anthrapyridonen und Pyridin wird als eine Gleichgewichtsreaktion erkannt, welche es erlaubt, die aus den α -Chlor-acetyl-amino-anthrachinonen leicht erhältlichen Anthrapyridon-pyridiniumchloride unter geeigneten Bedingungen in die 3'-Chloranthrapyridone überzuführen.

Aussprache:

Ulrich Schmidt, Freiburg: Manche Reaktionen fünfgliedriger Heterocyklen (I) sind nicht ausschließlich aus der klassischen cyclischen Formulierung zu deuten. Sie lassen sich ohne Annahme komplizierter Umlagerungsreaktionen am einfachsten aus einer offenen mesomeren Form mit einem Sextett am kernständigen Schwefel (II) erklären. In Analogie dazu wären vielleicht beim Tetrathiotetracen polare, offene Formen (z. B. III) zu diskutieren.



M. [VB 455]

Rundschau

Das Verhalten von Titan, Vanadium und Zirkon in Schmelzen untersuchten R. S. Young und K. G. A. Strachan. Während ihr Verhalten in sauren Lösungen bekannt ist, ist dies für Schmelzen nicht der Fall. Na-Bisulfat löst V und Zr beim Schmelzen (1:50) innerhalb 45 min vollständig auf, während für Ti hierzu 1,5 h erforderlich sind. In geschmolzenem NaOH (1:30) geht V in 2 h in Lösung, während Ti etwas widerstandsfähiger ist, jedoch in der gleichen Zeit ebenfalls nahezu vollständig aufgelöst wird. Unter gleichen Bedingungen überzieht sich Zr lediglich mit einer dünnen, harten, schwarzen Haut, ohne daß das Metall einen merklichen Gewichtsverlust erleidet. Zweistündige Na_2CO_3 -Schmelze greift V stark an, wobei die Hauptmenge sich auflöst und der Rest äußerst spröde wird. Ti bildet einen harten, schwarzen Überzug und erleidet einen Gewichtsverlust von 16 %, während Zr sich lediglich mit einem schwarzen Film überzieht und 5 % seines Gewichts verliert. Bei der Schmelze mit Na-Peroxyd (1:30) geht Ti in 10 min unter äußerst heftiger Reaktion in Lösung, wogegen V, ebenfalls heftig reagierend, hierzu 2 h benötigt. Zr bildet nur einen harten, grauen Film und erleidet einen Gewichtsverlust von 4 %. Zr-Metall eignet sich infolge seiner Alkaliresistenz demnach als Tiegelmaterial für NaOH-Schmelzen. (Chem. a. Ind. 1953, 154). —Ma. (838)

Vanadium-monooxyd stellte M. Frandsen her. Ein Gemisch aus sehr fein verteiltem V_2O_5 und V wird dazu 1 h im Vakuum auf 1750 °C erhitzt. VO hat ein spez. Gewicht von 5,55 (25°/4), Härte 8—9 nach Mohs und sieht mittelgrau aus. Es löst sich langsam in heißer, verd. HCl, wobei es eine violette bis blaue Lösung gibt; HF reagiert schneller und HNO_3 löst VO rasch unter Entwicklung von Stickoxyd. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 5046 [1952]). —Bo. (835)

Die Ionophorese in nichtwässrigen Lösemittel-Systemen beschreiben M. H. Paul und E. L. Durrum. In der üblichen Apparatur zur Papierelektrophorese wird das wässrige Puffersystem durch Mischungen von Nitromethan und Eisessig 9:1 oder durch absoluten Äthylalkohol ersetzt und eine Spannung von 1000 Volt angelegt. Organische Farbstoffe können auf diese Weise getrennt werden, und zwar wandern z. B. Kristallviolett und Eosin kathodisch, Alizarinblau und Ölorot O zur Anode. Substanzen mit geringerer Polarität, wie Palmitinsäure, Cholesterin oder andere Steroide, wandern schwach anodisch, was aber vielleicht durch passive elektro-endosmotische Effekte vorgetäuscht wird. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 4722 [1952]). —J. (735)

Saure Salze monobasischer organischer Säuren als Urtitersubstanzen in der Alkalimetrie empfiehlt N. Smith und gibt als Beispiel das Kaliumhydrogen-bis-3:5-dinitrobenzoat an. Nach Lösen von 21,2 g 3:5-Dinitro-benzoesäure in 60 ml Aceton und Zugabe von 3,5 g Kaliumcarbonat in 20 ml heißem Wasser fällt beim Abkühlen das Salz in kleinen Nadeln aus und wird aus Aceton/Wasser 3:1 umkristallisiert. Es ist nach dem Trocknen nicht hygroskopisch und in verschlossenen Flaschen mehrere Jahre unverändert haltbar. Die Dissoziations-Konstante beträgt bei 25° $1,57 \cdot 10^{-3}$, so daß Thymolblau in seiner zweiten Stufe der geeignete Indikator ist. Die Löslichkeit des Salzes ist mit 0,0065 Mol/l bei 25° recht gering. Vor den entsprechenden Salzen anorganischer Säuren, wie Kaliumbiodat, oder den sauren Salzen dibasischer organischer Säuren hat dieser Standard die Vorteile, einfach rein darzustellen und unveränderlich zu sein. (Nature [London] 170, 538 [1952]). —J. (737)