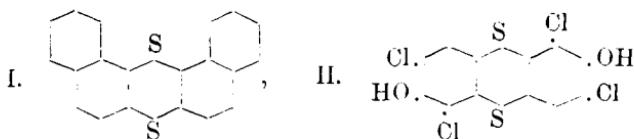


179. K. Fries und W. Volk: Über Thianthrene.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

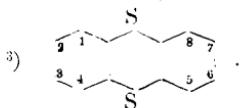
(Eingegangen am 11. März 1909; mitget. in der Sitz. von Hrn. J. Meisenheimer.)

Thiophenole und konzentrierte Schwefelsäure wirken unter Bildung von Disulfiden und schwefliger Säure auf einander ein¹⁾). Die Reaktion ist damit aber nicht beendet. Unter auffälligen Farberscheinungen lösen sich die Disulfide, die einen rascher, die anderen langsamer, in der konzentrierten Säure auf. Die hierbei frei werdende schweflige Säure läßt erkennen, daß die Schwefelsäure auch die Disulfide oxydiert hat. Aus den meist blau oder violett gefärbten Lösungen werden durch Wasser Gemenge farbloser Stoffe gefällt, die aber kein Disulfid mehr enthalten, und die sich in starker Schwefelsäure wieder mit Farbe lösen. Wir haben die Urheber dieser Farbreaktion ermittelt, es sind Thianthrene, auf deren intensiv gefärbte schwefelsaure Lösungen zuerst Stenhouse²⁾ aufmerksam machte. Bisher wurden die aus Thiophenol, Thio-*p*-kresol, Thio- β -naphthol, Dichlormonothio-hydrochinon und konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Lösungen näher untersucht und dabei das Thianthren, das 3.7-Dimethyl-thianthren³⁾, das Naphthianthren (I) und das 2.4.6.8-Tetrachlor-3.7-dioxy-thianthren (II) erhalten, von denen die beiden ersten bereits mehrfach beschrieben sind.



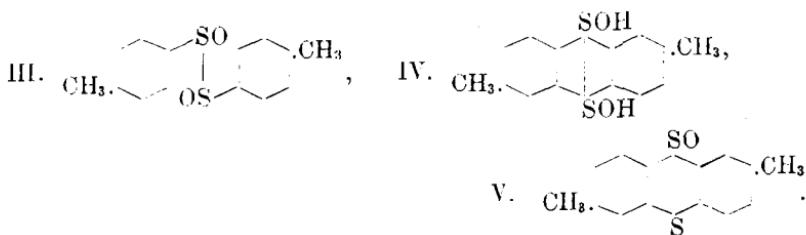
Neben den Thianthrenen entstehen eigenartige, zum Teil wasserlösliche Produkte, die aber keine Sulfosäuren zu sein scheinen, und die wegen ihrer Unlöslichkeit in Äther leicht von den Thianthrenen zu trennen sind. Sie geben mit starker Schwefelsäure auch Farbreaktionen, aber bei weitem nicht so auffällige wie die Thianthrene. Ihre Untersuchung ist in Angriff genommen. Nach unseren vorläufigen Versuchen ist die Menge der sich bildenden Thianthrene wesentlich abhängig von der Konzentration der angewandten Schwefelsäure, sie schwankt zwischen 10—20% der in Reaktion gebrachten Thiophenole, steigt beim Thio-*p*-kresol aber auf nahezu 50%.

¹⁾ Stenhouse, Ann. d. Chem. **149**, 250 [1869]. ²⁾ Ebenda, 252.



Die Bildung der Thianthrene aus Thiophenolen verläuft, wie wir bereits oben andeuteten, stets über die Disulfide. Auch über den weiteren Verlauf der Reaktion glauben wir auf Grund von Versuchen bestimmte Angaben machen zu können. Aus den Disulfiden dürften zuerst durch Oxydation Disulfoxide entstehen, denn wie wir in der Reihe der Toluylverbindungen, die wir bisher am eingehendsten untersucht haben, fanden, wird das Toluyldisulfoxid (III) durch konzentrierte Schwefelsäure ebenfalls in 3,7-Dimethylthianthren verwandelt und zwar viel rascher und glatter wie das Toluyldisulfid. Auch die nebenher entstehenden Produkte sind teilweise identisch mit den aus dem Disulfid erhaltenen.

Das Disulfoxid (III) wird dann weiterhin durch konzentrierte Schwefelsäure zur hypothetischen Verbindung (IV) kondensiert werden, die unter Wasserabspaltung in das Monosulfoxid des Dimethylthianthrens (V) übergeht, und dieses endlich verliert seinen Sauerstoff und gibt das Dimethylthianthren selbst.



Die zuletzt gemachte, zunächst auffällig erscheinende Annahme können wir durch das Experiment stützen. Das aus dem Dimethylthianthren mit verdünnter Salpetersäure sich überraschend leicht bildende Monosulfoxid (V) löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe. Nach kurzem Stehen nimmt die Lösung aber tiefblaue Farbe an, und beim Eingießen in Wasser fällt Dimethylthianthren aus. Die wäßrige Mutterlauge macht aus Jodkalium Jod frei, der Sauerstoff des Monosulfoxids ist also offenbar in Form eines Superoxyds abgespalten worden.

Unter den Eigenschaften der Thianthrene ist die hervorstechendste und merkwürdigste ihre Halochromie¹⁾. Nicht nur mit konzentrierter

¹⁾ Vergl. H. Kauffmann, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge 11, 318 [1904].

Hier sei auch auf die Analogie mit den gefärbten Salzen diteriärer Dihydrophenazine hingewiesen. H. Wieland, diese Berichte 41, 3483 [1908].

Durch bestimmte Substituenten im Benzolkern wird die Halochromie der Thianthrene aufgehoben. Wir werden hierauf in einer späteren Mitteilung eingehen.

Schwefelsäure geben die Thianthrene gefärbte Verbindungen, sondern auch mit Salpetersäure, Trichloressigsäure, Zinntetrachlorid, Zinkchlorid, Antimonpentachlorid, Aluminiumchlorid¹⁾ und Eisenchlorid. Die Salze²⁾ können zum Teil in fester, krystallisierter Form erhalten werden. Ihre Farbe ist in Lösung immer die gleiche. Auch das Monosulfoxid des Dimethylthianthrens gibt mit den eben genannten Agerzien farbige Verbindungen, die an Intensität der Farbe die des sauerstofffreien Körpers noch übertreffen. Man erhält hier schon mit konzentrierter Salzsäure eine blaue Lösung, während das Dimethylthianthren auch durch gasförmigen Chlorwasserstoff, selbst bei der Temperatur des Ätherkohlensäuregemisches, keine Veränderung erleidet. Bei dem Disulfoxid ist die Eigenschaft der Halochromie ebenfalls noch vorhanden, aber nur wenig ausgeprägt. Die Salze sollen eingehend untersucht werden. Wir sind auch mit der Darstellung chinoide Abkömmlinge des Thianthrens beschäftigt.

Experimentelles.

Thianthren.

5 g Thiophenol werden in ein Gemisch aus 50 ccm Monohydrat und 7.5 ccm rauchende Schwefelsäure (40% Schwefelsäureanhydrid) eingetragen und das Ganze kräftig verrührt. Das nach kurzer Zeit sich bildende Phenyldisulfid löst sich langsam mit blauvioletter Farbe auf, die später einen Stich ins Grüne zeigt. Bei noch längeren Stehen erscheint die Flüssigkeit schwarzblau gefärbt. Es entweichen hierbei Ströme von schwefliger Säure, auch wenn man von dem fertigen Phenyldisulfid ausgeht. Die schwefelsaure Lösung wird in Eiswasser gegossen, das sich ausscheidende Reaktionsprodukt abfiltriert und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Hierbei geht ein Teil des Filterinhalts wieder in Lösung. Der Rückstand wird getrocknet und dann mehrmals mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleiben ca. 0.8 g Thianthren, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig rein ist. Schmp. 159°. Thianthren löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rötlichvioletter Farbe. Gleichfarbige Salze entstehen mit Trichloressigsäure, Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, Antimonpentachlorid und mit Zinntetrachlorid.

Der in Äther unlösliche Rückstand des Reaktionsproduktes wird durch konzentrierte Schwefelsäure schwarz gefärbt. Beim Erwärmen tritt Lösung ein; diese ist schwach dunkelgrün gefärbt.

¹⁾ Die Verbindung des Thianthrens mit Aluminiumchlorid hat bereits J. Boeseken beobachtet, Chem. Zentralbl. **1905**, II, 228.

²⁾ Vergl. Straus, diese Berichte **37**, 3277 [1904]; A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, S. 91.

3.7-Dimethyl-thianthren.

Werden 10 g Thio-*p*-kresol mit 50 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure innig vermischt, so scheidet sich alsbald Toluyldisulfid ab, das sich aber bei der weiteren Einwirkung der Schwefelsäure ziemlich rasch mit tiefblauer Farbe löst. Nach etwa 20-stündigem Stehen gießt man die klare, blaue Lösung in viel Eiswasser, wobei sich ein schwach braun gefärbter Körper abscheidet, den man nach dem Abfiltrieren und Trocknen erschöpfend mit Äther auszieht.

Der Äther hinterläßt beim Verdunsten 4.7 g Dimethylthianthren, das man durch Umkristallisieren aus Eisessig reinigt. Lange, derbe weiße Nadeln, die bei 123° schmelzen (P. Jacobson und E. Ney 116°¹), F. Krafft und Kaschan 117—118°²). In Eisessig und in Benzin ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol und in Petroläther, in Benzol und in Äther sehr leicht löslich.

0.1325 g Sbst.: 0.3335 g CO₂, 0.0599 g H₂O. — 0.1513 g Sbst.: 0.2867 g BaSO₄.

C₁₄H₁₂S₂. Ber. C 68.79, H 4.95, S 26.25.
Gef. » 68.71, » 5.05, » 26.02.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Dimethylthianthren mit tiefblauer Farbe, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, warm rascher. Die gleiche Farbe tritt auf, wenn man eine Eisessiglösung des Dimethylthianthrens mit Tichloressigsäure, verdünnter Salpetersäure (vergl. weiter unten), Zinutetrachlorid oder Antimonpentachlorid versetzt. Mit wasserfreiem Eisenchlorid und mit Aluminiumchlorid erhält man derbe Krystallchen mit blauschwarzem Oberflächenglanz, die verrieben ein blaues Pulver geben. Das Eisensalz entspricht der Zusammensetzung C₁₄H₁₂S₂.Fe Cl₃.

0.0937 g Sbst.: 0.0179 g Fe₂O₃.
Ber. Fe 13.75 Gef. Fe 13.36.

Viel leichter wie aus dem Toluyldisulfid bildet sich Dimethylthianthren aus dem Toluyldisulfoxid (III). Dieses haben wir nach der Vorschrift von O. Hinsberg³) aus dem Disulfid mit Wasserstoffperoxyd (30-prozentig) in Eisessiglösung bereitet. Wir fanden den Schmelzpunkt bei 78°, in Übereinstimmung mit Remsen und Turner⁴).

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Disulfoxid zuerst farblos auf, die Lösung färbt sich aber sehr bald hellgrün, dann dunkelgrün und endlich dunkelblau. Es entweicht Schwefeldioxyd. Man gießt in Eiswasser und verfährt zur Gewinnung des Dimethylthianthrens in der oben beschriebenen Weise.

¹) Diese Berichte 22, 911 [1889]. ²) Diese Berichte 29, 438 [1896].

³) Diese Berichte 41, 2836, 4294 [1908].

⁴) Ann. d. Chem. 25, 197.

Der ätherunlösliche Teil des auf beide Weisen gewonnenen Reaktionsproduktes kann in zwei Teile getrennt werden, einen in Alkohol leicht löslichen und einen darin schwer löslichen. Dieser wird von starker Schwefelsäure mit brauner Farbe, jener mit schwach bläulich-schwarzer aufgenommen, seine Eisessiglösung färbt sich beim Kochen rot.

3.7-Dimethyl-thianthren-monosulfoxid (V). Versetzt man eine Eisessiglösung des Dimethylthianthrens mit wenig verdünnter Salpetersäure ($s = 1.2$), so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich tiefblau, die Farbe verschwindet aber wieder nach kurzer Zeit. Man setzt tropfenweise solange Salpetersäure zu, bis die Blaufärbung nicht mehr auftritt, fällt dann mit Wasser und krystallisiert zur Reinigung aus wenig Methylalkohol um. Prachtvolle, anscheinend quadratische Prismen vom Schmp. 94° .

In Benzol, Eisessig und in Äther leicht löslich, schwerer in Benzin und in Methylalkohol.

0.1406 g Sbst.: 0.3321 g CO_2 , 0.0610 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}$. Ber. C 64.57, H 4.65.

Gef. » 64.42, » 4.85.

Das Monosulfoxid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure rasch mit bläulichvioletter Farbe. Die mit den anderen, im allgemeinen Teil erwähnten Agenzien entstehenden farbigen Verbindungen geben blaue Lösungen. Die violette Schwefelsäurelösung wird beim Stehen allmählich tiefblau. Gießt man in Wasser, schüttelt das Ganze mehrmals mit reinem Äther aus und verdunstet den Äther, so hinterbleibt Dimethylthianthren, das nach einmaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmp. 123° zeigt. Die wäßrige Schwefelsäurelösung macht aus Jodkalium Jod frei.

3.7-Dimethyl-thianthren-disulfoxid. Beim längeren Kochen des Dimethylthianthrens mit verdünnter Salpetersäure ($d = 1.2$). Aus Methylalkohol Nadeln vom Schmp. 194° . In Benzol und Äther leicht löslich, schwerer in Benzin und Alkohol.

0.1315 g Sbst.: 0.2222 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_2$. Ber. S 23.21. Gef. S 23.20.

Konzentrierte Schwefelsäure nimmt das Disulfoxid mit violetter Farbe auf, mit Zinntrichlorid tritt schwache, mit Zinkchlorid keine Färbung mehr ein.

3.7-Dimethyl-thianthren-disulfon. Das Disulfon ist von Genyresse¹⁾ und von Cohen und Skirrow²⁾ beschrieben worden. Beide haben aber nicht die reine Verbindung in Händen gehabt. Wir stellten das Disulfon dar, indem wir eine Eisessiglösung des

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] **15**, 424 [1895]. ²⁾ Journ. Chem. Soc. **75**, 887.

Dimethylthianthrens mit einem Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd (30-prozentig) auf dem Wasserbad längere Zeit erwärmt. Es krystallisiert beim Erkalten in würfelförmigen Krystallen aus, die bei 286° schmelzen.

In Eisessig, Benzol, Alkohol und Äther schwer löslich, leichter in Aceton.

0.1486 g Sbst.: 0.2999 g CO₂, 0.0522 g H₂O.

Ber. C 54.51, H 3.93.

Gef. » 55.04, » 3.93.

Das Disulfon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos auf.

2.4.6.8-Tetrachlor-3.7-dioxy-thianthren (II).

Dichlor-monothiohydrochinon löst sich beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbad, unter Zwischenbildung eines Disulfids, mit tiefblauer Farbe auf. Beim Eingießen in Eiswasser erhält man ein karziges Produkt, dem man mit Äther das gebildete Thianthrenderivat entzieht. Aus Eisessig umkrystallisiert bildet es farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt über 300° liegt und die sich in Soda und Natronlauge lösen.

0.1471 g Sbst.: 0.1678 g BaSO₄.

C₁₂H₄O₂S₂Cl₄. Ber. S 16.27. Gef. S 15.66.

Mit konzentrierter Schwefelsäure und den anderen oben mehrmals erwähnten Agenzien färbt sich das Dioxythianthren intensiv blau.

Naphthianthren (I).

Man bringt 5 g β-Naphthydisulfid durch Verrühren mit einem Gemisch von 50 ccm Monohydrat und 7.5 ccm rauchender Schwefelsäure (40% Schwefelsäureanhydrid) in Lösung.

Die tiefgrün gefärbte Flüssigkeit gießt man in viel Wasser. Das dabei sich ausscheidende grünlich gefärbte Produkt geht bei längerem Stehen wieder größtenteils in Lösung¹⁾. Diese äthert man mehrmals aus, wobei das gebildete Naphthianthren in den Äther geht. Man erhält 0.8 g Rohprodukt, das man am besten durch Umkrystallisieren aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle reinigt. Lange, farblose Nadeln, die bei 184° schmelzen; in Benzol und Äther leicht löslich, schwerer in Eisessig, Benzin und Alkohol.

0.1217 g Sbst.: 0.3387 g CO₂, 0.0430 g H₂O. — 0.1188 g Sbst.: 0.1764 g BaSO₄.

C₂₀H₁₂S₂. Ber. C 75.90, H 3.82, S 20.28.

Gef. » 75.90, » 3.95, » 20.38.

¹⁾ Wir haben bisher nicht ermitteln können, weshalb das Naphthianthren in Lösung gehalten wird. Die reine Verbindung ist in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich.

Die Lösung des Naphthianthrens in konzentrierter Schwefelsäure ist prächtig dunkelgrün. Gleichfarbige Lösungen geben auch die Verbindungen mit den beim Thianthren erwähnten, salzbildenden Agenzien.

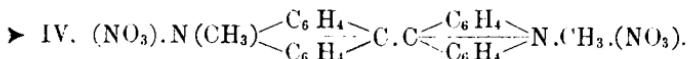
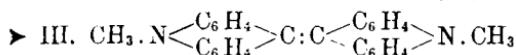
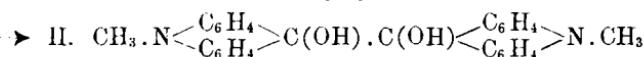
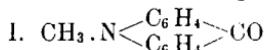
180. H. Decker und Georges Dunant: Zur Reduktion der Cylaminone II. Über Bi-acridyl.

[25. Mitteilung über einige Ammoniumverbindungen.]

(Eingegangen am 16. März 1909.)

Reduziert man *N*-Methyl-acridon in Eisessig und Zinkstaub, so erhält man, wie wir früher berichtet¹⁾ haben, außer dem normalen quaternären Methyl-acridiniumsalz und dem Methyl-dihydro-acridin, die in Lösung bleiben, einen gelben Niederschlag. Dieser löst sich in warmer verdünnter Salpetersäure und beim Erkalten fällt ein schönes Nitrat aus, das sich von einer zweifach quaternären durch Zusammeintritt von zwei Acridin-Molekülen entstandenen Base ableitet. Der Vorgang ist am einfachsten so zu erklären, daß die Ketogruppe des Methyl-acridons (Formel I) unter Zusammentritt zweier Moleküle zur Pinakongruppe reduziert wird. Ein Pinakon von der Formel (II) ist nun die Carbinolbase der zweifach quaternären Salze der Formel (IV). Wir halten es aber für wahrscheinlicher, daß der Prozeß in Wirklichkeit nach der Bildung des Pinakons nicht so einfach verläuft, sondern daß der gelbe Niederschlag, eine weitere Reduktionsstufe des Di-carbinols, einen ungesättigtem Körper, der Dimethyl-bi-acriden (Formel III) zu nennen wäre, enthält. Die Oxydation mit Salpetersäure würde diese Verbindung in das isolierte diquaternäre Nitrat (IV) verwandeln.

Die Vorgänge würden sich also hier, nach letzterer Auffassung, wie bei der Reduktion des Xanthons zu Dixanthylen²⁾ und Oxydation des letzteren zu Dixanthoniumsalzen³⁾ abspielen.



¹⁾ Diese Berichte **39**, 2720 [1906]. Bei dieser Gelegenheit haben wir die Beobachtung gemacht, daß das Methylacridon schon von 3-proz. Salpetersäure durch kurzes Aufkochen in ein canariengelbes Mononitroderivat vom Schmp. 261° (unkorr.) verwandelt wird.

²⁾ Kostanecki, diese Berichte **28**, 2310 [1895].

³⁾ Werner, diese Berichte **34**, 3306 u. f. [1901].