

Der Rückstand war rein weiß und ersichtlich frei von elementarem Silicium. Es wurden nun im Vakuum einige ccm luftfreies 25-proz. Ammoniak hinzudestilliert (A in flüssiger Luft gekühlt). In glatter Reaktion entstanden bei Zimmertemperatur innerhalb 12 Stdn. 41,0 ccm Wasserstoff, die (A dabei wieder mit flüssiger Luft gekühlt) abgepumpt wurden. Weiteres 24-stünd. Stehen der Substanz in Berührung mit dem Ammoniak gab keine Wasserstoff-Entwicklung mehr. Dem Reaktionsschema :SiH + H<sub>2</sub>O == :Si(OH) + H<sub>2</sub> zufolge entsprachen 41 ccm bei der Hydrolyse entstandener Wasserstoff 41 ccm an Si gebundenem Wasserstoff im »Rückstand«. Da dieser insgesamt 51 ccm H enthielt, folgte, daß die übrigen 10 ccm H als OH an Si gebunden waren. Somit mußten auch 10 ccm O als OH vorhanden gewesen sein, und es blieben 35 ccm — 10 ccm = 25 ccm O übrig, die in der Form :Si:O gebunden waren. Der Rückstand enthielt also 27 ccm Si, 41 ccm H, 10 ccm OH, 25 ccm O. Dies entsprach der differenzierten Bruttoformel SiH<sub>1,5</sub>(OH)<sub>0,4</sub>O<sub>0,9</sub>. Wie schon angeführt wurde, berechnete sich für eine Mischung von 80 Mol-Proz. SiH<sub>2</sub>(O) (Prosilan) und 20 Mol-Proz. SiO(OH)<sub>2</sub> (Kieselsäure) die Bruttoformel SiH<sub>1,6</sub>(OH)<sub>0,4</sub>O<sub>1,0</sub>.

#### 435. P. Friedländer und A. Simon: Über die Einwirkung von Schwefelchlorür auf Anthracen.

(Eingegangen am 2. November 1922.)

Bei gelinder Enwirkung von Schwefelchlorür auf Anthracen in siedendem Benzin erhielten E. Lippmann und I. Pollak<sup>1)</sup>, bei vorsichtigem Arbeiten in einer Ausbeute von 70% der Theorie, eine Verbindung von der Zusammensetzung C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>.S<sub>2</sub>.Cl, der sie die Formel eines Anthracen-dithiochlorids zuschrieben. Die Verbindung bildete, aus Pyridin umkristallisiert, schöne, hellgelbe Kryställchen, die in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin und Nitro-benzol unlöslich oder äußerst schwer löslich waren, von kochender alkoholischer Kalilauge nicht verändert wurden und scharf bei 212° schmolzen; bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig wurde ein in Lauge orangerot löslicher, schwefel- und chlorhaltiger Körper erhalten, für den sie die Formel C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>.S.ClH.SH(!) vermuten.

Wir konnten diese Angaben nicht bestätigen. Anthracen reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorschwefel (mit oder ohne Zusatz von Benzin) sehr energisch unter Salzsäure-Entwicklung. Die hierbei fast quantitativ entstehende Verbindung besitzt die Zusammensetzung und zweifellos auch die Konstitution eines Anthracen- besser Anthryl-9-dithiochl.

<sup>1)</sup> B. 34, 2767 [1901].

rids,  $C_{14}H_9 \cdot S \cdot SCl$  (I.), aber die Eigenschaften und das ganze Verhalten weichen so vollständig von dem angegebenen ab, daß Lippmann und Pollak die Verbindung gar nicht in Händen gehabt haben können. Sie schmilzt bei 117—118°, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, sehr leicht löslich und wird nicht nur von alkohol. Kalilauge, sondern auch von wäßrigen, schwachen Alkalien und Basen leicht und vollständig zersetzt.

Die Umsetzungsprodukte sind so, wie man sie von einem Dithiochlorid erwarten darf, wobei es gleichgültig und zunächst unentschieden bleibt, ob man der Verbindung nicht eventl. die unsymmetrische Formel  $C_{14}H_9 \cdot S(Cl):S$  zuteilt. Daß sich die Gruppe  $S_2Cl$  am mittleren (*ms.*) Kohlenstoff befindet, ergibt sich aus der glatten Bildung von Anthrachinon bei der Oxydation. Mit Dimethylamin setzt sich das Dithiochlorid glatt zu einer Verbindung von der Konstitution  $C_{14}H_9 \cdot S_2 \cdot N(CH_3)_2$  (II.) um; mit Natriumsulfit entsteht unter Schwefel-Abspaltung das Na-Salz einer leicht zersetzbaren 9-Anthryl-thioschwefelsäure,  $C_{14}H_9 \cdot S \cdot SO_3H$  (III.). Reduktionsmittel — besonders glatt Schwefelnatrium — wandeln  $S_2Cl$  in — SH resp. — SNa, d. h. das 9-Anthryl-dithiochlorid in 9-Anthrylmercaptan,  $C_{14}H_9 \cdot SH$  (IV.) um.

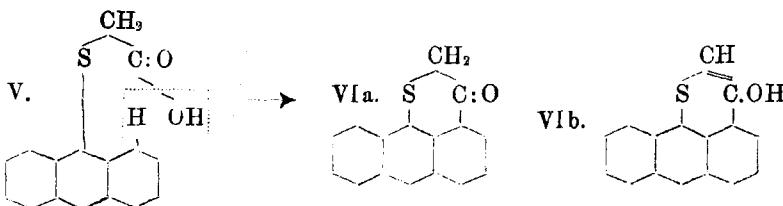
Das auf diesem Wege erhaltene 9-Anthrylmercaptan wurde einer näheren Untersuchung unterworfen. Es ist das schwefelhaltige Analogon des 9-Anthranols, dessen Existenz durch die schönen Untersuchungen von K. Meyer<sup>1)</sup> sichergestellt ist. Die Verbindung, die in Lösungsmitteln eine charakteristische Fluorescenz zeigt und sich leicht und momentan in Alkalien löst, geht bekanntlich in freiem Zustande schnell in das isomere, nicht fluoreszierende, alkali-unlösliche Anthron über, das in der Sauerstoff-Reihe die bei weitem stabilere Modifikation darstellt. Es war von Interesse, festzustellen, ob auch das Anthrylmercaptan befähigt ist, in 2 isomeren Formen aufzutreten. Es konnte jedoch kein sicherer Beweis hierfür erbracht werden. Auf jeden Fall ist, umgekehrt wie beim Anthron, hier die Enol- d. h. Mercaptan-Konfiguration die bei weitem beständigere.

In der Tat verhält sich die Verbindung bei allen Reaktionen durchaus wie ein normales Mercaptan. Sie löst sich leicht in Ätz- oder Schwefelalkalien und bildet beispielsweise ein schön krystallisierendes Natriumsalz, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in Salzlösung mit Vorteil zur Abscheidung und Reinigung des Mercaptans verwendet werden kann.

<sup>1)</sup> A. 379, 37 [1911].

Durch Oxydationsmittel in alkalischer Lösung, schnell schon durch den Sauerstoff der Luft, geht das Mercaptan in das entsprechende Disulfid über, das in schönen, orangegelben Krystallen erhalten wurde. Die gelbe Lösung der Verbindung in höhersiedenden, indifferenten Lösungsmitteln, wie Xylo u. a. färbt sich in der Hitze tief orangerot und nimmt beim Erkalten wieder die ursprüngliche Färbung an; ein Verhalten, das von H. Lecher bei einer Reihe von anderen Disulfiden ebenfalls beobachtet wurde<sup>1)</sup>.

Wie alle Mercaptane reagiert auch das Anthrylmercaptan außerordentlich leicht und glatt bei Gegenwart von Alkalien mit Halogenalkylen und analogen reaktionsfähigen Chlorlderivaten. Dargestellt wurden der schön krystallisierende Methyläther, sowie namentlich das Umsetzungsprodukt mit Chlor-essigsäure von der Formel C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>.S.CH<sub>2</sub>.COOH, das einer näheren Untersuchung unterzogen wurde. Die als Anthryl-9-thioglykolsäure (V.) zu bezeichnende Verbindung wurde zunächst durch Darstellung einiger in normaler Weise erhältlichen Derivate, wie Salze, Ester, Chlorid, näher charakterisiert. Vor allem schien es aber von Interesse, sie als Ausgangsprodukt für die Bildung eines neuen Ringsystems zu benutzen dessen Entstehung z. B. durch Wasserabspaltung in folgender Weise möglich schien:



Es gelang in der Tat, eine derartige Verbindung aus der Thioglykolsäure unter Anwendung verschiedener Kondensationsmethoden zu erhalten, am besten aus dem Säurechlorid und AlCl<sub>3</sub>.

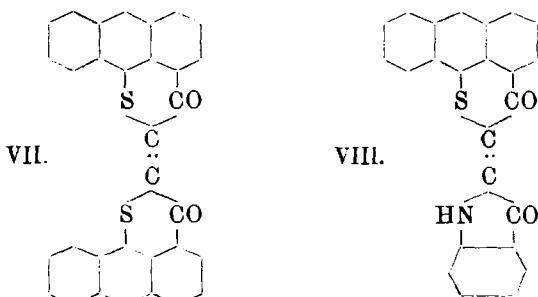
Von diesem 1-Keto-[1.9-anthraceno-penthiophen] (VIa.), für das wegen der Bildung eines in Alkohol löslichen Natriumsalzes auch die desmotrope Formulierung (VIb.) in Betracht zu ziehen ist, liegt bereits ein Analogon in dem Oxy-[1.8-naphtho-penthiophen] vor, welches Friedländer und Woroshzow<sup>2)</sup> auf einem etwas abweichenden Wege aus 1.8-Naphtho-thioglykolsäure darstellten.

Das Verhalten des vorliegenden Anthracen-Derivates entspricht durchaus dem dieser Verbindung. Durch Oxydation entsteht der Bis-[1.9-anthraceno-penthiophen]-indigo (VII.) durch

<sup>1)</sup> B. 53, 577 [1920].

<sup>2)</sup> A. 388, 22 [1912].

Kondensation mit  $\alpha$ -Isatin-anilid der thioindigoide Farbstoff (VIII.).



Beide Farbstoffe, deren Beständigkeit wesentlich geringer ist als die der bekannten 5-gliedrigen Indigoiden, lassen sich durch alkalische Reduktionsmittel in Leukokörper überführen, die sich an der Luft leicht wieder oxydieren. Die Vergrößerung des Moleküls bedingt es, daß die Nuance im Vergleich mit den analogen Naphthalin-Derivaten stark nach grün verschoben ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### Anthryl-9-dithiochlorid (I.).

Für die Darstellung dieser Verbindung erwies sich nach mehrfachen Versuchen folgende Vorschrift als zweckmäßig: 50 g Anthracen werden in einem Filterstutzen mit 60—65 g Schwefelchlorür übergossen und zu einer möglichst gleichmäßigen Masse durchgerührt. Nach kurzer Zeit beginnt unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure eine Reaktion, die die Temperatur auf 30—40° steigen läßt. Das Gemisch wird zunächst dünnflüssiger und erstarrt dann nach wenigen Minuten zu einem nahezu trockenen, porösen Krystallkuchen, aus dem noch vorhandenes Schwefelchlorür durch Digerieren mit Petroläther, Absaugen und gründliches Nachwaschen entfernt wird. Ausbeute 70 g = 90% der Theorie. Das so erhaltene Reaktionsprodukt enthält kaum noch unangegriffenes Anthracen. Zur Reinigung wird es zweckmäßig in ganz wenig warmem Schwefelkohlenstoff gelöst und durch Abkühlen des Filtrats auf 0° in schön ausgebildeten, gelblichroten, glänzenden Krystallen abgeschieden, die nach dem Trocknen an der Luft analysenrein sind.

I. 0.1967 g Sbst.: 0.0989 g AgCl. — II. 0.2238 g Sbst.: 0.3282 g BaSO<sub>4</sub><sup>1)</sup>.  
— III. 0.1966 g Sbst.: 0.3402 g BaSO<sub>4</sub>. — IV. 0.2000 g Sbst.: 0.3416 g BaSO<sub>4</sub>.  
 $C_{14}H_9S_2Cl$ . Ber. Cl 12.81, S 23.17.  
Gef. » 12.44, » 23.21, 23.52, 23.46.

<sup>1)</sup> Bei der Schwefel-Bestimmung war es nicht erforderlich, die Substanz im zugeschmolzenen Rohr zu zersetzen. Konz. Salpetersäure

Die Verbindung ist schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in den übrigen, wasserfreien organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, namentlich aber in Schwefelkohlenstoff, zersetzt sich jedoch bei längerem Erwärmen damit unter Salzsäure-Entwicklung. Ebenso bewirken wasserhaltige Lösungsmittel, wie Alkohol, Eisessig, Aceton, sehr schnell eine Zersetzung. Bei schnellem Erhitzen schmilzt die Verbindung bei 117—118°, ebenfalls unter Zersetzung, deren Verlauf in seinen einzelnen Phasen nicht vollständig aufgeklärt wurde.

Sehr reaktionsfähig erweist sie sich auch Ammoniak und aromatischen Basen, wie Anilin, Toluidin usw. gegenüber, doch wurden die hierbei entstehenden Produkte nur in Form von gelbroten Harzen erhalten. Dagegen lieferte die Umsetzung mit Dimethylamin das gut krystallisierende

#### 9-Anthryl-dithio-dimethylamin (II.).

Die Darstellung der Verbindung geschah auf folgende Weise<sup>1)</sup>: 5 g Dimethylamin werden in 50 ccm wasserfreiem Äther gelöst und unter tüchtigem Schütteln und Kühlen mit Eis 15 g Anthryl-dithioclorid eingetragen. Man läßt kurze Zeit stehen, saugt dann vom Dimethylamin-chlorhydrat ab und wäscht mit Äther nach. Beim Verdampfen des Äthers krystallisiert das Anthryl-dithio-dimethylamin in schönen, gelben, spitzen Prismen aus. Schmp. 70—71°.

Die Verbindung sowie das auf gleiche Weise hergestellte Piperid sind leicht löslich in Äther, Chloroform und Natron, unlöslich in Wasser und Alkohol.

#### 9-Anthryl-thioschwefelsäure (III.).

Schüttelt man die Benzol-Lösung des Anthryl-dithioclorids mit einer konz. Lösung von Natriumsulfit bei ge-

---

oxydiert sie schon bei gelindem Erwärmen zu Anthrachinon, Schwefelsäure und Chlor. Die Analyse II. wurde sofort nach dem Umkrystallisieren, Analyse III. und IV. nach mehreren Stunden, Analyse I. nach einigen Tagen ausgeführt. Die Differenzen sind der leichten Zersetzungsfähigkeit der Substanz zuzuschreiben.

<sup>1)</sup> Die Verbindung ist ein Analogon zu dem Umsetzungsprodukt von Schwefelchlorür mit Dimethylamin resp. Piperidin. Wir bemerken, daß die erste, die als rötlich gelbes Öl beschrieben ist, in reinem Zustande als fast farblose Flüssigkeit erhalten wird, die gegen Natriumsulfid in der Kälte beständig ist. Beim Erhitzen mit Na<sub>2</sub>S unter Druck wurde die Abspaltung von Dimethylamin beobachtet.

wöhnlicher Temperatur, so erstarrt sie zu einem Brei von glänzenden Kräställchen, welche abgesaugt und durch Lösen in wenig warmem Wasser und Aussalzen gereinigt werden. Das in schönen, schwach gelblichen Blättchen krystallisierende Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich, wird aber aus der Lösung schon durch wenig Kochsalz wieder krystallinisch abgeschieden. Die abgesaugten und auf Ton getrockneten Krystalle sind in Methylalkohol leicht löslich und können dadurch von dem mechanisch beigemengten Kochsalz getrennt werden.

Zur Analyse wurde das Bariumsalz durch Zugabe von Chlorbarium zu der warmen, verdünnten, wäßrigen Lösung des Natriumsalzes dargestellt. Dasselbe ist wesentlich schwerer löslich und kann durch Umkrystallisieren aus warmem Wasser von etwas mitgerissenem Chlorbarium leicht getrennt werden. Es scheint mit Krystallwasser zu krystallisieren, das beim Aufbewahren im Exsiccator entweicht. Die vorher farblosen Blättchen färben sich dabei intensiv citronengelb, werden aber beim Umkrystallisieren aus Wasser, in dem sie sich klar lösen, wieder farblos abgeschieden.

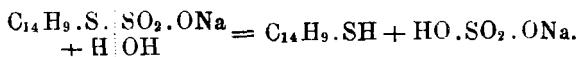
0.1996 g Sbst.: 0.2571 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Ba. Ber. S 17.91. Gef. S 17.65.

Die freie Säure scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zur wäßrigen Lösung des Natriumsalzes in feinen, farblosen Nadelchen ab, die in Wasser leicht, in verd. Salzsäure schwer löslich sind und bei vorsichtigem schnellen Arbeiten ohne Zersetzung daraus umkrystallisiert werden können. Bei längerem Erwärmern trübt sich die Lösung, schnell bei Gegenwart von etwas konz. Salzsäure unter Bildung von Schwefelsäure und Abscheidung eines gelben, zunächst milchig verteilten Niederschlages. Dieser krystallisiert aus Xylo in glänzenden, orangegelben Oktaedern vom Schmp. 223° und erwies sich als identisch mit dem weiter unten beschriebenen 9-Anthryl-disulfid.

Dieselbe Verbindung scheidet sich aus, wenn man das Natriumsalz der Säure mit Natronlauge erwärmt. Im Filtrat ist Thiosulfat enthalten, kenntlich an der Ausscheidung von Schwefel und Entwicklung von schwefliger Säure beim Ansäuern, sowie an der Fähigkeit, Chlorsilber zu lösen.

Die Zersetzung in Säuren erfolgt also ähnlich dem von Bunte<sup>1)</sup> beobachteten Zerfall des äthyl-underschwefligsauren Natriums (Bunte'sches Salz) nach der Gleichung:



Das Mercaptan wird dann sofort zu Disulfid oxydiert.

<sup>1)</sup> B. 7, 646 [1874].

Für den Zerfall in alkalischer Lösung ließ sich eine befriedigende Gleichung nicht aufstellen.

#### 9-Anthrylmercaptan (IV.).

Die Einwirkung von Natriumsulfid auf das 9-Anthryl-dithiochlorid erfolgt erst bei höherer Temperatur und wird zweckmäßig so durchgeführt, daß man wasserhaltiges Natriumsulfid schmilzt und die Schmelze durch partielles Verdampfen des Wassers zunächst auf eine Temperatur von  $130^{\circ}$  bringt. Nach Eintragen des Dithiochlorids wird unter Rückfluß gekocht, bis sich eine klare, orangefarbene Lösung gebildet hat, die neben Natriumsulfiden das Natriumsalz des Anthrylmercaptans enthält. Man erhält dasselbe in krystallisierter Form in orangefarbene, breite Blättchen beim Abkühlen der mit wenig Wasser versetzten Schwefelnatrium-Schmelze und erreicht eine Trennung von den gelöst bleibenden Polysulfiden durch Absaugen und Nachwaschen mit gesättigter Kochsalz-Lösung, der man zweckmäßig, um die Oxydation des Mercaptans zu verhindern, etwas alkalische Hydrosulfit-Lösung zusetzt. Das Salz löst sich leicht in Wasser und wird unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt in verd. Essigsäure filtriert, wobei sich das Mercaptan als orangefarbener Niederschlag ausscheidet.

Bei späteren Versuchen erwies es sich aber vorteilhafter, das Anthryl-dithiochlorid in eine alkoholische Lösung von krystallwasser-haltigem Schwefelnatrium einzutragen.

Die Ausführung gestaltete sich folgendermaßen: 140 g krystallwasser-haltiges Schwefelnatrium werden in 520 ccm Methylalkohol gelöst und dann 45 g Anthryl-dithiochlorid zugegeben. Man kocht ca. 1 Stde. unter Rückfluß, destilliert den Alkohol über freier Flamme vollständig ab und bringt das Mercaptan-natrium aus der heißen, orangefarbenen Lösung durch allmählichen Zusatz von gesättigter Kochsalz-Lösung und Abkühlen in krystallinischer Form zur Abscheidung. Im übrigen wird wie oben verfahren.

Das auf diesem Wege erhaltene 9-Anthrylmercaptan ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und wird aus siedendem Petroläther in schönen Oktaedern erhalten, die bei  $90-91^{\circ}$  schmelzen.

Die sehr verdünnte Lösung in Eisessig zeigt eine starke blaue Fluorescenz, die beim Stehen an der Luft nach einigen Tagen verschwindet infolge Oxydation des Mercaptans zum Disulfid. Schneller erfolgt die Oxydation bei Gegenwart von Alkalien, welche das Mercaptan schon in der Kälte momentan aufnehmen. Die Lösungen trüben sich milchig und scheiden das Disulfid in Beührung mit Luft zunächst in außerordentlich feiner Verteilung, in kolloidaler Form ab. Momentane Abscheidung von größeren Flocken, die sich durch Filtration leicht von der Flüssigkeit trennen lassen, erfolgt auf Zusatz von Ferricyankalium oder Jodlösung.

Nach den Angaben von K. Meyer<sup>1)</sup> verwandelt sich Anthranol beim Behandeln mit Lösungsmitteln bei höherer Temperatur zum Teil in das isomere Anthron. Ein analoger Übergang des Mercaptans konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Beim Umkristallisieren aus Acetou, dem Lösungsmittel, das nach Meyer das Gleichgewicht am weitesten zugunsten des Ketons verschiebt, wird stets das Anthrylmercaptan unverändert wieder abgeschieden.

Erwärmen mit Eisessig und einem Tropfen HCl hat allerdings eine deutliche Abnahme der Fluoreszenz zur Folge, beim Abkühlen tritt sie aber in alter Stärke wieder auf. Man könnte also annehmen, daß die Verbindung in der Hitze teilweise in die Ketoform umgelagert ist, dagegen spricht aber, daß nach den bisherigen Beobachtungen an anderen Körpern sich mit zunehmender Temperatur das Gleichgewicht zugunsten des Enols ändert. Auf jeden Fall ist die Enolform die weit beständigere.

Der Methyläther wird erhalten, wenn man das Mercaptan in verd. Natronlauge löst und mit Dimethylsulfat unter Erwärmung durchschüttelt. Der hierbei zunächst ausfallende alkali-unlösliche Methyläther erstarrt nach kurzer Zeit und wird durch Umkristallisieren aus Petroläther in Nadeln vom Schmp. 153° erhalten. Er ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

#### 9-Anthryldisulfid.

Auf die Bildung dieser Verbindung durch Zersetzung des Anthryl-dithiochlorids bei höherer Temperatur wurde schon oben hingewiesen. Zur präparativen Darstellung ist dies Verfahren nicht zu empfehlen, da sich neben dem Disulfid nicht krystallisierende, amorphe Verbindungen bilden, welche das Disulfid zum großen Teil in Lösung halten und die Isolierung erschweren. Quantitativ bildet sich die Verbindung dagegen in der oben angegebenen Weise durch Oxydation des Mercaptans in alkalischer Lösung z. B. mit Ferricyankalium. Entsprechend dem doppelten Molekulargewicht ist die Verbindung in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, wird aber bei langsamem Abkühlen der heißen Xylo-Lösung in schön ausgebildeten, stark glänzenden, meßbaren Kristallen erhalten, die bei 223° schmelzen, und die bei der Schwefel-Bestimmung folgende Zahlen gaben:

0.2013 g Sbst.: 0.2243 g Ba SO<sub>4</sub>.  
 $C_{28}H_{18}S_2$ . Ber. S 15.32. Gef. S 15.30.

Von konz. Schwefelsäure wird das Disulfid mit olivgelber Farbe aufgenommen; die Lösung färbt sich unter Entwicklung von SO<sub>2</sub> in der Hitze schwarzbraun. Reduktionsmittel greifen es auffallend schwer an, am leichtesten noch eine bei 120—130°

<sup>1)</sup> I. c., S. 12.

siedende Natriumsulfid-Lösung, welche es allmählich aufnimmt und aus der sich beim Erkalten die charakteristischen gelben Blättchen des Mercaptan-natriums abscheiden.

### Anthryl-9-thioglykolsäure (V.).

Wie fast alle Mercaptane setzt sich auch das Anthrylmercaptan in alkalischer Lösung außerordentlich leicht mit Chlor-essigsäure um. Zur Darstellung der dabei normalerweise entstehenden Anthryl-thioglykolsäure ist eine Isolierung am einfachsten so, daß man das aus dem Anthryl-dithioclorid erhaltene rohe Mercaptan-natrium in warmem Wasser löst und in eine Lösung von ca. der berechneten Menge chlor-essigsarem Natrium, die durch Zugabe von etwas Natronlauge noch alkalisch gemacht wird, hineinfiltriert. Beim Erkalten der fast farblos werdenden Lösung scheidet sich das Natriumsalz der Thioglykolsäure in schönen, glänzenden, breiten Blättern aus, deren Abscheidung evtl. durch Zusatz von etwas Kochsalz vervollständigt werden kann. Man saugt ab, wäscht mit etwas Kochsalz-Lösung nach und versetzt die evtl. filtrierte Lösung des Natriumsalzes in Wasser mit Salzsäure. Die in feinen, verfilzten Nadeln ausfallende Säure wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen zur völligen Reinigung, die indes für die Weiterverarbeitung nicht erforderlich ist, aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält sie so in feinen Nadeln, die nur eine ganz schwach gelbliche Färbung besitzen. Die Säure schmilzt bei 164°.

0.1538 g Sbst.: 0.4016 g CO<sub>2</sub>, 0.0636 g H<sub>2</sub>O. — 0.2004 g Sbst.: 0.1834 g Ba SO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 71.21, H 4.62, S 12.57.  
Gef. » 71.62, » 4.51, » 11.95.

In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von niedrig siedendem Petroläther, ist die Thioglykolsäure leicht löslich. Von kochendem Wasser wird sie nur spurenweise aufgenommen. Konz. Schwefelsäure löst mit brauner Farbe unter Zersetzung, Chlorsulfonsäure führt sie teilweise unter gleichzeitiger Kondensation und Oxydation in den weiter unten beschriebenen Bis-[1,9-anthraceno-penthiophen]-indigo über.

Die in Wasser leicht löslichen Salze des Ammoniaks und der Leichtmetalle besitzen ein hervorragendes Krystallisierungsvermögen und sind in dünnen Blättchen aus Wasser leicht krystallisiert zu erhalten. Der in normaler Weise dargestellte Methylester (durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung gewonnen) krystallisiert aus Methylalkohol in gelben Nadelchen vom Schmp. 67°.

### Anthryl-9-thioglykolsäurechlorid.

Für die Darstellung des Säurechlorids wurde zuerst die Umsetzung mit Thionylchlorid versucht, mit welchem die Säure auch leicht, schon bei gelindem Erwärmen, unter Entwicklung von Salzsäure reagiert. Es ergab sich jedoch, daß die Umsetzung unter diesen Umständen nicht glatt verläuft, da Thionylchlorid gleichzeitig auch chlorierende Wirkung ausübt, was die Reinigung des entstehenden Säurechlorids bei der Krystallisation sehr erschwert. Sehr glatt erhält man das gewünschte Chlorid dagegen, wenn man die Säure in der ca. 12-fachen Menge niedrig siedenden Petroläthers suspendiert und dann mit der berechneten Menge gepulverten Phosphorpentachlorids unter Rückfluß kocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Abkühlen auf 0° krystallisiert dann der größte Teil des Chlorids (15 g aus 20 g Säure) in schönen, gelben, kompakten Nadeln aus, die abfiltriert, mit Petroläther nachgewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Aus dem Petroläther-Filtrat wird noch gelöstes Chlorid nach der Zerstörung des Phosphoroxychlorids mit Wasser zweckmäßig in Form des Natriumsalzes der Thioglykolsäure durch Schütteln mit Natronlauge wieder gewonnen.

Das Anthryl-thioglykolsäurechlorid ist eine verhältnismäßig recht beständige Verbindung, welche in krystallisiertem Zustand und in Lösung von Wasser nur langsam zersetzt wird. Durch Kochen mit Methylalkohol wurde der oben beschriebene Methylester erhalten.

Das Amid bildet sich beim Schütteln der ätherischen Lösung des Säurechlorids mit konz. Ammoniak. Der entstehende voluminöse Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und Äther gewaschen und aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, löslich in warmem Benzol, leicht löslich in heißem, verd. Alkohol, aus dem sie beim Erkalten in schönen, farblosen, strahlenförmig angeordneten Nadeln auskrystallisiert. Sie sintert bei 197°, ohne zu schmelzen.

### 1-Keto-[1,9-anthraceno-penthiophen] (VIa).

Zur Darstellung dieser Verbindung schienen von vornherein verschiedene Methoden möglich. Man konnte versuchen, sie durch Einwirkung von wasser-entziehenden Mitteln auf die Thioglykolsäure oder durch Einwirkung salzsäure-entziehender Mittel auf deren Chlorid darzustellen. In der Tat läßt sich die Bildung der Verbindung, deren Anwesenheit schon in außerordentlich geringer Menge durch eine sehr charakteristische Reaktion nachweisbar ist, mittels verschiedener Kondensationsmittel leicht konstatieren. Sie bildet sich, wenn man die Benzol-Lösung der Thioglykolsäure mit Phosphortetroxyd kocht, ferner bei Zusatz von Schwefelsäurechlorhydrin zu einer Lösung der Säure in indifferenten Lösungsmitteln, wie Nitro-benzol oder Tetrachloräthan, schon in der Kälte.

Handelt es sich um die Reindarstellung der Verbindung in kry-stallisierter Form, so scheint es am zweckmäßigesten, von dem Säurechlorid auszugehen und dasselbe nach der Friedel-Craftsschen Methode bei gelinder Temperatur in einem indifferenten Lösungsmittel kurze Zeit mit wenig mehr als der berechneten Menge Aluminiumchlorid zu behandeln. Nach zahlreichen Versuchen wurde in folgender Weise verfahren. Anthryl-thio-glykolsäurechlorid wird durch Erwärmen mit der 12-fachen Menge niedrig siedenden Petroläthers gelöst und bei 30—40° unter kräftigem Schütteln langsam mit fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Nach Beendigung der Salzsäure-Entwicklung gießt man den Petroläther, welcher bei richtigem Arbeiten kaum noch Säure-chlorid enthält, von dem blauschwarzen, körnigen Niederschlag ab und zersetzt letzteren durch Zugabe von Eis und etwas Salzsäure. Er verwandelt sich hierbei in eine gelbrote, schnell krystallinisch erstarrende Masse, die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen durch Digerieren mit wenig Äther, dann mit etwas kaltem Benzol von geringer dunkelroter Schniere befreit wird und hierauf durch Umkristallisieren aus siedendem Benzol vollständig gereinigt werden kann. Man erhält die Verbindung so in ziegelroten, glänzenden Krystallchen, die bei 150—152° schmelzen, und die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

0.1586 g Sbst.: 0.1445 g CO<sub>2</sub>, 0.0592 g H<sub>2</sub>O. — 0.2017 g Sbst.: 0.1860 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O.S. Ber. C 76.76, H 4.03, S 12.81.  
Gef. » 76.46, » 4.17, » 12.67.

Die Verbindung ist in Alkohol und Äther, sowie in niedrig siedendem Ligroin sehr schwer löslich, leicht in heißen Benzol-Kohlenwasserstoffen, Eisessig, Essigester und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln zeigen namentlich in starker Verdünnung eine starke, gelbgrüne Fluorescenz. Von konz. Schwefelsäure wird sie mit brauner Farbe aufgenommen; bei längerer Einwirkung, schneller beim Erwärmen tritt Zerstörung ein. Chlorsulfinsäure löst unter teilweiser Zersetzung mit oliv-grüner Farbe. Sehr charakteristisch ist das Verhalten gegen Alkalien; die alkohol. Suspension geht auf Zusatz von wenig Natron-lauge mit roter Farbe in Lösung, die sich aber in Berührung mit Luft intensiv blaugrün färbt und zu einem Brei amorpher Flocken erstarrt. Die entstehende Verbindung ist auch nach dem Ansäuern in allen, selbst hoch siedenden Lösungsmitteln unlöslich und konnte nicht in krystallisierter Form erhalten werden, weshalb von einer Analyse abgesehen wurde. In konz. Schwefelsäure-

lässt sie sich mit blaugrüner Farbe; alkalische Reduktionsmittel wie Schwefelnatrium oder Natriumhydrosulfit führen sie bei Gegenwart von etwas Alkohol in ein wasserunlösliches Leukoderivat über, das sich an der Luft sofort wieder oxydiert. Die Oxydation des Ketons in alkalischer Lösung scheint ähnlich anomal zu verlaufen, wie die des Oxy-thionaphthens<sup>1)</sup>. Dagegen erhielten wir den

Bis-[1,9-anthraceno-penthiophen]-indigo (VII.),

als wir eine Lösung des Ketons in wenig Nitro-benzol einige Zeit bis nahe zum Sieden erhitzten, bis die Intensität der Lösung nicht mehr zunimmt. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in schwarzgrünen Nadeln ab, die nach dem Auswaschen aus Eisessig umkristallisiert werden. Schwer löslich in den gebräuchlichen niedriger siedenden Lösungsmitteln.

0.2010 g Sbst.: 0.1862 g Ba SO<sub>4</sub>.  
 $C_{32}H_{16}O_2S_2$ . Ber. S 12.90. Gef. S 12.80.

Erwärmt man die braungelbe Lösung gleicher Mol. 1-Keto-[1,9-anthraceno-penthiophen] und  $\alpha$ -Isatin-anilid in wenig Pyridin einige Zeit auf dem Wasserbade, so erstarrt sie zu einem Brei dunkler Nadeln, die durch Umkristallisieren aus Pyridin, Chinolin oder Tetrachlor-äthan leicht gereinigt werden können. Der entstandene Küpenfarbstoff ist als [Anthraceno-penthiophen]-indol-indigo (VIII.) aufzufassen, womit eine Stickstoff-Bestimmung übereinstimmt.

0.1264 g Sbst.: 3.9 ccm N (19°, 760 mm).  
 $C_{24}H_{18}O_2SN$ . Ber. N 3.69. Gef. N 3.56.

Die Untersuchung wurde 1918 im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie begonnen und im Institut für organische Chemie der techn. Hochschule zu Darmstadt fortgesetzt.

---

<sup>1)</sup> vergl. P. Friedländer und St. Kielbasinski. B. 44, 3100 [1911].

---