

280. Kurt Brass und Ludwig Köhler: Dibenzothianthren-dichinon und Dinaphthothiophen-dichinon. (Umwandlung des Dithiin-Rings in den Thiophen-Ring.)

[Aus d. Chem.-techn. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 12. Juni 1922.)

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ haben wir die Einwirkung von Schwefelnatrium auf 2,3-Dichlor- α -naphthochinon und das dabei entstehende Dibenzothianthren-dichinon kurz beschrieben. Inzwischen ist die Reaktion von uns eingehend studiert, insbesondere sind die quantitativen Verhältnisse und der Mechanismus dieser Umsetzung aufgeklärt worden. Darüber und über die sehr bemerkenswerten Eigenschaften des Dibenzothianthren-dichinons, sowie die seines Umwandlungsproduktes, des Dinaphthothiophen-dichinons, soll im Folgenden berichtet werden²⁾.

Theoretischer Teil.

Erhitzt man 2,3-Dichlor- α -naphthochinon mit einer konz. wäßrigen Lösung von überschüssigem Schwefelnatrium, so geht es mit tiefblaugrüner Farbe vollständig in Lösung. Die Lösung gibt sich als Küpe zu erkennen und scheidet beim Durchschütteln mit Luft unter gleichzeitiger Rotfärbung einen grünen Niederschlag, das Mononatriumsalz einer Dihydroverbindung (I.) des Dibenzothianthren-dichinons ab. Beim Übergießen ihres grünen Mononatriumsalzes mit verd. Säuren wird die blaue Dihydroverbindung selbst in Freiheit gesetzt. Sie ist identisch mit der schon in der vorläufigen Mitteilung beschriebenen blauen Verbindung, die durch unvollständige Oxydation der mit Wasser verdünnten Schwefelnatrium-Schmelze erhalten wurde und in der wir schon damals ein Chinhydron vermuteten.

Ihrer Konstitution nach, die deutlich die Zusammensetzung aus einem chinoiden und einem benzoiden Teil erkennen läßt, sowie ihrer tiefblauen Farbe nach läßt sich diese Verbindung in der Tat als Chinhydron, und zwar als inneres Chinhydron, auffassen, wenn auch nicht alle der vier von W. Schlenk³⁾

¹⁾ K. Brass und L. Köhler, B. 54, 594 [1921].

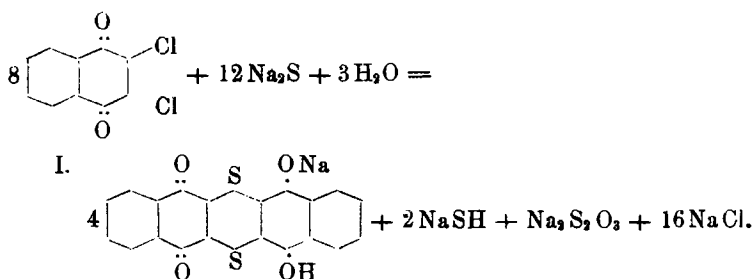
²⁾ Die Untersuchung wurde zum Teil mit Mitteln, die mir die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung stellte, ausgeführt; ihr sei auch an dieser Stelle höflich gedankt. K. Brass.

³⁾ A. 368, 287 [1909].

hervorgehobenen Merkmale für Chinhydrone zutreffen. Das grüne Natriumsalz läßt sich mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd, das innere Chinhydrone leicht mit verd. Salpetersäure zum Dibenzo-thianthren-dichinon oxydieren.

Diese anfangs zur Darstellung von Dibenzo-thianthren-dichinon angewandte Methode wurde bald verlassen, als erkannt wurde, daß sich beim Schütteln des in Wasser suspendierten 2,3-Dichlor-naphthochinons unter Luftabschluß mit einer berechneten Menge Schwefelnatrium ebenfalls das Mononatriumsalz des Chinhydrons bildet. Wendet man z. B. die der Gleichung: $2C_{10}H_4O_2Cl_2 + 2Na_2S = C_{20}H_8O_4S_2 + 4NaCl$ entsprechende Menge Schwefelnatrium an, d. h. auf 1 Mol 2,3-Dichlor-naphthochinon 1 Mol Schwefelnatrium, so sollte rein formal die Bildung von 1 Mol Dibenzo-thianthren-dichinon erfolgen. Dies ist aber nicht der Fall, sondern es bildet sich, wie erwähnt, auch hier das Mononatriumsalz des Chinhydrons. Ein Teil des Schwefelnatriums wirkt also als Reduktionsmittel, und somit konnte 1 Mol Schwefelnatrium zur völligen Umsetzung nicht hinreichen. Tatsächlich fand sich auch im Reaktionsprodukt noch unangegriffenes 2,3-Dichlor- α -naphthochinon.

Unter Berücksichtigung der reduzierenden Wirkung des Schwefelnatriums: $2Na_2S + 2O_2 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2NaOH$ fassen wir die Einwirkung von Schwefelnatrium auf 2,3-Dichlor-naphthochinon in folgende Gleichung:



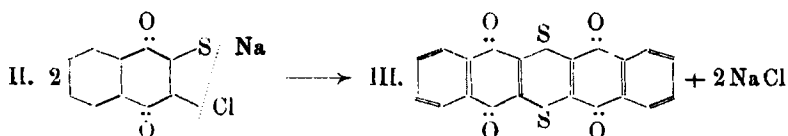
Daraus geht hervor, daß auf 1 Mol 2,3-Dichlor-naphthochinon $1\frac{1}{2}$ Mol Schwefelnatrium zur Anwendung kommen müssen.

In der Folge erwies sich diese Art der Darstellung als die beste. Das in Wasser suspendierte 2,3-Dichlor-naphthochinon wird bei gewöhnlicher Temperatur mit der berechneten Menge Schwefelnatrium ($1\frac{1}{2}$ Mol.) in verschlossenem Gefäß kräftig geschüttelt. Sofort nach Zugabe des Schwefelnatriums wird das Reaktionsgemisch rot. Die Farbe geht aber beim Schütteln alsbald über graublau und blau nach grün über, indem

sich das unlösliche grüne Mononatriumsalz (I.) abscheidet. Dieses wird filtriert und durch Kochen mit verd. Salpetersäure oder Chromsäure das rotviolette Dibenzothianthren-dichinon gewonnen. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Beim Abfiltrieren des Mononatriumsalzes erhält man ein tiefburgunderrot gefärbtes Filtrat, welches an der Luft die Farbe nicht mehr ändert, und in welchem geringe Mengen eines Nebenproduktes, wahrscheinlich des Natriumsalzes eines Mercapto-oxy-naphthochinons, enthalten sind.

Hinsichtlich des Mechanismus der Reaktion kommen wir zu folgenden Schlüssen: Einmal besteht die Möglichkeit, daß aus 2 Mol 2,3-Dichlor-naphthochinon und 2 Mol Schwefelnatrium sich sofort 1 Mol Dibenzothianthren-dichinon bildet, das jedoch unter der Einwirkung von Schwefelnatrium dann zum Mononatriumsalz des Chinhydrons reduziert wird. Die reduzierende Wirkung des Schwefelnatriums kann aber auch früher einsetzen unter Bildung von 2,3-Dichlor-naphthohydrochinon, welches sich mit Schwefelnatrium zur Tetrahydroverbindung des Dibenzothianthren-dichinons, zum Tetraoxy-dibenzothianthren umsetzt. Dieses in alkalischer Lösung begierig Sauerstoff aufnehmende Hydrochinon wirkt auf noch unangegriffenes 2,3-Dichlor-naphthochinon reduzierend, indem es selbst zur Natriumverbindung des Chinhydrons oxydiert wird. Das entstandene 2,3-Dichlor-naphthohydrochinon wird nun wieder mit Schwefelnatrium reagieren usf., bis die ganze Umsetzung über das 2,3-Dichlor-naphthohydrochinon erfolgt ist.

Zwischenprodukte bei dem einen oder bei dem anderen Reaktionsverlauf sind möglicherweise chlorierte Mercaptochinone (II.) bzw. Mercaptohydrochinone, auf deren vorübergehender Anwesenheit die oben erwähnte rote Farbe zurückzuführen wäre, welche sofort nach Zugabe des Schwefelnatriums zu dem in Wasser suspendierten 2,3-Dichlor-naphthochinon auftritt¹⁾. Unter Abspaltung von Chlornatrium müßte alsdann die Vereinigung zweier Moleküle eines solchen Körpers unter Bildung des Dibenzothianthren-dichinons (oder einer seiner Hydroverbindungen) vor sich gehen.

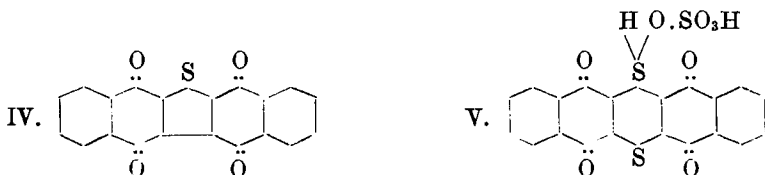


¹⁾ Wahrscheinlich ist auch die beim Erhitzen von 2,3-Dichlor-naphthochinon mit überschüssigem Schwefelnatrium auftretende blaugrüne Lösung auf die Bildung solcher chlorierter Mercaptochinone bzw. -hydrochinone zurückzuführen.

Somit kann über die Konstitution des Dibenzothianthren-dichinons (III.) als eines wahren Thianthrenkörpers kein Zweifel bestehen. Die Molekulargewichts-Bestimmung deutet auf den Wert $C_{20}H_8O_4S_2$, d. h. auf einfache Molekulargröße. Die von Dibenzothianthren-dichinon sich ableitenden Reduktionsprodukte und deren Acylverbindungen sind zugleich ein weiterer Beleg für seine Konstitution, speziell für die Anzahl der in ihm enthaltenen Ketogruppen.

Das Molekül des Dibenzothianthren-dichinons ist, wie sich aus dem Strukturbilde (III.) ergibt, durchaus symmetrisch — nach O. Hinsberg¹⁾ »linear« — gebaut.

Der Dithiin- oder Biophen-Ring im Dibenzothianthren-dichinon ist auffallenderweise wenig beständig, denn bei höherer Temperatur geht Dibenzothianthren-dichinon leicht in Dinaphthothiophen-dichinon (IV.) über.



Diese Umwandlung des Thianthrenkörpers, von welcher später noch die Rede sein wird, tritt sowohl beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt, als auch beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder beim längeren Sieden der Nitro-benzol-Lösung ein. Der herausgespaltene Schwefel krystallisiert z. B. aus der sehr lange gekochten Nitro-benzol-Lösung neben dem Thiophenkörper und unverändertem Thianthrenkörper aus. Das diesem Dichinon zugrunde liegende, bisher noch unbekannte Dibenzothianthren, ein Isomeres des von K. Fries und W. Volk entdeckten Naphthianthrens²⁾ (Di-[naphthalino-1'.2']-2.3,5.4-dithiin) läßt sich nach den üblichen Methoden aus dem Dichinon nicht gewinnen. Die Zinkstaub-Destillation führt wegen der Unbeständigkeit dieses Thianthren-Abkömmlings bei höherer Temperatur nicht zum Ziel. Andererseits ergab eine Reduktion mit Jodwasserstoff und gelbem Phosphor, bei dem das Reaktionsgemisch einige Stunden auf 170° erhitzt wurde, Naphthalin und Schwefelwasserstoff.

Bei der Verfolgung des Verhaltens von Dibenzothianthren-dichinon gegenüber konz. Schwefelsäure ist das von K. Fries und E. Engelberts studierte Verhalten von Thian-

¹⁾ A. 319, 257 [1902].

²⁾ B. 42, 1175 [1909].

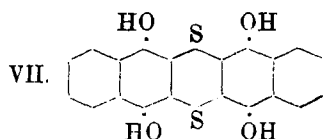
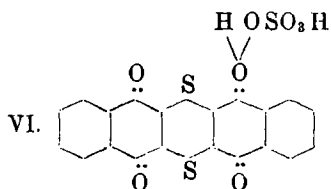
thren und von einigen seiner Abkömmlinge gegen konz. Schwefelsäure¹⁾ vergleichsweise berücksichtigt worden. In kalter konz. Schwefelsäure löst sich Dibenzothianthren-dichinon nur wenig mit roter Farbe, in rauchender Schwefelsäure (15% SO_3) geht es mit grüner Farbe in Lösung²⁾; doch ist mit diesen Vorgängen keine Oxydation verbunden, da es sich aus den schwefelsauren Lösungen beim Eingießen in Wasser wieder unverändert abscheidet. Wir haben es somit hier mit wahren Halochromie-Erscheinungen zu tun, ohne Hinzutreten von Oxydationsvorgängen. Die beobachteten Färbungen der schwefelsauren Lösungen sind auf additionelle Thionium- oder Oxonium-sulfate zurückzuführen.

Vergegenwärtigt man sich das oben gegebene Strukturbild des Dibenzothianthren-dichinons (III.) und die Lagerung der Doppelbindungen darinnen, so erkennt man ohne weiteres, daß die Bildung orthochinoider Thioniumsalze dort nicht eintreten kann, denn mit ihrem Auftreten ist ja, nach K. Fries und E. Engelberts, eine Verschiebung von Doppelbindungen verbunden, welche bei den im Dibenzothianthren-dichinon obwaltenden Strukturverhältnissen nicht eintreten kann. Aber auch die Bildung von additionellen Thioniumsulfaten, wie etwa (V.), scheint nicht einzutreten, denn die Acylderivate des Tetraoxydibenzothianthrens, wie die Diacetyl-, die Tetraacetyl- und die Tetrabenzoylverbindung lösen sich in kalter konz. Schwefelsäure zunächst nicht auf; nach kurzer Zeit tritt allerdings Lösung unter Verseifung und gleichzeitiger Oxydation zum Chinhydron ein. Dagegen löst sich die blaue Dihydroverbindung mit braunroter Farbe in kalter konz. Schwefelsäure und scheidet sich beim Eingießen in Wasser wieder unverändert ab. Demnach muß man den Schluß ziehen, daß die Salzbildung durch die Anwesenheit der Ketogruppen bedingt ist, und man wird nicht fehlgehen, in den farbigen schwefelsauren Lösungen des Dibenzothianthren-dichinons und seiner Dihydroverbindung Oxonium-sulfate (VI.) anzunehmen.

Infolge der benachbarten Ketogruppen bzw. Acylreste sowie Hydroxylgruppen scheinen die Schwefelatome im Dibenzothianthren-dichinon und in den Acylderivaten seiner Di- und Tetrahydroverbindungen ihren basischen Charakter vollkommen eingeübt zu haben.

¹⁾ A. 407, 194, 199 [1915].

²⁾ Über die allmähliche Veränderung dieser Lösung siehe im Versuchsteil.



Durch Reduktion sowohl in saurem wie in alkalischem Medium geht Dibenzothianthren-dichinon zunächst in das einseitig reduzierte, oben bereits erwähnte, blaue Dihydroderivat (I.) über, und weiter in die vollkommen reduzierte, farblose, unbeständige Tetrahydroverbindung (VII.).

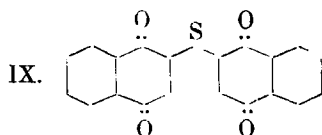
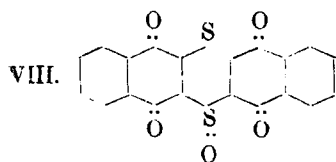
Das gut krystallisierende innere Chinhydron, das α -Naphthochinon- α -naphthohydrochinon-dithiin (I.), von dem eingangs schon die Rede war, zeichnet sich im trocknen Zustand durch bemerkenswerte Beständigkeit aus, während es im feuchten Zustande oder in Lösung durch Luft-Oxydation leicht wieder das chinoides System regeneriert. Seine blaue Farbe bedeutet im Vergleich mit der rotviolettten Farbe des Dibenzothianthren-dichinons eine Farbvertiefung, die im Einklang steht mit dem von R. Scholl gelegentlich seiner Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren aufgestellten Satz¹⁾. Von seinen zwei Hydroxylgruppen ist nur eine zur Salzbildung befähigt — das grüne Mononatriumsalz (I.) wurde schon erwähnt —; dagegen gelingen sehr leicht und glatt die Acetylierung und Benzoylierung bei Gegenwart von Pyridin als Lösungsmittel, indem beide Hydroxylgruppen gleichzeitig acyliert werden. Die erhaltenen Körper krystallisieren gut, lösen sich mit roter Farbe und zwar sowohl die grüne, im Mikroskop rotschimmernde Diacetylverbindung, als auch die rote im Mikroskop grünschimmernde Dibenzoylverbindung.

Durch Reduktion auch des zweiten Chinon-Chromophors im Dibenzothianthren-dichinon entsteht das farblose Di-hydrochinon, das 1.4.1'.4'-Tetraoxy-dibenzothianthren (VII.). Es ist wenig beständig und oxydiert sich sehr leicht zum blauen Chinhydron weiter. So z. B. kann das Umkrystallisieren aus Alkohol nur in Schwefelwasserstoff-Atmosphäre vorgenommen werden; dennoch gelang es, den freien Körper analysenrein darzustellen. Aus seinen gelben alkalischen Lösungen (Küpe) läßt es sich mit schwachen Säuren, z. B. Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff, in Freiheit setzen.

¹⁾ B. 36, 3426 [1903].

Seine Acylverbindungen sind ebenfalls farblos. Ein Diacetylderivat, das 1.4-Dioxy-1'.4'-bis-[acetyl-oxy]-dibenzothianthren, läßt sich leicht durch Reduktion des entsprechenden Chinons mit Zinkstaub und Eisessig erhalten. Es oxydiert sich in Lösung leicht an der Luft zurück zum Bis-[acetyl-oxy]-chinon. In trockenem Zustande ist es ziemlich haltbar. Durch weitere Acetylierung entsteht daraus die Tetraacetylverbindung, 1.4.1'.4'-Tetrakis-[acetyl-oxy]-dibenzothianthren. Die entsprechende Tetrabenzoylverbindung wurde durch Benzoylierung der Hydrosulfitküpe des Dibenzothianthren-dichinons gewonnen. Beide Tetraacylverbindungen zeichnen sich durch gutes Krystallisationsvermögen aus und sind schwer verseifbar. Das Verhalten dieser Acylverbindungen gegenüber konz. Schwefelsäure und der Einfluß der sauren Gruppen auf die Basizität der benachbarten Schwefelatome wurde schon erwähnt.

Ein überaus interessantes Verhalten zeigt Dibenzothianthren-dichinon bei der Oxydation mit Salpetersäure. Während sich vom Thianthren 5 Oxydationsprodukte¹⁾ ableiten, liefert Dibenzothianthren-dichinon nur ein Oxydationsprodukt, das Dibenzothianthren-dichinon-monosulfoxyd (VIII).



Dieses entsteht beim Versetzen des Dibenzothianthren-dichinons mit kalter konz. Salpetersäure. Hierbei geht Dibenzothianthren-dichinon sofort als Sulfoxyd mit gelber Farbe in Lösung. Die bei der Darstellung von Thianthren-monosulfoxyd beobachtete Violettfärbung tritt hier nicht auf. Die gelbe Lösung scheidet beim Versetzen mit Wasser das Sulfoxyd ab.

Beim Verreiben von Dibenzothianthren-dichinon mit einer etwas verdünnteren Salpetersäure wandelt es sich langsam in das gelbrote krystallisierte Sulfoxyd um. Die durch die Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff bedingte Gewichtszunahme erfolgt quantitativ.

Das Sulfoxyd wird von Bromwasserstoff wieder zum Dibenzothianthren-dichinon reduziert und unterscheidet sich dadurch nicht von anderen Sulfoxyden²⁾. Nicht beobachtet wurde je-

¹⁾ K. Fries u. W. Vogt, A. 381, 312 [1911].

²⁾ K. Fries u. W. Vogt, A. 381, 313 [1911]; B. 44, 756 [1911].

doch das intermediäre Auftreten eines Sulfidbromides. Chlorwasserstoff gegenüber verhält es sich aber anders als Thianthren-monosulfoxyd¹⁾: es wird von ihm viel langsamer reduziert. Durch gelindes Erwärmen mit Eisessig und Zinkstaub, ferner mit Eisessig-Jodwasserstoff in der Kälte erfolgt Reduktion zum blauen inneren Chinhydron. Da Dibenzothianthren-dichinon selbst hierbei nicht auftritt, ist der Vorgang dieser Reduktion so aufzufassen, daß zunächst die Ketogruppen des einen Chinon-Chromophors unter Bildung der entsprechenden Sulfoxyd-dihydroverbindung reduziert werden, die erst dann den an Schwefel gebundenen Sauerstoff abgibt, und in die Dihydroverbindung des Dibenzothianthren-dichinons übergeht.

Die bei einem Farbenvergleich von Dibenzothianthren-dichinon und seinem Sulfoxyd auffallende Farbaufhellung von rotviolett nach gelbrot ist vielleicht auf die infolge Aufnahme von Sauerstoff an den zweiwertigen Schwefel eintretende Vierwertigkeit des Schwefels zurückzuführen. Etwas Ähnliches haben K. Brand und O. Stallmann²⁾ beobachtet, als sie feststellten, daß die Methylmercaptogruppe beim Übergang des zwei- in den vierwertigen Schwefel ihren farbvertiefenden Charakter verliert.

Dibenzothianthren-dichinon-sulfoxyd zeigt große Neigung, den Sauerstoff tragenden Schwefel abzuspalten. Schon beim trocknen Erhitzen zersetzt es sich unter Freiwerden von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff. Noch leichter erfolgt die Schwefel-Abspaltung beim Erhitzen in Lösungsmitteln. So bemerkt man beim Sieden mit Eisessig oder Erwärmen mit Nitrobenzol Geruch nach Schwefelwasserstoff. Es gelingt daher auch nicht, das Sulfoxyd umzukristallisieren. Wohl scheidet die Eisessig-Lösung des Sulfoxyds einen gut krystallisierten, gelben Körper aus, der jedoch durchaus verschieden vom Sulfoxyd ist und bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig ein charakteristisches grünes Chinhydron liefert. Klarheit über die Art des erhaltenen Körpers, der nach obigen Methoden nicht in reiner Form gewonnen werden konnte, brachte erst das Verhalten des Sulfoxyds gegen warme konz. Salpetersäure. In kalter konz. Salpetersäure löst sich das Sulfoxyd unverändert mit gelber Farbe. Dieselbe Lösung erhält man, wie schon erwähnt, beim Übergießen von Dibenzothianthren-dichinon mit konz. Salpetersäure. Bei gelindem Erwärmen dieser Lösungen tritt je-

¹⁾ K. Fries u. W. Vogt, A. 381, 315 [1911].

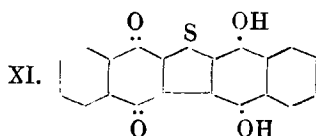
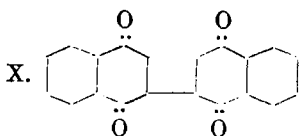
²⁾ B. 54, 1578 [1921].

doch unter lebhafter Stickoxyd-Entwicklung Reaktion ein. Versetzt man mit Wasser, so scheidet sich der in Frage stehende gelbe Körper ab, während sich im Filtrat genau die Hälfte des im Sulfoxyd enthaltenen Schwefels als Schwefelsäure vorfindet. Somit ist aus 1 Mol Sulfoxyd 1 Atom Schwefel abgespalten worden.

Die dadurch entstandene neue Verbindung enthält daher nur 1 Atom Schwefel; die freigewordenen Valenzen sättigen sich gegenseitig zu einer neuen C-C-Bindung zwischen beiden Naphthochinon-Kernen ab. Man kennt Fälle, wo ähnliches eintritt. Es geht z. B. Tetraphenyl-äthylensulfid beim Erhitzen sehr leicht unter Schwefel-Abspaltung in Tetraphenyl-äthylen über¹⁾, wobei die zwei freien Kohlenstoff-Valenzen sich zu einer neuen Bindung vereinigen. Die neue Substanz ist also ein Thiophen-Abkömmling und zwar als Dinaphthothiophen-dichinon (IV.) aufzufassen.

Wären andererseits die durch die Schwefel-Abspaltung freigerwerdenden Valenzen mit Wasserstoff abgesättigt worden, unter Bildung eines Di- α -naphthochinonyl- β, β' -sulfids (IX.), so hätte die Analyse Gewißheit darüber bringen müssen. Denn dieses Sulfid $C_{20}H_{10}O_4S$ (IX.) enthält 2.90% H, während dem Thiophenkörper $C_{20}H_8O_4S$ (IV.) 2.34% H entsprechen. Bei zwei Analysen wurde der Wasserstoff-Gehalt zu 2.45% und 2.44% ermittelt.

Der Schlußstein im Konstitutionsbeweis des Dinaphthothiophen-dichinons wäre seine Synthese aus Di- α -naphthochinonyl²⁾ (X.), in welchem sich ohne Zweifel die beiden, in



β -Stellung schon verknüpften Naphthochinon-Kerne durch eine Schwefelbrücke noch weiter verbinden lassen, doch ist diese Synthese bisher nicht geglückt und bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Dinaphthothiophen-dichinon (IV.) ist eine in gelben Nadeln wohl krystallisierende, sehr beständige, sublimierbare Substanz von scharfem Schmelzpunkt. Sie läßt sich verküpen und zeigt bessere Löslichkeit als Dibenzothianthren-dichinon. Sie löst sich

¹⁾ H. Staudinger, C. 1921, III, 217, 225

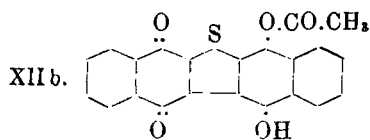
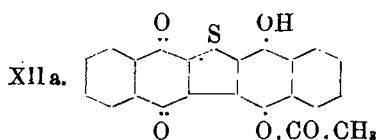
²⁾ O. N. Witt u. J. Dedichen, B. 30, 2655 [1897].

in kalter konz. Schwefelsäure unverändert mit gelber Farbe und zeigt dieselben Reduktionsstufen wie Dibenzothianthren-dichinon. Durch gelinde Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig läßt sich eine dem blauen Chinhydron des Dibenzothianthren-dichinons entsprechende grüne Dihydroverbindung (XI.) gewinnen.

Dieser sprunghafte Wechsel der Farbe, der ein Durchlaufen des gesamten Spektrums und, verglichen mit dem blauen Chinhydron des Dibenzothianthren-dichinons, eine weitere Farbvertiefung bedeutet, bestätigt abermals den schon früher herangezogenen Satz von R. Scholl, ist jedoch überaus auffallend. Ja, der Sprung selbst von gelb nach grün ist ein viel größerer als der vom rotvioletten Dibenzothianthren-dichinon zu seinem blauen Chinhydron. Es hat fast den Anschein, daß in diesen beiden Reihen der Chinhydronen der Dithiin-Ring schwächere chromophore Eigenschaften zur Geltung bringt als der Thiophen-Ring. Damit steht aber wieder die Farbauhellung nicht im Einklang, die beim Übergang des rotvioletten Dibenzothianthren-dichinons in das gelbe Dinaphthothiophen-dichinon auftritt. Vielleicht ist der Hauptgrund der tiefen Farbe des Dibenzothianthren-dichinons in dem ungesättigten Zustande eines seiner Schwefelatome zu suchen; denn, wird dieser beseitigt, so verschwindet auch die tiefe Farbe, wie das rotgelbe Sulfoxyd beweist.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß, wie Versuche ergeben haben, das oben erwähnte grüngelbe Di- α -naphthochinonyl (X.) sich ebenfalls durch gelinde Reduktionsmittel einseitig reduzieren läßt und dabei ein tief violett gefärbtes, inneres Chinhydron liefert. Die noch tiefere grüne Farbe des Chinhydrons des Dinaphthothiophen-dichinons ist sehr gut mit dem durch Eintritt des Schwefelatomes bewirkten Ringschluß zu erklären.

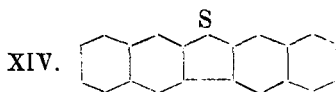
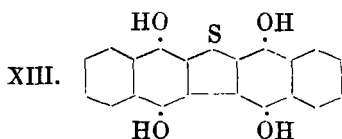
Das grüne Chinhydron gibt ein rotes unlösliches Alkalisalz, das wahrscheinlich ebenfalls der Monoreihe angehört. Im Gegensatz zum blauen, symmetrisch gebauten Chinhydron des Dibenzothianthren-dichinons liefert jedoch diese Dihydroverbindung ein Monoacetylderivat, wodurch die Ungleichwertigkeit seiner beiden Hydroxylgruppen hinsichtlich ihrer Nachbarschaft zum Schwefel zum Ausdruck kommt. Welches der beiden Isomeren (XIIa. und XIIb.) in der blauen, wohl kristallisierenden



Monoacetylverbindung vorliegt, war nicht feststellbar. Ein Vergleich der Farbe der Monoacetylverbindung mit der der grünen Muttersubstanz zeigt die farbaufhellende Wirkung, die mit der Acylierung von Hydroxylgruppen Hand in Hand geht. Das Gleiche gilt für die rote Diacetylverbindung, die durch stärkere Acetylierung erhalten wird.

Die intensiven Färbungen beider Acetylverbindungen bekräftigen das Vorhandensein der Ketogruppen. Die intensiv rote Eisessig-Lösung der Diacetylverbindung läßt sich mit Zinkstaub leicht zur farblosen Lösung der Dihydroverbindung reduzieren, die jedoch durch Oxydation an der Luft bald wieder rot wird.

Aus der gelben Schwefelnatrium-Küpe des Dibenzothianthren-dichinons läßt sich mit Schwefelwasserstoff das gelbgrüne Hydrochinon (XIII.) kristallisiert ausfällen. Auch durch Reduktion



der Eisessig-Lösung des Dinaphthothiophen-dichinons mit Zinkstaub oder Jodwasserstoff erhält man es in Nadeln von der gleichen bemerkenswerten Farbe, durch die es sich von dem farblosen Hydrochinon des Dibenzothianthren-dichinons wesentlich unterscheidet. Seine gelbe alkalische Lösung ist an der Luft sehr unbeständig und scheidet schnell das rote Alkalisalz des inneren Chinhydrons ab.

Von seinen Acylverbindungen wurden die Tetraacetylverbindung und die Tetrabenzoylverbindung dargestellt; sie sind im Gegensatz zu den farblosen Tetraacetylverbindungen der vorigen Reihe schwach gelb gefärbt. Wir finden auch hier wieder eine Stütze für die oben geäußerte Anschauung, daß der Dithiin-Ring ein schwächeres Chromophor ist als der Thiophen-Ring.

Das dem Dinaphthothiophen-dichinon und seinen Abkömmlingen als Muttersubstanz entsprechende, bisher noch unbekannte Di- β , β' -naphthothiophen (XIV.) ist ein Isomeres der beiden Dinaphthothiophene von R. Henriques¹⁾ und Lanfry²⁾.

¹⁾ B. 27, 2993 [1894].

²⁾ C. r. 152, 1254 [1911].

Beschreibung der Versuche.

2.3-Dichlor- α -naphthochinon.

Seine Darstellung geschieht nach einer Methode, die A. Bertheim¹⁾ ausgearbeitet hat, indem man α -Naphthochinon in Gegenwart von Jod in Eisessig-Lösung chloriert. Hierbei hat sich als vorteilhaft erwiesen, das α -Naphthochinon in Eisessig zu lösen und nach dem Eintragen des Jods in die heiße Lösung sofort mit dem Einleiten eines kräftigen Chlorstroms zu beginnen.

Die zurückbleibenden jodhaltigen Eisessig-Mutterlaugen lassen sich zu weiteren Chlorierungen verwenden, bei welchen dann ein viel geringerer Jodzusatz ausreicht. So wurden z. B. 10 g 96-proz α -Naphthochinon²⁾ in 90 ccm Eisessig unter Zusatz von 4 g Jod durch $1\frac{1}{2}$ -ständiges Einleiten von Chlor chloriert und die auskrystallisierten 10 g 2.3-Dichlor- α -naphthochinon abgesaugt. In dieser Mutterlauge konnten nun abermals 10 g α -Naphthochinon unter Zusatz von nur $\frac{1}{2}$ g Jod, sonst in derselben Weise, chloriert werden und ergaben 12 g 2.3-Dichlor- α -naphthochinon. Schließlich diente die Mutterlauge dieser zweiten Darstellung einer dritten Chlorierung mit denselben günstigen Ergebnissen.

Das erhaltene krystallisierte 2.3-Dichlor- α -naphthochinon zeichnet sich durch große Reinheit aus. Es ist hellgelb, schmilzt bei 189–190° und wurde ohne weitere Reinigung zu allen Umsetzungen verwandt. Bedenkt man weiter, daß es durchschnittlich in einer Ausbeute von 80 % d. Th. (Bertheim gibt sogar 90 % an) erhalten wird, so will es scheinen, als ob die Bertheimsche Methode der Darstellung von 2.3-Dichlor- α -naphthochinon sowohl der kürzlich noch von F. Ullmann und M. Ettisch³⁾ verbesserten Methode von O. Weichhardt⁴⁾, die vom α -Naphthol ausgeht und das reine 2.3-Dichlor- α -naphthochinon in einer Ausbeute von nur 47 % d. Th. liefert, als auch dem von der α -Naphthol-4-sulfonsäure ausgehenden Verfahren von K. Fries und F. Kerkow⁵⁾ vorzuziehen sei.

Dibenzothianthren-dichinon

(Di-[α -naphthochinono]-dithiin) (III).

5 g feingepulvertes 2.3-Dichlor- α -naphthochinon (1 Mol) werden in einer $\frac{1}{4}$ -l-Stöpselflasche mit ca. 100 ccm Wasser durch kräftiges Schütteln gut aufgeschlämmt. In diese Suspension trägt man 8 g kryst. Schwefelnatrium ($1\frac{1}{2}$ Mol) ein und schüttelt die gut verschlossene Flasche während 20 Min. kräftig. Sofort nach Zugabe des Schwefelnatriums tritt Rotfärbung auf, die schon nach 1 Min. in tiefbraunrot übergeht. Bald verschwindet jedoch auch diese Farbe, weil sich die ganze Wandung der Flasche mit einem

¹⁾ B. 34, 1554 [1901].

²⁾ Das Produkt stammt von der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Auch an dieser Stelle danken wir freundlich für seine Überlassung.

³⁾ B. 54, 259 [1921].

⁴⁾ Dissertat., Freiburg 1888.

⁵⁾ A. 427, 286 [1922].

breiigen, schwarzbläulichen Niederschlag überzieht und undurchsichtig wird, was nach etwa 5 Min. eintritt. Das Schwefelnatrium ist inzwischen ganz in Lösung gegangen. Bei weiterem Schütteln geht die Farbe des Gemisches mehr und mehr in blaugrün über, indem die Bildung des grünen Mononatriumsalzes des Chinhydrons (I.) sich vollendet. Danach läßt man noch ungefähr 10 Min. stehen und entleert dann den Inhalt der Flasche in eine Porzellanschale. Die Flasche kann mit beliebigen Wassermengen nachgespült werden. Unter fortwährendem Rühren wird zum Sieden erhitzt, wodurch das grüne Produkt leichter filtrierbar und etwa gebildetes Hydrochinon an der Luft oxydiert wird. Man saugt ab und wäscht mit Wasser, bis das anfangs tief burgunderrote Filtrat farblos durchläuft. Man trägt nun das grüne Produkt in verd. Salpetersäure oder Chromsäure ein, wodurch das freie, blaue Chinhydron entsteht, dessen Oxydation zum roten Dibenzothianthren-dichinon sich beim weiteren Sieden vollzieht. Man filtriert, wäscht mit Wasser, preßt auf Ton und trocknet bei 100°. Ausbeute 4.1 g (theoretisch).

In ähnlicher Weise läßt sich Dibenzothianthren-dichinon gewinnen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkalische Suspension von 2.3-Dichlor- α -naphthochinon. Man benutze die erwähnte Stöpselflasche und verwende auf 5 g des feingepulverten 2.3-Dichlor- α -naphthochinons 100 ccm Wasser und 50 ccm Natronlauge (8-proz.). Das Einleiten von Schwefelwasserstoff wird von Zeit zu Zeit unterbrochen und die Flasche kräftig geschüttelt. Die Farbenerscheinungen sind ähnliche wie bei der vorigen Darstellung, doch geht hier die Reduktion bis zum Hydrochinon (VII.), das nach und nach als gelblichweißer Brei aus der vorher blaugrünen Suspension entsteht. Durch wenig Natronlauge bringt man es in Lösung und fällt es durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wieder aus. Dann wird abfiltriert, gewaschen und mit verd. Salpetersäure oder Chromsäure zum roten Chinon oxydiert. Aus dem Filtrat aber, das noch Küpen-Eigenschaft zeigt, wird durch Ausblasen mit Luft noch eine geringe weitere Menge des grünen Natriumsalzes des Chinhydrons zur Abscheidung gebracht, das wie früher weiter behandelt wird.

Weiterhin kann man Dibenzothianthren-dichinon gewinnen, wenn man 2.3-Dichlor- α -naphthochinon mit überschüssigem Schwefelnatrium erhitzt, wie dies schon in der vorläufigen Mitteilung geschildert ist.

Zur Reinigung krystallisiert man zweckmäßig aus Nitro-benzol um (50 ccm auf 1 g Rohprodukt), wobei für möglichst schnelles Filtrieren der heißen Lösung zu sorgen ist. Es scheiden sich dunkelrotbraune Nadeln von Dibenzothianthren-dichinon ab, die im Mikroskop rotviolett erscheinen. Nach einigen Stunden saugt man ab und kocht zwecks Entfernung des Nitro-benzols mit Benzol aus.

0.1361 g Sbst.: 0.3186 g CO_2 , 0.0265 g H_2O . — 0.1290 g Sbst.: 0.1578 g BaSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2$. Ber. C 63.81, H 2.14, S 17.04.

Gef. » 63.86, » 2.18, » 16.80.

Zur Molekulargewichts-Bestimmung erwies sich die Siedemethode mit mehrfach destilliertem Nitro-benzol ($K = 50.1$)¹⁾ als Lösungsmittel geeignet:

0.1564 g Sbst., 23.9 g Nitro-benzol: $E = 0.09$; $M = 364$. — 0.327 g Sbst., 23.9 g Nitro-benzol: $E = 0.18$; $M = 381$. — 0.494 g Sbst., 23.9 g Nitro-benzol: $E = 0.28$; $M = 368$.

$\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2$. Ber. $M = 376.3$. Gef. (Mittelwert) $M = 371$.

Die reine Substanz schmilzt bei 302° unt. Zers., die sich bereits um 280° durch Dunkelbraunfärbung bemerkbar macht. Unter den Zersetzungsprodukten findet man das durch Abspaltung von Schwefel entstandene Dinaphthothiophen-dichinon (IV.). Dibenzothianthren-dichinon ist in Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Chloroform, Methylalkohol, Essigester, Äthylalkohol, Benzol, Toluol und Ligroin praktisch unlöslich; auch Xylol löst nur sehr wenig, besser dagegen Tetrachlor-äthan. In siedendem Pyridin ist die Löslichkeit etwa 0.1 g in 50 ccm. In Nitro-benzol ist es in der Siedehitze leicht löslich, ebenso in Anilin und Chinolin. Die Lösungen sind tief orange gefärbt; Thermochromie wurde niemals beobachtet. Siedet man die Nitro-benzol-Lösung des Dibenzothianthren-dichinons lange Zeit und läßt dann erkalten, so scheiden sich nach längerem Stehen neben unverändertem, rotem Dibenzothianthren-dichinon wenige gelbe Nadeln (Schwefel) und fast farblose Platten aus. Diese letzteren schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Tetrachlor-äthan bei 278° und erweisen sich identisch mit Dinaphthothiophen-dichinon (IV.).

In kalter konz. Schwefelsäure löst sich Dibenzothianthren-dichinon nur wenig mit roter Farbe. Beim Erwärmen auf 150 — 170° entweicht schweflige Säure, und die Lösung wird tiefrot. Beim Eingießen in Wasser fällt ein brauner, amorpher Körper aus, der in Eisessig teilweise löslich und als Dinaphthothiophen-dichinon (IV.) erkannt ist. In rauchender Schwefelsäure (15% SO_3) löst sich Dibenzothianthren-dichinon schon in der Kälte mit grüner Farbe, die aber bald in tieforange übergeht. Beim Eingießen in Wasser scheidet diese Lösung einen violetten Körper ab, der aber nur zum Teil unverändertes Dibenzothianthren-dichinon enthält.

Dibenzothianthren-dichinon wird von verd. Salpetersäure auch beim Kochen nicht verändert. Konz. Salpetersäure löst es schon kalt mit goldgelber Farbe unter Bildung des Sulfoxyds (VIII.),

¹⁾ P. Bachmann und K. Dziewonski, B. 36, 971 [1903].

welches beim Versetzen mit Wasser ausfällt. Beim Kochen mit konz. Salpetersäure verliert Dibenzothianthren-dichinon die Hälfte des gesamten Schwefels als Schwefelsäure und geht dabei in Dinaphthothiophen-dichinon (IV.) über.

Salzsäure läßt Dibenzothianthren-dichinon unverändert. Ebenso wenig reagiert es mit Natronlauge oder, wie andere Chinone, mit Bisulfit. In alkalischer Suspension mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, geht es unter vollkommener Zersetzung mit gelber Farbe in Lösung. Es reagiert nicht mit Brom, weder in Benzol-, noch Eisessig-Lösung.

Dibenzothianthren-dichinon läßt sich mit Schwefelnatrium oder alkalischem Hydrosulfit zur goldgelben Lösung des Natriumsalzes des entsprechenden Hydrochinons (VII.) verküpen. Aus dieser Küpe färbt sich ungebeizte Baumwolle nur schwach an. Wo die Küpe mit dem Luft-Sauerstoff in Berührung kommt, bildet sich sofort der grüne Niederschlag des Natriumsalzes des inneren Chinhydrons (I.).

Zinkstaub oder Eisenfeile in Eisessig, ebenso wie Zinn und Salzsäure bei Zusatz von Eisessig reduzieren beim Erwärmen bis zum blauen Chinhydron und teilweise zum farblosen Hydrochinon. Beim Erwärmen mit Eisessig und Jodwasserstoff geht die Reduktion völlig bis zum Hydrochinon. In alkoholisch-wäßriger Suspension entsteht aus Dibenzothianthren-dichinon beim Erhitzen mit Zinkstaub im indifferenten Gasstrom ebenfalls das Hydrochinon. Die orangerote Pyridin-Lösung wird beim Einleiten von schwefliger Säure oder beim Erwärmen mit Natriumbisulfit blau, indem auch hier die Reduktion eintritt. Durch acetylierende Reduktion mit Essigsäure-anhydrid und Zinkstaub oder Eisenfeile entsteht die Tetraacetylverbindung des Hydrochinons. Reduzierend wirken gleichfalls alkoholische Alkalien. Die Reduktion geht auch hier zum blauen Chinhydron bzw. zu dessen grünem Alkalisalz, gleichzeitig aber tritt Zersetzung ein, die sich z. B. bei Anwendung methylalkoholischen Kalis durch eine tief rubinrote Farbe der Lösung zu erkennen gibt, in der das grüne Kaliumsalz suspendiert ist.

α -Naphthochinon- α -naphthohydrochinon-dithiin (I.).

Seine Darstellung ergibt sich aus der Gewinnung des Dibenzothianthren-dichinons aus 2,3-Dichlor- α -naphthochinon und Schwefelnatrium. Das dabei erhaltene grüne Natriumsalz des Chinhydrons wird mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure verrieben,

wobei es in das blau gefärbte, freie Chinhydron übergeht. Dieses wird einmal aufgekocht, abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Ebenso läßt sich das Chinhydron aus dem amorphen Hydrochinon (S. 2555) gewinnen, indem man dieses durch Verreiben mit Natronlauge an der Luft in das grüne Natriumsalz des Chinhydrons überführt. Die Oxydation geht besonders beim Erwärmen schnell vor sich. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. säuert man an und filtriert das blaue Produkt ab.

Das Chinhydron läßt sich am besten aus Nitro-benzol umkrystallisieren. Daraus scheidet es sich beim Erkalten in tiefblauen Nadeln ab, die jedoch meist in Folge Luft-Oxydation mit rotem Dibenzothianthren-dichinon verunreinigt sind, falls man nicht im indifferenten Gasstrom arbeitet. Will man es analysenrein erhalten, so läßt sich das Umkrystallisieren dadurch umgehen, daß man das blaue Rohprodukt durch Verküpen mit Hydrosulfit reinigt. Man bläst die filtrierte goldgelbe Küpe mit Luft aus, filtriert das abgeschiedene Natriumsalz des Chinhydrons ab, wäscht mit Wasser, zerlegt es mit Säure und behandelt wie oben weiter.

0.1940 g Sbst.: 0.4499 g CO_2 , 0.0448 g H_2O .
 $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$. Ber. C 63.47, H 2.66.
 Gef. » 63.27, » 2.58.

Die Substanz oxydiert sich beim Erhitzen im Schmelzröhrchen zum Dichinon und schmilzt dann wie dieses bei 302° . Sie zeigt ähnliche Schwerlöslichkeit wie Dibenzothianthren-dichinon. In niedrig siedenden Lösungsmitteln ist sie unlöslich. Nitro-benzol und Pyridin aber lösen mit überaus intensiv tiefblauer Farbe. Die Lösungen oxydieren sich leicht an der Luft. Das Chinhydron läßt sich leicht mit kochender verd. Salpetersäure oder verd. Chromsäure zum entsprechenden Chinon oxydieren. Es oxydiert sich auch im feuchten Zustande an der Luft allmählich unter Rotfärbung zum Dichinon. In kalter konz. Schwefelsäure löst es sich mit schmutziger, braunroter Farbe und scheidet sich beim Eingießen in Wasser unverändert aus dieser Lösung wieder ab.

Verreibt man das blaue Chinhydron mit verd. Natronlauge, so wird es grün, indem sich sein Mononatriumsalz bildet. Zwecks analytischer Festlegung seines Natriumgehaltes stellt man es am zweckmäßigsten unmittelbar aus krystallisiertem 2.3-Dichlor- α -naphthochinon und reinem Schwefelnatrium wie oben geschildert her (s. S. 2555). Man entleert aber den Inhalt der Schüttelflasche in einen Kolben und erhitzt darin unter Einleiten von Stickstoff zum Sieden. Das grüne Rohprodukt wird hierauf im indifferenten Gasstrom (Leuchtgas oder Stickstoff) scharf abgesaugt und mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos geworden ist. Schließlich trocknet man im evakuierten Exsiccator.

0.2078 g Sbst.: 0.0273 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_5\text{O}_4\text{S}_2\text{Na}$. Ber. Na 5.75. Gef. Na 5.36.

Zu dem gleichen Ergebnis führten zwei titrimetrische Bestimmungen.

α -Naphthochinon-*O*, *O'*-diacetyl- α -naphthohydrochinon-dithiin.

Zur Acetylierung kam die blaue Muttersubstanz als Rohprodukt zur Verwendung. In ein Reagensglas mit 4 ccm Pyridin werden im Kohlensäure-Strom 0.1 g Dihydroverbindung (I.) eingetragen, zwecks Lösung zum Sieden erhitzt und darauf wieder gekühlt. Unter weiterer Kühlung mit Wasser läßt man 2.5 ccm Acetylchlorid hinzutropfen. Die Reaktion geht fast augenblicklich vor sich. In wenigen Minuten ist alles in Lösung gegangen. Die Zufuhr der Kohlensäure darf jetzt unterbrochen werden. Die Acetylverbindung scheidet sich in grünen, spießigen Krystallen ab. Man versetzt das Reaktionsgemisch mit Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisiert 2-mal aus Eisessig um. Etwaige geringfügige Beimengungen von Tetraacetylverbindung (im Mikroskop erkennbar an farblosen, haarförmigen Nadeln) beseitigt man durch fraktioniertes Krystallisieren aus Eisessig oder Benzol. Zu diesem Zwecke filtriert man die aus dem Filtrat sich ausscheidende Diacetylverbindung gleich nach dem Erkalten ab, da sich die Tetraacetylverbindung etwas später abscheidet.

0.1138 g Sbst.: 0.2602 g CO_2 , 0.0317 g H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2$. Ber. C 62.32, H 3.05.

Gef. » 62.38, » 3.12.

Eisessig, Benzol, Pyridin oder Xylol lösen in der Kälte nur wenig mit roter Farbe. Aus Eisessig krystallisiert der Körper in dunkel-olivgrünen, gebüschelten Spindeln, die im durchfallenden Licht des Mikroskops gelbgrün erscheinen und roten Reflex aufweisen. Ähnliche Eigenschaften zeigen auch die aus Benzol und Xylol erhältlichen Krystalle. Der Schmelzpunkt liegt unscharf zwischen 265–268°. In kalter konz. Schwefelsäure ist der Körper mit schmutzig rotbrauner Farbe, entsprechend der Lösungsfarbe der Muttersubstanz, löslich. Beim Eingießen in Wasser scheidet diese Lösung das blaue Chinhydron ab. Ebenso tritt beim Erwärmen mit Phosphorsäure oder mit alkoholischem Kali Verseifung ein. In kalter konz. Salpetersäure geht die Verbindung nicht unverändert mit gelber Farbe in Lösung.

Dibenzoylverbindung.

Die Benzoylierung des blauen Chinhydrons erfolgt mittels Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin als Lösungsmittel, oder nach Schotten-Baumann, indem man das blaue Rohprodukt in 50-proz. Kalilauge suspendiert und mit Benzoylchlorid schüttelt. In Benzol, Eisessig und Pyridin mit roter Farbe löslich, krystallisiert die Benzoylverbindung daraus in roten, im Mikroskop aber grünen, rot schimmernden Stäbchen oder Blättchen. Schmp. (unscharf) 290°. Sie wird leicht durch alkoholisches Kali gespalten unter Bildung des Kaliumsalzes des Chinhydrons.

1.4.1'.4'-Tetraoxy-dibenzothianthren
(Bis-[α -naphthohydrochinon]-dithiin) (VII.).

Die Darstellung von amorphen Hydrochinon ist auf S. 2555 geschildert. Zur Gewinnung größerer Mengen vom krystallisierten Hydrochinon ist jedoch die folgende Methode vorzuziehen: Ausgefälltes Hydrochinon wird durch wenig Natronlauge in der Flasche selbst in Lösung gebracht und überschüssiges Alkali durch Einleiten von Kohlendioxyd abgestumpft, wobei die anfangs grüne Farbe in gelbbraun übergeht. Noch bevor sich ein bleibender Niederschlag ausscheidet, wird, womöglich unter Luft-Abschluß schnell filtriert und das Filtrat wieder in die inzwischen gereinigte Stöpselflasche eingefüllt. Durch Umschütteln lassen sich durch Oxydation entstandene geringe Mengen des grünen Natriumsalzes des Chinhydrons leicht entfernen, da die Lösung noch hinreichend Schwefelnatrium enthält. Man leitet nun einen kräftigen Strom von Kohlendioxyd bis zur Sättigung ein, wodurch das Hydrochinon in Freiheit gesetzt wird und sich in guter Ausbeute in farblosen Nadeln abscheidet. Durch Schütteln wird die Abscheidung sehr beschleunigt; sie erfolgt jedoch nicht quantitativ. Im Kohlensäure-Strom wird schnell abgesaugt, mit kohlensäurehaltigem Wasser gewaschen und der oberflächlich etwas blau angefärbte, auf der Unterseite jedoch farblose Krystallkuchen sofort in den Exsiccator gebracht, der schnell evakuiert wird.

Das zur Analyse benutzte Produkt wurde dem inneren, farblosen Teil des Krystallkuchens entnommen.

0.1531 g Sbst.: 0.3544 g CO₂, 0.0416 g H₂O.

C₂₀H₁₂O₄S₂. Ber. C 63.13, H 3.18.

Gef. » 63.15, » 3.04.

Ein farbloser Methyläther wird leicht erhalten, wenn man die Hydrosulfit-Küpe des Dichinons eine Zeit lang unter Erwärmen mit Dimethylsulfat schüttelt und stehen läßt. Er unterscheidet sich durch gute Löslichkeit von allen übrigen hier geschilderten Derivaten. Aus heißem Eisessig scheidet er sich auf Wasserzusatz in Form haarförmiger Krystallnadeln ab.

Das Hydrochinon ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Eisessig, schwer löslich in Benzol und Xylol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Die anfangs farblosen Lösungen werden an der Luft schnell blau, besonders die alkoholische Lösung, die begierig Sauerstoff aufnimmt, sofort blau wird und das Chinhydron in blauen Nadeln abscheidet. Es löst sich in Natronlauge mit goldgelber Farbe. Die Lösung scheidet jedoch alsbald das grüne Natriumsalz des Chinhydrons aus. An der Luft ist das Hydrochinon besonders in feuchtem Zustande sehr unbeständig und geht schnell in das blaue Chinhydron über.

1.4-Diacetylverbindung.

Das grüne α -Naphthochinon-*O*, *O'*-diacetyl- α -naphthohydrochinon-dithiin (S. 2559) wird in siedendem Eisessig gelöst, die rote Lösung bis zur rasch eintretenden Entfärbung mit Zinkstaub versetzt und die farblose Lösung sofort filtriert. Im Filtrat scheidet sich das Diacetyl-hydrochinon beim Erkalten in farblosen, haarförmigen Nadeln aus. In Alkohol schwer löslich, leichter in Pyridin. Die farblose Pyridin-Lösung wird in wenigen Sekunden durch Oxydation an der Luft rot (Lösungsfarbe des α -Naphthochinon-*O*, *O'*-diacetyl- α -naphthohydrochinon-dithiins). Auch die Eisessig-Lösung oxydiert sich schnell, indem sie sich rot färbt. Ebenso geht die Oxydation beim Kochen mit verd. Alkali und Wasserstoffsuperoxyd vor sich. Die Substanz schmilzt unter vorheriger Zersetzung um 262° .

Das Diacetyl-hydrochinon löst sich in kalter konz. Schwefelsäure zunächst nicht, doch tritt nach einiger Zeit unter gleichzeitiger Oxydation und Verseifung Lösung mit brauner Farbe ein. In Wasser gegossen, scheidet sich daraus das blaue Chinhydron ab.

1.4.1'.4'-Tetraacetylverbindung.

Sie wird leicht erhalten durch Kochen des Hydrochinons, des blauen Chinhydrons oder auch des Chinons mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Zinkstaub oder Eisenpulver und scheidet sich als dicker, weißer Brei nadelförmiger Krystalle aus. Aus Nitro-benzol umkrystallisiert, farblose, oft spiralförmig gewundene Nadeln, die unscharf zwischen $300-340^{\circ}$ schmelzen.

0.1716 g Sbst.: 0.3861 g CO_2 , 0.0580 g H_2O . — 0.0961 g Sbst.: 0.0811 g BaSO_4 .

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_2$. Ber. C 61.29, H 3.68, S 11.7.

Gef. » 61.38, » 3.78, » 11.59.

Sie ist wenig löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Essigester, Amylalkohol, Eisessig und Xylol, besser dagegen in siedendem Pyridin, leicht löslich in siedendem Nitro-benzol.

Gegen kalte konz. Schwefelsäure verhält sich die Substanz ebenso wie das eben geschilderte Diacetyl-hydrochinon. Mit Brom reagiert sie nicht, weder in Eisessig noch in Benzol. Von verd. kochendem Alkali wird sie nicht angegriffen. Mit alkoholischem Kali erfolgt dagegen Abspaltung der Acetylgruppen. Ebenso verseift kochende Phosphorsäure.

1.4.1'.4'-Tetrabenzoylverbindung.

Das rote Dichinon oder das blaue Chinhydron wird mit Kalilauge (50-proz.) und Hydrosulfit verküpt. Zu der goldgelben Küpe setzt man Benzoylchlorid in mehreren Anteilen zu. Nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Schütteln erhält man ein grauweißes Rohprodukt. Diese hochmolekulare Substanz zeichnet sich durch große Schwerlöslichkeit aus. Sie ist fast unlöslich in Eisessig, besser löslich in Pyridin oder Nitro-benzol, und krystallisiert nach 1-tägigem Stehen in farblosen, rhombischen Tafeln.

0.1311 g Sbst.: 0.0759 g BaSO_4 .

$\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{S}_2$. Ber. S 8.04. Gef. S 7.95.

Schmp. unscharf um 360° . Kochendes, wäßriges Alkali greift nur langsam an. Dagegen verseift siedendes, alkoholisches Kali unter gleich-

zeitiger Oxydation zum Kaliumsalz des Chinhydrons. Die Tetrabenzoylverbindung löst sich nicht in kalter konz. Schwefelsäure, erst beim Erwärmen tritt Lösung mit schmutzig braunroter Farbe ein. Beim Eingießen in Wasser fällt das rote Dichinon aus.

Dibenzothianthren-dichinon-sulfoxyd
(Bis-[α -naphthochinon]-dithiin-sulfoxyd) (VIII.).

Man verreibt im Reagensglas 1 g amorphes Dibenzothianthren-dichinon mit 6 ccm Salpetersäure (d 1.52), der man 1 ccm Wasser zugesetzt hat. Die Mischung wird augenblicklich heller, und in wenigen Minuten ist die Umwandlung des amorphen roten Dichinons in einen fein krystallinischen Brei des rötlichgelben Sulfoxyds beendet. Durch allmähliche Zugabe von Wasser unter Rühren und Kühlen wird die Abscheidung vervollständigt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Exsiccator. Die Ausbeute an Sulfoxyd ist quantitativ.

Da das Sulfoxyd sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren läßt, wurde als Analysenmaterial ein aus reinem, krystallisierten Dichinon auf obige Weise hergestelltes Produkt verwandt, bei dem jedoch die Abscheidung durch Wasser vermieden wurde.

0.1128 g Sbst.: 0.2522 g CO_2 , 0.0228 g H_2O . — 0.1850 g Sbst.: 0.2165 g BaSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_5\text{S}_2$. Ber. C 61.20, H 2.06, S 16.34.
Gef. » 61.0, » 2.26, » 16.07.

Die durch die Oxydation des Dibenzothianthren-dichinons zum Sulfoxyd bedingte Gewichtszunahme wurde quantitativ verfolgt; 0.3573 g Dibenzothianthren-dichinon wurden nach der obigen Vorschrift in das Sulfoxyd verwandelt und dieses im gewogenen Gooch-Tiegel abfiltriert, gewaschen und bei 100° vorsichtig getrocknet.

Ber. Ausb. an Sulfoxyd 0.3725 g.
Gef. » » » 0.3721 g.

Das reine Sulfoxyd krystallisiert in gelben Nadeln und ist hygroskopisch. Es ist bei höherer Temperatur unbeständig und zeigt immer das Bestreben, den mit Sauerstoff beladenen Schwefel abzuspalten und in das Thiophen-Derivat (IV.) überzugehen.

Erhitzt man die Substanz trocken im Röhrchen, so tritt bei 170° unter Braunfärbung Zersetzung ein, indem sich zunächst schweflige Säure, später Schwefelwasserstoff entwickeln. Das Zersetzungsprodukt besteht hauptsächlich aus Dinaphthothio-phen-dichinon. Entsprechend der beim Erhitzen eintretenden Zersetzung ist auch der Schmelzpunkt (um 270°) kein scharfer.

Beim Erhitzen mit Eisessig oder Nitro-benzol spaltet sich ebenfalls Schwefel ab und tritt Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Aus der heißen Eisessig-Lösung scheiden sich die gelben

Krystalle von Dinaphthothiophen-dichinon ab, die jedoch noch von geringen Mengen eines andern krystallisierten, ebenfalls gelben Körpers verunreinigt sind. Die Umwandlung zum Thiophen-Derivat geht ferner vor sich, wenn man das Sulfoxyd in siedendem Benzol mit Zinkstaub behandelt; hierbei geht das in Benzol unlösliche Sulfoxyd mit der gelben Farbe des Dinaphthothiophen-dichinons vollkommen in Lösung.

In Eisessig-Bromwasserstoff suspendiert, wird es bereits in der Kälte langsam zum Dibenzothianthren-dichinon reduziert, welches sich in roten Nadeln abscheidet. Viel langsamer reduziert Chlorwasserstoff. Aus der mit Chlorwasserstoff gesättigten Eisessig-Suspension des Sulfoxyds krystallisiert erst nach tagelangem Stehen Dibenzothianthren-dichinon aus. Das bei dieser Reduktion freiwerdende Chlor ist in der Mutterlauge mit Jodkalium-Lösung nachweisbar. Durch gelindes Erwärmen mit Eisessig und Zinkstaub läßt es sich zum blauen Chinhydron (I.) reduzieren. Das Auftreten von Dibenzothianthren-dichinon wurde nicht beobachtet. Versetzt man jedoch die zum Sieden erhitzte Eisessig-Lösung mit Zinkstaub, so erhält man das dunkelgrüne Chinhydron (XI.) des Dinaphthothiophen-dichinons, wodurch die mit der Temperaturerhöhung zusammenhängende Schwefel-Abspaltung am deutlichsten in Erscheinung tritt. Mit Eisessig-Jodwasserstoff oder mit Eisessig und Zinnchlorür erfolgt in der Kälte ebenfalls Reduktion zum blauen Chinhydron. Dagegen ist es mit Zinkstaub und Salzsäure selbst beim Kochen nicht reduzierbar.

Mit alkalischem Natriumhydrosulfit erhält man eine goldgelbe Küpe, die bei der Oxydation Dibenzothianthren-dichinon regeneriert. Es wird von kalter, verd. Natronlauge tiefrot gefärbt, indem es teilweise mit gleicher Farbe in Lösung geht. Beim Erwärmen aber erhält man eine grüne Suspension des Natriumsalzes des blauen Chinhydrons. Ein Teil des Sulfoxyds wird zersetzt unter Abspaltung von Schwefel als Schwefelwasserstoff, wodurch die Reduktion zum Chinhydron verständlich wird.

Das Sulfoxyd löst sich unverändert in kalter konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe. Mit rauchender Schwefelsäure (15% SO_3) tritt tief braunrote Lösung ein, die beim Eingießen in Wasser einen rotvioletten Niederschlag abscheidet, der hauptsächlich aus Dibenzothianthren-dichinon besteht.

In kalter konz. Salpetersäure löst sich das Sulfoxyd mit tiefgelber Farbe unverändert. Beim Erwärmen jedoch erfolgt unter stürmischer Stickoxyd-Entwicklung Abspaltung von Schwefel und Bildung des Thiophenkörpers (IV.). Bei der quantitativen Verfolgung der Reaktion ergibt sich, daß auf 1 Molekül des Sulfoxyds genau 1 Atom Schwefel als Schwefelsäure abgespalten wird.

Um dies analytisch zu beweisen, geht man zweckmäßig vom Dibenzothianthren-dichinon selbst aus, indem man dieses mit rauchender Salpetersäure (*d* 1.48) auf dem Wasserbad erwärmt, bis die heftige Stickoxyd-Entwicklung aufgehört hat. Das entstandene Dinaphthothiophen-dichinon fällt man mit Wasser, filtriert ab und bestimmt im Filtrat die entstandene Schwefelsäure als Bariumsulfat.

0.7886 g Dibenzothianthren-dichinon: 0.4829 g BaSO₄. — 0.5372 g Dibenzothianthren-dichinon: 0.3334 g BaSO₄.

Ber. S 0.0672 g, 0.0458 g. Gef. S 0.0663 g, 0.0458 g.

Dinaphthothiophen-dichinon (Bis-[α -naphthochinono]-thiophen (IV.).

In einem Kolben versetzt man 1 g Dibenzothianthren-dichinon mit 10 ccm rauchender Salpetersäure (*d* 1.52), wodurch dieses als Sulfoxyd mit gelbroter Farbe in Lösung geht. Die Lösung wird auf dem Wasserbad erwärmt, wobei unter heftiger Stickoxyd-Bildung in wenigen Minuten die Umwandlung in das Dinaphthothiophen-dichinon vor sich geht und die Hälfte des im Dibenzothianthren-dichinon enthaltenen Schwefels als Schwefelsäure abgespalten wird. Wenn die braunen Dämpfe verschwunden sind, wird die abgekühlte Lösung tropfenweise mit Wasser verdünnt. Sofort beginnt das gelbe Dinaphthothiophen-dichinon auszukristallisieren. Man saugt ab, wäscht gut mit Wasser und trocknet bei 100°. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Dies zeigt sich bei der quantitativen Verfolgung der Reaktion.

So wurden aus 0.7886 g Dibenzothianthren-dichinon statt der theoretischen Ausbeute von 0.7214 g nur 0.7167 g des Dinaphthothiophen-dichinons erhalten (99.3% d. Th.). Weiter ergaben 0.5372 g, bezw. 0.4580 g Dibenzothianthren-dichinon statt 0.4914 g bezw. 0.4190 g nur 0.4853 g bezw. 0.4178 g Dinaphthothiophen-dichinon.

Man krystallisiert entweder aus Eisessig oder aus Tetrachloräthan um, aus dem es sich in gelben Nadeln abscheidet. Der Körper schmilzt scharf bei 278°; über den Schmelzpunkt erhitzt, sublimiert er.

0.1012 g Sbst.: 0.2587 g CO₂, 0.0221 g H₂O. — 0.1503 g Sbst.: 0.3845 g CO₂, 0.0332 g H₂O. — 0.4289 g Sbst.: 0.2906 g BaSO₄. — 0.1754 g Sbst.: 0.1195 g BaSO₄.

C₂₀H₈O₄S. Ber. C 69.75, H 2.34, S 9.31.

Gef. » 69.74, 69.79, » 2.44, 2.45, » 9.305, 9.36.

Molekulargewichts-Bestimmung nach der Siedemethode mit Nitro-benzol (*k* = 50.1) als Lösungsmittel.

0.1025, 0.2560, 0.4026, 0.5724 g Sbst. in 13.6 g Nitro-benzol: *E* = 0.105, 0.255, 0.420, 0.575; *M* = 359, 369, 353, 366.

C₂₀H₈O₄S. Ber. *M* 344.2. Gef. *M* (Mittelwert) 361.7.

Dinaphthothiophen-dichinon ist leicht löslich in heißem Nitrobenzol, Pyridin, Tetrachlor-äthan; weniger leicht löslich in Eisessig und Benzol. Die Pyridin-Lösung ist gelbrot gefärbt im Gegensatz zu den gelben Farben der übrigen Lösungen.

Es läßt sich mit alkalischem Hydrosulfit oder Schwefelnatrium zu einer rotgelben Küpe reduzieren, in welcher das Natriumsalz des entsprechenden Hydrochinons (XIII.) enthalten ist. Dort, wo der Luft-Sauerstoff mit der Lösung in Berührung kommt, tritt eine dunkelrote Ausscheidung des Natriumsalzes des inneren Chinhydrons (XI.) auf, welches daraus beim Ansäuern in Freiheit gesetzt wird. Dieses grüne Chinhydron ist charakteristisch für Dinaphthothiophen-dichinon und diente häufig zur Erkennung des letzteren. Die heiße Eisessig-Lösung des Dinaphthothiophen-dichinons wird beim Versetzen mit Zinnchlorür sofort grün und scheidet das schwerer lösliche, grüne Chinhydron ab. Beim Kochen der Eisessig-Lösung mit Zinkstaub geht die Reduktion bis zum Hydrochinon weiter, das in hellgrünen Nadeln auskrystallisiert. Noch leichter läßt sich Dinaphthothiophen-dichinon beim Erwärmen mit Eisessig-Jodwasserstoff zum Hydrochinon reduzieren.

Bei längerem Kochen mit verd. Natronlauge erfolgt Lösung mit tiefroter Farbe, die jedoch beim Ansäuern sofort verschwindet. Es zeigt keine der bekannten Thiophen-Reaktionen. In kalter konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. Die bemerkenswerte Beständigkeit des Körpers äußert sich darin, daß er selbst aus den zum Sieden erhitzten, konz. schwefelsauren Lösungen sich beim Eingießen in Wasser unverändert wieder abscheidet. Auch konz. Salpetersäure löst ihn kalt wie heiß unverändert mit gelber Farbe.

α -Naphthochinon- α -naphthohydrochinon-thiophen (XI.).

Diese Substanz erhält man, wenn man die heiße Eisessig-Lösung des Dinaphthothiophen-dichinons mit einer mit konz. Salzsäure angesäuerten Lösung von Zinnchlorür in Eisessig versetzt und einige Zeit am Sieden erhält. Die Lösung wird sofort grün und scheidet das innere Chinhydron in dunkelgrünen Nadeln ab.

Es ist im allgemeinen schwerer löslich als das Thiophen-dichinon. In den niedrig siedenden Lösungsmitteln ist es fast unlöslich. Leichter lösen es Pyridin und Nitrobenzol mit grüner Farbe. Die Pyridin-Lösung ist jedoch an der Luft unbeständig, in-

dem sie unter Oxydation bald gelbrot wird (Lösungsfarbe des Dinaphthothiophen-dichinons). Zum Umkrystallisieren eignet sich nur Nitro-benzol, aus dem es in blaugrünen, oft büschelförmigen Nadeln (Schmp. unscharf um 265°) auskrystallisiert. Mit Alkali übergossen, wird der Körper unter Salzbildung rot. Kalte konz. Schwefelsäure löst ihn unverändert mit braunroter Farbe. Gegen Oxydationsmittel verhält er sich ähnlich wie das blaue Chinhydron des Dibenzothianthren-dichinons. Die Substanz läßt sich leicht acylieren. Ihre Mono- und Diacetyl-verbindungen wurden analysiert und sind im folgenden beschrieben.

Monoacetyl-verbindung (XIIa oder XIIb).

Zur Darstellung der Substanz geht man von krystallisiertem, grünem Chinhydron (XI.) aus und kocht dieses mit einem Gemisch von gleichen Teilen Eisessig und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat oder Chlorzink. Sehr rasch gehen die grünen Krystalle in Lösung. Diese nimmt bald blaue Farbe an, und schon während des Siedens scheidet sich die Monoacetylverbindung krystallisiert ab. Sobald die Lösung rot zu werden beginnt — ein Zeichen weiterer Acetylierung —, verdünnt man mit Wasser, filtriert und wäscht mit Wasser. Das so erhaltene schwarz-blaue Rohprodukt enthält meist noch grünes, nicht acetyliertes Chinhydron, von welchem es sich durch Umkrystallisieren aus Pyridin trennen läßt.

0.1120 g Sbst.: 0.2805 g CO_2 , 0.0333 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}$. Ber. C 68.03, H 3.12.

Gef. » 68.32, » 3.33.

Blaue, im durchfallenden Licht des Mikroskops blaugrüne Stäbchen oder Tafeln. In Benzol und Eisessig wenig löslich, leichter in Pyridin und Nitro-benzol. Schmilzt unscharf um 290° .

Die Monoacetylverbindung löst sich in kalter, konz. Schwefelsäure unter gleichzeitiger Verseifung mit braunroter Farbe; beim Eingießen mit Wasser fällt daraus das grüne Chinhydron. Verd. kochendes Alkali verseift leicht zum roten Alkalisalz des grünen Chinhydrons. Kalte rauchende Salpetersäure nimmt den Körper mit gelber Farbe auf; beim Eingießen in Wasser scheidet die gelbe Lösung das gelbe Dinaphthothiophen-dichinon ab.

1.4-Diacetylverbindung.

0.5 g des entsprechenden grünen Chinhydrons werden mit 10 cem Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas geschmolzenem Chlorzink gekocht. Die vorübergehende Blaufärbung (Monoacetylverbindung) weicht sehr rasch einer intensiven Rotfärbung. Die rote Lösung scheidet schon nach einer Minute die rote Diacetylverbindung krystallinisch ab.

Zur Analyse wurde 3-mal aus Eisessig umkrystallisiert. Hellrote Nadeln, die unscharf bei 254° schmelzen.

0.1496 g Sbst.: 0.3646 g CO_2 , 0.0444 g H_2O . -- 0.2310 g Sbst.: 0.1210 g BaSO_4 .

$C_{24}H_{14}O_6S$. Ber. C 66.96, H 3.28, S 4.45.

Gef. » 66.5, » 3.33, » 7.45.

Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, leichter dagegen in siedendem Eisessig oder Benzol, leicht löslich in Tetrachlor-äthan, Pyridin und Nitro-benzol. Beim Kochen der Eisessig-Lösung mit Zinkstaub läßt sie sich zu dem entsprechenden Diacetyl-hydrochinon reduzieren, welches in Eisessig leicht löslich ist und in dieser Lösung sich wieder langsam zum roten Diacetyl-chinon zurückoxydiert.

Der Körper verhält sich gegen kalte konz. Schwefelsäure, kalte rauchende Salpetersäure und verd. Alkali ebenso wie die blaue Monoacetylverbindung.

Läßt man die Pyridin-Lösung einige Tage stehen, so wird sie blau und scheidet tiefblau gefärbte tafelförmige Krystalle ab (Monoacetylverbindung?).

1.4.1'.4'-Tetraoxy-dinaphthothiophen (Bis-[α -naphthohydrochinono]-thiophen) (XIII.).

Beim Erhitzen der Eisessig-Lösung des Dinaphthothiophen-dichinons mit wenig Jodwasserstoffsäure fällt zunächst die blaugrüne Dihydroverbindung aus. Bei weiterem Zusatz von Jodwasserstoff geht die Umwandlung in das in Eisessig ebenfalls schwer lösliche Hydrochinon vor sich, das in Form hellgrüner Nadeln erhalten wird. Man filtriert ab, wäscht mit Eisessig aus und trocknet im Vakuum.

Die Substanz löst sich leicht in siedendem Alkohol mit hellgrüner Farbe. Die Lösung scheidet aber alsbald das schwer lösliche Chinhydron ab, das bei weiterem Kochen nicht mehr in Lösung geht. Ebenso unbeständig ist die hellgrüne Pyridin-Lösung, die bald tiefblaugrün wird (Lösungsfarbe des Chinhydrons). Auch diese blaugrüne Lösung ist jedoch unbeständig und wird infolge weiterer Oxydation bald gelbrot (Lösungsfarbe des Thiophendichinons). In siedendem Eisessig, Benzol und Xylol ist das Hydrochinon nur wenig löslich. Beim Übergießen mit Alkali tritt sofort unter Salzbildung gelbe Lösung ein, die sich als Küpe zu erkennen gibt, indem sie an der Luft das rote Alkalisalz des Chinhydrons abscheidet.

1.4.1'.4'-Tetraacetylverbindung.

Der Körper entsteht bei der acetylierenden Reduktion des Dinaphthothiophen-dichinons, des inneren Chinhydrons und der beiden Acetylverbindungen dieses letzteren mit Essigsäure-anhydrid, Zinkstaub und Natriumacetat und wird am besten wie folgt dargestellt:

In die siedende Suspension von 1g Dinaphthothiophen-dichinon in 30 ccm Essigsäure-anhydrid trägt man festes Zinnchlorür ein. Sofort tritt die rote Lösung der Diacetylverbindung auf, die man so lange kocht,

bis sie hellgelb wird. Die siedende Lösung versetzt man nach und nach mit Wasser und den entstehenden gelben Niederschlag kocht man abermals mit Essigsäure-anhydrid und Chlorzink noch eine $\frac{1}{4}$ Stde. Durch Fällen mit Wasser wird das gelbe Rohprodukt wieder erhalten. Man krystallisiert 2-mal aus Eisessig um. Hellgelbe, rechteckige oder bienenwaben-artige Platten; schmilzt unscharf um 271° unter Zersetzung.

0.1557 g Sbst.: 0.3714 g CO_2 , 0.0542 g H_2O . — 0.2262 g Sbst.: 0.1034 g BaSO_4 .

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}$. Ber. C 65.1, H 3.90, S 6.21.

Gef. » 65.07, » 3.9, » 6.28.

Die Tetraacetylverbindung ist schwer löslich in Alkohol, Essigester, Trichlor-äthylen, Xylol und Ligroin. Die Pyridin-Lösung scheidet nach tagelangem Stehen dunkelblaue Krystalle ab (Monoacetylverbindung?).

Gegen Alkali, Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sie sich ähnlich wie die Diacetylverbindung.

1.4.1'.4'-Tetrabenzoylverbindung.

Die goldgelbe, abgekühlte Küpe von Dinaphthothiophen-dichinon versetzt man mit Benzoylchlorid und schüttelt, worauf sofort eine graue, amorphe Fällung auftritt. Die Substanz ist schwer löslich in Eisessig, Benzol und Xylol. In heißem Nitro-benzol ist sie leicht löslich. Sie wird zweckmäßig aus Pyridin umkrystallisiert, aus dem man sie in hellgelben Nadelbüscheln erhält. Schmp. um 330° unter Zersetzung. Ihr Verhalten gegen Alkali, kalte konz. Schwefelsäure und kalte konz. Salpetersäure ist analog demjenigen der übrigen Acylverbindungen.

281. P. Beyersdorfer: Zur Kenntnis der Explosionen organischer Staubarten. Experimentaluntersuchung am einfachen Beispiel des Zuckerstaubes.

[Aus d. Laborat. d. Zuckerfabrik Frankenthal.]

(Eingegangen am 26. Juni 1922.)

Organische Staubarten — Ruß-, Kohlen-, Harz-, Bärlappsamen-, Krapp-, Seifen-, Baumwollen-, Getreide-, Mehl-, Stärke-, Dextrin-, Zuckerstaub u. dgl. m. — waren wiederholt, häufiger als allgemein bekannt, die Ursache folgenschwerer Explosionen. Eine umfangreiche Zusammenstellung solcher Staubarten, geordnet nach dem Grade der Gefährlichkeit, gibt R. V. Wheeler¹⁾, während wir bei Watson Smith²⁾, S. F. Peckham³⁾ und David J. Price⁴⁾

¹⁾ R. V. Wheeler, Soc. 103, 1715—1722; Übersetzung: Z. Ver. Dtsch. Zuck.-Ind. 67, 622.

²⁾ Watson Smith, Soc. Chem. Ind. 1906, 25; Übersetzung: Z. Ver. Dtsch. Zuck.-Ind. 67, 611.

³⁾ S. F. Peckham, Soc. Chem. Ind. 26, 244—245; Übersetzung: Z. Ver. Dtsch. Zuck.-Ind. 67, 617.

⁴⁾ D. J. Price, Chem. a. Metall. Engineering 1921, 29.