

Tetra-*p*-xylyl-blei $[(CH_3)_2^{2,5}C_6H_4]_4Pb$.

In die Magnesiumverbindung aus 7.4 g (0.04 Mol.) Brom-*p*-xylol in 40 ccm absolutem Äther wurden 6 g (0.01 Mol.) Tri-*p*-xylyl-bleibromid auf einmal eingetragen. Eine Reaktion war nicht wahrzunehmen. Nach 4-stündigem Kochen unter Rückfluß wurde mit Wasser und Ammoniumchlorid zersetzt und der Äther, ohne die Schichten zu trennen, vollkommen abdestilliert. Das im Wasser befindliche weiße Krystallpulver wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert, wobei vollkommen farblose, rechteckige, doppelbrechende Tafeln erhalten wurden. Diese schmolzen beim Erhitzen im Röhrchen bei 255° (unkorr.) zu klarer, farbloser Flüssigkeit, die sich bei 270° (unkorr.) unter Bleiabscheidung zersetzte. Tetra-*p*-xylylblei ist im Gegensatz zur blaß grüngelben Triverbindung, auch als Krystallpulver betrachtet, schneeweiß. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Alkohol.

0.1617 g Sbst.: 0.3595 g CO₂, 0.0844 g H₂O. — 0.2130 g Sbst : 0.1022 g PbSO₄.

C₂₄H₂₄Pb (627.65). Ber. C 61.21, H 5.78, Pb 33.01.
Gef. » 60.65, » 5.84, » 32.78.

**242. K. Fries und G. Schürmann:
Über Anthrachinonyl-schwefelchloride.**

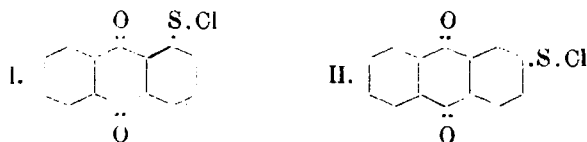
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1919.)

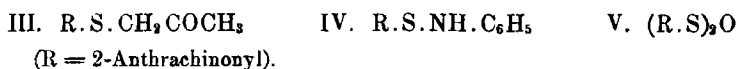
Vor mehreren Jahren beschrieb der eine von uns¹⁾ in diesen »Berichten« einen Vertreter neuartiger Schwefelverbindungen, denen die allgemeine Formel R.S.OH zukommt, und die als Sulfensäuren bezeichnet wurden. Das zur Klasse der Zinckeschen Arylschwefelhalogenide gehörige α -Anthrachinonyl-schwefelchlorid hatte sich über den α -Anthrachinonyl-sulfensäure-methylester in die freie Sulfensäure überführen lassen. Über die sonstigen Umwandlungen der Anthrachinonyl-schwefelhalogenide wurde in dieser Abhandlung nur andeutungsweise berichtet. Eine ausführlichere Mitteilung darüber geben wir im Folgenden.

Von den beiden möglichen Chlorschwefel-Verbindungen des Anthrachinons:

¹⁾ Fries, B. 45, 2965 [1912].



zeigt nur das β -Anthrachinonyl-schwefelchlorid die große Reaktionsfähigkeit, die den zahlreichen von Zincke¹⁾ beschriebenen Vertretern aus der Benzol- und Naphthalin-Reihe eigen ist. Mit Aceton, Anilin und mit Wasser tritt es z. B. leicht in Umsetzung, wobei die durch folgende Formeln wiederzugebenden Verbindungen entstehen:



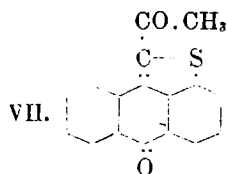
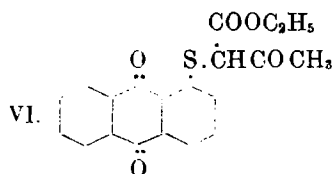
Ohne Erfolg waren Versuche, die 2-Anthrachinonyl-sulfensäure aus dem Chlorid zu gewinnen. Wo sie entstehen konnte, bildete sich das Oxyd (V.), das man als ihr Anhydrid auffassen kann. In alkoholischem Kali löst sich dieses und wird aus der kirschroten Lösung mit Säuren wieder ausgefällt. Man geht wohl nicht fehl, wenn man in der Lösung das Salz der unbeständigen Sulfensäure vermutet²⁾.

Das α -Anthrachinonyl-schwefelchlorid (I.) ist viel reaktionsträger als die β -Verbindung. Die Umsetzung mit Aceton, deren rascher und glatter Verlauf für die Zinckeschen Arylschwefelchloride so charakteristisch ist, tritt auch bei längerem Erhitzen nicht ein. Gegenüber Acetophenon, Phenyl-benzyl-keton und Acetessigester verhält sich das Chlorid ebenso, und gleiches gilt von dem entsprechenden Bromid.

Anders wird es, wenn man statt des freien Acetessigesters sein Natriumsalz verwendet. Jetzt tritt die erwartete Reaktion ein, die zu einem Carbonsäureester eines Acetonyl- α -anthrachinonyl-sulfides (VI.) führt. Dieser Ester zeigt ein bemerkenswertes Verhalten beim Erhitzen mit Mineralsäuren. Das in normaler Reaktion, unter Verseifung und Kohlensäure-Abspaltung zunächst entstehende Acetonyl- α -anthrachinonyl-sulfid erleidet sofort durch Wasserabspaltung Kondensation innerhalb des Moleküls. Man erhält so eine Verbindung (VII.), in der Anthracen und Thiophen zu einem *peri*-anellierten System vereint sind.

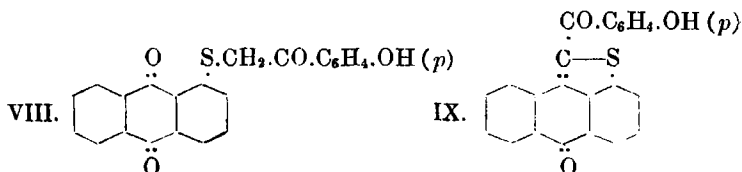
¹⁾ A. 391, 55 [1912]; 400, 1 [1913]; 416, 86 [1918].

²⁾ Zincke, A. 400, 1 [1913].



Gattermann¹⁾ hat bei der α -Anthrachinonyl-thioglykolsäure eine gleichartige Kondensation beobachtet, die aber viel schwerer erfolgt als in dem hier angeführten Beispiel.

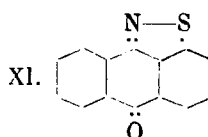
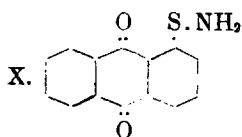
Überraschend leicht tritt dieselbe Ringbildung auch bei der aus *p*-Oxy- ω -chlor-acetophenon und einem Alkalisalz des α -Anthrachinonyl-mercaptans entstehenden Verbindung VIII ein. Sie selbst ließ sich gar nicht fassen; es entstand unmittelbar das Kondensationsprodukt IX.



Im Gegensatz hierzu ließ sich in den aus α -Anthrachinonyl-mercaptiden und *o*- oder *p*-Nitro-benzylchlorid entstehenden Verbindungen der Ringschluß nicht herbeiführen.

Ammoniak, primäre und sekundäre Amine treten mit dem α -Anthrachinonyl-schwefelchlorid so in Umsetzung, wie man es nach den Beobachtungen von Zincke bei Arylschwefelchloriden erwarten konnte. Es entsteht das α -Anthrachinonyl-schwefelamid (*S*-[Anthrachinonyl-1]-[thio-hydroxylamin]) (X.) bzw. Alkyl- oder Aryl-Derivate desselben.

Unter dem Einfluß von Mineralsäuren spaltet das Amid innerhalb des Moleküls Wasser ab, und es bildet sich die *i*-Thiazolverbindung XI, die bereits Gattermann²⁾ aus Anthrachinon-1-rhodanid durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck erhalten hat.



Mit Dimethylanilin und mit Phenolen, vor allem leicht mit Resorcin und β -Naphthol, bildet das Schwefelchlorid Abkömmlinge des α -Anthrachinonyl-phenyl-sulfides. Dieses selbst entsteht aus

¹⁾ A. 393, 190 [1912].

²⁾ A. 393, 192 [1912].

dem Chlorid und Benzol unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß der aus dem Schwefelchlorid und Äthylalkohol gewonnene Anthrachinonyl-1-sulfensäure-äthylester aus der freien Sulfensäure mit Diäthylsulfat zurückgebildet wird. Die Salze der Sulfensäure liefern dagegen mit dem gleichen Reagens das Äthyl- α -anthrachinonyl-sulfoxyd:



(R = 1-Anthrachinonyl)

Wenn damit auch nur bestätigt wird, was der eine von uns schon früher¹⁾ bei der Umsetzung der Sulfensäure und ihrer Salze mit Dimethylsulfat beobachtet hat, so scheint uns das Ergebnis der Nachprüfung dieser für die Sulfensäure charakteristischen Reaktion doch mitteilenswert.

Versuche.

1. Abkömmlinge des β -Anthrachinonyl-mercaptans.

(Mit K. Roß.)

Äthylxanthogensäure- β -anthrachinonylester.

Zu der Zeit, als die im Folgenden beschriebenen Versuche in der Reihe des β -Mercapto-anthrachinons ausgeführt wurden²⁾, war die Arbeit von Gattermann³⁾ über Mercaptane des Anthrachinons noch nicht erschienen.

Wir stellten das Mercaptan aus dem Äthylxanthogensäure- β -anthrachinonyl-ester dar⁴⁾, den wir wie folgt gewannen:

21 g β -Amino-anthrachinon wurden in 105 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und zur Lösung innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde 7 g fein gepulvertes Natriumnitrit zugefügt. Dabei wurde Rührwerk und Wasserkühlung verwandt. Nach weiteren $2\frac{1}{2}$ Stunden wurde die Lösung in 1 l Eiswasser eingerührt, wobei sich das in verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche Diazoniumsulfat abscheidet. Es wurde abgesaugt, in viel Wasser gelöst, 20 g krystallisiertes Natriumacetat zugefügt, von Ungelöstem abfiltriert und das Filtrat unter Rühren zu einer Lösung von 16 g äthylxanthogensaurem Kalium gegossen. Der als hellgelbe Flocken sich abscheidende Xanthogensäureester wird abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbliche Nadelchen, Schmp. 151°.

0.1110 g Subst.: 0.2511 g CO₂, 0.0329 g H₂O.

C₁₇H₁₂S₂O₃. Ber. C 62.16, H 2.96.

Gef. „ 61.98, „ 3.33.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ K. Roß, Dissertation, Marburg 1913 (am 11. November 1912 als Dissertation angenommen).

³⁾ A. 393, 113 [1912].

⁴⁾ In gleicher Weise verfährt das D. R.-P. 241985 (C. 1912, I 300).

Beim Kochen mit alkoholischem Kalium wird der Ester gespalten. Aus der violettroten Lösung fällt Salzsäure das 2-Mercapto-anthra-chinon mit den von Gattermann beschriebenen Eigenschaften.

β -Anthrachinonyl-schwefelchlorid (II.).

Das Chlorid kann aus dem Mercaptan oder dem Disulfid¹⁾ durch Chlorieren gewonnen werden.

In ein Gemenge von 1 Tl. Mercaptan und 20 Tln. Chloroform leitet man bei gewöhnlicher Temperatur einen lebhaften Chlorstrom ein. Zunächst löst sich das Mercaptan auf, dann scheidet sich ein voluminöser Niederschlag aus, der aber schließlich auch wieder in Lösung geht. Jetzt unterbricht man die Chlorzufuhr und vertreibt überschüssiges Chlor und Lösungsmittel im Vakuum. Das Chlorid hinterbleibt dann in Form prismatischer Krystalle. Es ist gelb gefärbt und schmilzt bei 136°.

In Benzol ist es leicht löslich, etwas schwerer in Chloroform, aus dem es sich umkrystallisieren läßt, in Benzin schwer löslich. Da sich beim Umkrystallisieren stets etwas Disulfid bildet, wurde zur Analyse eine Probe des Rohproduktes verwandt, die mehrmals mit Benzin gewaschen und im Vakuum über Paraffin getrocknet war.

0.1026 g Sbst.: 0.0553 g AgCl. — 0.1130 g Sbst.: 0.0929 g BaSO₄.

C₁₄H₇O₂SCl. Ber. Cl 12.91, S 11.68.

Gef. » 13.33, » 11.30.

Das Chlorid ist sehr unbeständig, mit Aceton, Wasser, Ammoniak, Anilin und dergl. tritt es leicht in Umsetzung. Kocht man mit alkoholischem Kali, dann löst sich das Chlorid. In der kirschroten Lösung hat man das Salz einer Sulfensäure anzunehmen. Die freie Säure ließ sich aber nicht gewinnen. Säuert man die Lösung an, dann scheiden sich gelbliche Flocken ab, die zunächst noch alkalisch sind, diese Eigenschaft aber bald verlieren. In Alkohol löst sich die frisch gefällte Verbindung leicht. Bleibt die Lösung einige Zeit stehen, oder erwärmt man sie, dann scheidet sich eine in Alkali unlösliche, farblose Verbindung aus, die bei 260° schmilzt und mit der später beschriebenen Verbindung C₂₈H₁₄S₂O₅ identisch zu sein scheint.

Acetonyl- β -anthrachinonyl-sulfid (III.).

Man kocht 1 Tl. der Schwefelchloridverbindung mit 5 Tln. Aceton, bis alles in Lösung gegangen ist.

Beim Erkalten scheidet sich dann die Acetonylverbindung in gelben, prismatischen Krystallen aus, die bei 165° schmelzen. Läßt

¹⁾ D. R.-P. 206536, C. 1909, I 1059 und Gattermann, l. c.

sich bequem aus Alkohol umkrystallisieren. In Chloroform leicht löslich, etwas schwerer in Eisessig und in Benzol.

0.1536 g Sbst.: 0.3875 g CO_2 , 0.0544 g H_2O . — 0.0714 g Sbst.: 0.0572 g BaSO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{SO}_3$. Ber. C 68.88, H 4.08, S 10.83.

Gef. » 68.80, » 3.96, » 11.00.

Von wäßrigem Alkali wird die Verbindung nur langsam aufgenommen, alkoholisches Kali löst sie dagegen leicht. Aus der braunroten Lösung fällt Salzsäure die unveränderte Acetonylverbindung aus. Die Schwefelsäurelösung ist dunkelrot gefärbt.

β -Anthrachinonyl-schwefelanilid
(*N*-Phenyl-*S*-[anthrachinonyl-1]-[thio-hydroxylamin]) (IV.).

Die Lösung des Chlorides in Chloroform oder in Benzol versetzt man mit Anilin (2 Mol.). Sie färbt sich dann dunkelbraun. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein krystalliner Rückstand, den man mit Eisessig verreibt, scharf absaugt und dann aus Methylalkohol umkrystallisiert. Orangefarbene Nadelchen, die bei 171° schmelzen; leicht löslich in Eisessig und in Benzol, schwerer in Alkohol, schwer in Benzin.

0.0758 g Sbst.: 3 ccm N (15° , 743 mm). — 0.0827 g Sbst.: 0.058 g BaSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$. Ber. N 4.23, S 9.68.

Gef. » 4.59, » 9.63.

Die Lösung des Anilids in konz. Schwefelsäure ist blauviolett gefärbt.

[Anthrachinon-2-sulfensäure]-anhydrid (V.).

Schüttelt man eine Chloroformlösung des β -Anthrachinonyl-schwefelchlorides mit Wasser, dann läßt sich in der wäßrigen Lösung alsbald Salzsäure nachweisen. Nach etwa viertelstündigem Schütteln dunstet man das Chloroform ab, kocht den Rückstand mit etwas Eisessig aus und krystallisiert ihn aus Xylol um. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in Form kleiner weißer Krystallwarzen aus. Schmilzt bei 260° unter Zersetzung. In Benzin und in Alkohol sehr schwer löslich, schwer in Benzol, Chloroform und in Eisessig, leichter in Xylol.

0.1118 g Sbst.: 0.2771 g CO_2 , 0.0295 g H_2O . — 0.1128 g Sbst.: 0.1055 g BaSO_4 .

$\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_5$. Ber. C 67.69, H 2.85, S 12.97.

Gef. » 67.60, » 2.95, » 12.84.

In heißer alkoholischer Kalilauge löst sich das Oxyd auf. Die kirschrot gefärbte Lösung enthält offenbar ein sulfensaures Salz und

stimmt mit der überein, die man aus dem Chlorid unter den gleichen Bedingungen erhält.

Das Oxyd bildet sich auch beim Kochen des Chlorides mit Alkohol.

II. Abkömmlinge des α -Anthrachinonyl-mercaptans.

Di- α -anthrachinonyl-disulfid.

Das Disulfid ist bereits von Gattermann¹⁾ beschrieben, der es durch Oxydation der alkalischen Mercaptanlösung gewann, die bei der Spaltung des α -Anthrachinonyl-rhodanids erhalten wird.

Bequemer stellt man es aus 1-Chlor-anthrachinon mit Natriumdisulfid dar²⁾. Wir geben im Folgenden eine genaue Vorschrift, nach der man es rein und in guter Ausbeute erhält.

48 g 1-Chlor-anthrachinon werden mit 480 ccm Alkohol versetzt und, nachdem man zum Sieden erhitzt, eine Lösung von Natriumdisulfid hinzugefügt, die aus 48 g krystallisiertem Natriumsulfid, 9 g Schwefel und 48 ccm Wasser bereitet ist. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen gießt man in Wasser und saugt das ausgeschiedene Disulfid ab. Es wird mit Eisessig ausgekocht, in dem sich unverändertes Chlor-anthrachinon löst, heiß abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Es zeigt die von Gattermann beschriebenen Eigenschaften. Seine Reduktion zum Mercaptan gelingt mit Natriumsulfid und Alkali oder besser mit Traubenzucker und Alkali.

α -Anthrachinonyl-mercaptan³⁾.

10 g des Disulfides werden mit 200 ccm Alkohol, 600 ccm Wasser und 5 g Traubenzucker auf dem Wasserbade erwärmt und nach und nach 80 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge hinzugefügt. Nach beendetem Zusatz erwärmt man noch weitere 10 Minuten und filtriert dann in 200 ccm verdünnte Salzsäure. Die letzte und die folgenden Operationen werden in einer Kohlensäure-Atmosphäre ausgeführt. Das grünlich-gelb gefärbte Reaktionsprodukt wird in heißem Eisessig gelöst, Wasser bis zur Trübung zugefügt, die Lösung filtriert und erkalten lassen. Man erhält das Mercaptan so in dunkelgelben oder orangefarbenen, prismatischen Kryställchen, die bei 187° schmelzen. Der Schmelzfluß ist stets etwas getrübt. In verdünnter Natronlauge lösen sich die Krystalle ohne Rückstand. Die Lösung der Alkalisalze ist tiefviolett gefärbt. Das Mercaptan ist im Gegensatz zum Disulfid in Eisessig und in Alkohol ziemlich leicht löslich.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ D. R.-P. 204772 und 206536 (C. 1909, I 601, 1059).

³⁾ D. R.-P. 205699, C. 1909, I 1060; D. R.-P. 241985, C. 1912, I 300; D. R.-P. 208640, C. 1909, I 1367.

Wir haben das Mercaptan auch durch Spaltung des α -Anthrachinonyl-rhodanats gewonnen. Es zeigte die gleichen Eigenschaften.

0.1273 g Sbst.: 0.3273 g CO_2 , 0.0377 g H_2O . — 0.1159 g Sbst.: 0.1110 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 69.97, H 3.35, S 13.35.
Gef. » 70.12, » 3.31, » 13.15.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Mercaptan wie das Disulfid mit bräunlichroter Farbe. Trocken ist es haltbar. Feucht und in Lösung wird es rasch zum Disulfid oxydiert.

α -Anthrachinonyl-schwefelamid.

(*S*-[Anthrachinonyl-1]-[thio-hydroxylamin]) (X).

Eine warme Chloroformlösung des α -Anthrachinonyl-schwefelbromides¹⁾ läßt man unter Schütteln in alkoholisches Ammoniak eintropfen. Umsetzung erfolgt augenblicklich, und es fällt ein rötlich gefärbter Niederschlag aus, den man absaugt, trocknet und aus Chloroform umkrystallisiert. Orangefarbene Nadeln, die bei 215° hellere Farbe annehmen und bei 300° noch nicht geschmolzen sind. In Chloroform, Alkohol und in Aceton ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzol.

0.1243 g Sbst.: 0.1154 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{NS}$. Ber. S 12.57. Gef. S 12.75.

Kocht man die Eisessig-Lösung des Amids einige Zeit, dann krystallisiert beim Erkalten ein Körper in gelblich-weißen Nadelchen aus, der bei 221° schmilzt und mit dem von Gattermann beschriebenen *peri*-Anthrachinon-1.9-thiazol identisch ist. Das Thiazol bildet noch Salze. So erhält man z. B. mit Bromwasserstoff-Eisessig ein rotes Bromhydrat, das aber leicht Hydrolyse erleidet.

α -Anthrachinonyl-schwefelanilid

(*N*-Phenyl-*S*-[anthrachinonyl-1]-[thio-hydroxylamin]).

1 Teil α -Anthrachinonyl-schwefelbromid, 0.6 Teile Anilin und 5 Teile Benzol kocht man eine Minute lang. Beim Erkalten scheidet sich ein dicker Brei roter Nadeln aus, die man absaugt und durch Auswaschen mit Wasser vom Anilinbromhydrat befreit.

Das Anilid krystallisiert aus Benzol in glänzenden, roten Nadelchen, die bei 210° schmelzen. In Eisessig, Benzol und in Alkohol mäßig leicht löslich, schwerer in Benzin.

0.2653 g Sbst.: 10.2 ccm N (17° , 743 mm). — 0.1454 g Sbst.: 0.1046 g BaSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$. Ber. N 4.23, S 9.68.
Gef. » 4.42, » 9.88.

¹⁾ B. 45. 2967 [1912].

Mit Bromwasserstoff-Eisessig reagiert das Anilid unter Rückbildung des Anthrachinonyl-schwefelbromides. Beim Kochen mit wäßrigem Alkali und Natriumsulfid wird es in Anilin und das Mercaptan gespalten.

α -Anthrachinonyl-[*p*-dimethylamino-phenyl]-sulfid.

Gleiche Teile α -Anthrachinonyl-schwefelbromid und Dimethyl-anilin erhitzt man 3 Stunden auf dem Wasserbade. Das beim Erkalten sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird mit Alkohol verrieben, abgesaugt, getrocknet und aus Xylol umkrystallisiert. Glänzende, rote Nadeln, die bei 285° schmelzen. In Xylol ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzol, schwer in Alkohol und in Benzin.

0.1478 g Sbst.: 0.0950 g BaSO₄.

C₂₂H₁₇O₂NS. Ber. S 8.92. Gef. S 8.83.

Im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Anilin-Produkt wird die Verbindung weder durch Säuren noch durch Alkalien gespalten.

1-Anthrachinonyl-[α -acetessigsäure-äthylester]-sulfid (VI).

Zu dem aus 2.6 g Acetessigester und 0.5 g Natrium in wasserfreiem Äther bereiteten Natriumsalz des Esters gibt man unter Schütteln nach und nach eine warme Lösung von 2 g 1-Anthrachinonyl-schwefelbromid in Chloroform. Unter Rotfärbung tritt Reaktion ein. Man erwärmt noch kurze Zeit, setzt einige Tropfen verdünnte Essigsäure zu und dunstet die nun grünlich gefärbte Chloroform-Lösung ab. Der Rückstand wird mit Alkohol angerieben, scharf abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 163°, in Alkohol, Benzol und in Eisessig mäßig leicht, in Benzin schwer löslich. Aus 6 g des Schwefelbromides erhält man 7 g reines Sulfid.

0.1795 g Sbst.: 0.4292 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.1614g Sbst.: 0.1043 g BaSO₄.

C₂₀H₁₆O₅S. Ber. C 65.19, H 4.38, S 8.71.

Gef. » 65.21, » 4.34, » 8.87.

Die Verbindung löst sich schon in kalter, verdünnter Natronlauge. Sie wird aus dieser Lösung auch nach 24-stündigem Stehen durch Fälln mit Salzsäure wieder unverändert zurückerhalten.

Wird das Sulfid mit Eisessig und konzentrierter Salzsäure gekocht, so geht es in das im Folgenden beschriebene Thiophen Derivat über.

Verbindung C₁₇H₁₀O₂S (VII.)

Wird das 1-Anthrachinonyl- α -acetessigester-sulfid in 20 Teilen Eisessig verteilt, 3 Teile konzentrierte Salzsäure zugefügt und

das Ganze am Rückflußkühler gekocht, dann geht im Verlauf von etwa 3 Stunden alles in Lösung. Nach Zusatz von etwas Wasser und beim Erkalten krystallisiert das Reaktionsprodukt aus. Gelbe, prismatische Krystalle, Schmp. 175°, in Chloroform und Benzol leicht löslich, mittelmäßig in Eisessig und in Alkohol.

0.1255 g Sbst.: 0.3180 g CO₂, 0.0470 g H₂O. — 0.1603 g Sbst.: 0.1343 g BaSO₄.

C₁₇H₁₀O₃S. Ber. C 68.87, H 4.08, S 11.53.

Gef. » 69.10, » 4.18, » 11.51.

Es ist hiernach also nicht nur die Keton-spaltung des Acetessigsäure-Derivates eingetreten, sondern gleichzeitig ist noch innerhalb des Moleküls ein Molekül Wasser abgespalten worden.

Das *peri*-Anthrachino-thiophen-Derivat entsteht auch aus dem Anthrachinonyl-acetessigester-sulfid, wenn man dessen Lösung in konzentrierter Schwefelsäure einen Tag stehen läßt.

Verbindung C₂₂H₁₂O₃S (IX.)

1 Teil Di- α -anthrachinonyl-disulfid wird in der weiter oben beschriebenen Weise mittels Traubenzucker zum Mercaptan reduziert. Zu der unmittelbar erhaltenen violetten, wäßrig-alkoholischen Lösung des Natriumsalzes fügt man noch Wasser, um bereits ausgeschiedenes Natriumsalz wieder in Lösung zu bringen, filtriert von ungelösten Teilen ab und versetzt mit einer warmen, alkoholischen Lösung von 0.8 Teilen *p*-Oxy- ω -chlor-acetophenon. Man erhitzt noch kurze Zeit und bringt das Reaktionsprodukt durch Wasserzusatz zur Abscheidung. Es wird aus Eisessig umkrystallisiert. Goldglänzende Blättchen, die bei 258° schmelzen. Das rote Natriumsalz ist in Wasser schwer löslich.

0.2014 g Sbst.: 0.5495 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.2299 g Sbst.: 0.1522 g BaSO₄.

C₂₂H₁₂O₃S. Ber. C 74.15, H 3.40, S 9.00.

Gef. » 74.41, » 3.40, » 9.13.

Aus dem zunächst entstehenden Reaktionsprodukte (VIII.) ist also unter Wasserabspaltung gleich das Thiophen-Derivat (IX.) entstanden.

Das Zwischenprodukt wurde nicht erhalten.

[α -Anthrachinonyl]-[*p*-nitro-benzyl]-sulfid.

Wie in dem vorigen Beispiel, bereitet man sich aus 1 g des α -Anthrachinonyl-disulfides eine Lösung des Natriummercaptides und versetzt dieselbe mit einer heißen alkoholischen Lösung von 0.7 g *p*-Nitrobenzylchlorid. Das sich sofort abscheidende gelbe Reaktionsprodukt wird abgesaugt, getrocknet und aus Nitrobenzol umkrystalli-

siert, in dem es sich heiß leicht löst. Es scheidet sich in orangefarbenen Blättchen aus, die bei 243° schmelzen. In Alkohol, Eisessig, Benzol und in Xylol schwer löslich.

0.1540 g Sbst.: 0.1001 g BaSO_4 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS}$. Ber. S 8.88. Gef. S 9.12.

Alle Versuche, durch Abspaltung von Wasser den Thiophenring-schluß herbeizuführen, blieben ohne Erfolg. Kocht man mit Eisessig und konz. Salzsäure, erhitzt man im Rohr mit Eisessig-Bromwasserstoff oder läßt man mit konz. Schwefelsäure längere Zeit stehen, so wird stets die nicht veränderte Verbindung zurück erhalten.

[α -Anthrachinonyl]-[*o*-nitro-benzyl]-sulfid.

Wird wie die vorher beschriebene Verbindung mittels *o*-Nitrobenzylchlorid gewonnen. Orangerote Nadelchen, Schmp. 251° , in Nitrobenzol, Xylol und in Eisessig etwas leichter löslich als die *p*-Nitroverbindung.

0.1858 g Sbst.: 0.1240 g BaSO_4 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS}$. Ber. S 8.88. Gef. S 9.16.

Aus der *o*-Nitroverbindung ließ sich ein Thiophenderivat nicht gewinnen.

[1-Anthrachinonyl]-[4-resorcy]-sulfid.

Zur siedenden Lösung von 4 g Resorcin in 5 ccm Eisessig gibt man 1 g α -Anthrachinonyl-schwefelbromid und hält noch etwa 2 Minuten im Kochen. Die Ausscheidung des Reaktionsproduktes beginnt alsbald. Sie wird beim Erkalten vollständig. Zur Reinigung krystallisiert man aus Eisessig um. Man erhält dann grünliche, glänzende Nadeln, die bei 232° schmelzen, nachdem sie bei etwa 130° ihre Farbe gewechselt haben. Sie enthalten 1 Mol. Krystalleisessig, das sie auch im Vakuum bei 90° nicht hergeben. Erst bei ungefähr 130° verlieren sie die Säure.

0.1383 g Sbst.: 0.0804 g BaSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Ber. S 7.78. Gef. S 7.99.

Wird das eisessighaltige Produkt aus Benzol umkrystallisiert, dann erhält man orangefarbene Nadelchen, die ohne vorherige Veränderung bei 232° schmelzen, und die keine Essigsäure mehr enthalten.

0.1139 g Sbst.: 0.0759 g BaSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$. Ber. S 9.21. Gef. S 9.15.

In wäßriger Soda und in verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung mit brauner Farbe. Mit konz. Schwefelsäure gibt sie eine bräunlichviolette Färbung.

1-Anthrachinonyl-phenyl-sulfid.

Zur siedenden Lösung von 1 Tl. α -Anthrachinonyl-schwefelchlorid¹⁾ in 10 Tln. Benzol fügt man 1 Tl. Aluminiumchlorid und kocht so lange am Rückflußkühler, bis die Salzsäure-Entwicklung nachgelassen hat, was ungefähr 2 Stdn. dauert. Das grünlichschwarze, aluminiumhaltige Reaktionsprodukt wird durch Wasser zersetzt und das gelbe Kondensationsprodukt dann aus Eisessig unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Es bildet rötlichgelbe, glänzende Nadeln, die bei 185° schmelzen und auch in den übrigen Eigenschaften mit dem bereits von Gattermann²⁾ aus α -Nitro-anthrachinon und Phenylmercaptan erhaltenen 1-Anthrachinonyl-phenyl-sulfid übereinstimmen.

[1-Anthrachinonyl]-äthyl-sulfoxyd.

Nach den Angaben des einen von uns³⁾ stellt man sich eine alkoholisch-wäßrige Lösung des Natriumsalzes der α -Anthrachinon-sulfensäure dar. Diese wird nach und nach unter Schütteln mit Diäthylsulfat versetzt, bis die anfangs tiefgrüne Lösung heller und schließlich gelbbraun wird. Auf Wasserzusatz fällt das gelbe Reaktionsprodukt aus, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Gelbe Nadeln, die bei 180° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol ziemlich leicht löslich, noch leichter in Eisessig und in Benzol.

0.1238 g Sbst.: 0.1038 g BaSO₄.

C₁₆H₁₂O₃S. Ber. S 11.28. Gef. S 11.51.

Daß es sich um ein Sulfoxyd handelt, geht aus dem Verhalten gegen Bromwasserstoff-Eisessig⁴⁾ hervor. Es entsteht dabei das schon von Gattermann beschriebene Äthyl-[1-anthrachinonyl]-sulfid vom Schmp. 183°.

Ganz anders verläuft die Einwirkung des Diäthylsulfates auf die freie Sulfensäure. Wird diese in absolutem Alkohol verteilt und mit Diäthylsulfat erhitzt, dann tritt alsbald Reaktion ein.

Das rote Reaktionsprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 149° und erweist sich identisch mit dem Äthylester der Sulfensäure⁵⁾.

¹⁾ B. 45, 2968 [1912].

²⁾ loc. cit.

³⁾ Fries, B. 45, 2970 [1912].

⁴⁾ B. 47, 1196 [1914].

⁵⁾ Fries, loc. cit.