Alkohol und Wasser gewaschen. Das Reaktionsprodukt bestand aus braunen glänzenden Nadelchen, 0,7 g (97 Proz. der Theorie), die gegen 495° schmolzen.

0,1568 g gaben 6,4 ccm Stickgas bei 17° und 760 mm Druck.

Ber. für $C_{28}H_{10}O_2N_2Br_2$ (566)	Gef.
N	4,95
	4,80

Dibromflavanthren ist in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln unlöslich und auch siedendes Nitrobenzol löst nur Spuren. Konz. Schwefelsäure wird rotbraun, rauchende Schwefelsäure violett gefärbt. Die alkalische Hydrosulfitlauge ist tiefblau. Baumwolle wird in gleichen Tönen angefärbt, die beim Verhängen an der Luft in ein schönes, leuchtendes Orange übergehen.

b) Aus 3-Brom-2-aminoanthrachinon. 10 g Antimonpentachlorid wurden in 30 ccm Nitrobenzol gelöst und 3 g 3-Brom-2-aminoanthrachinon in kleinen Portionen eingetragen. Es wurde dann 1 Stunde in offenem Kolben zum Sieden erhitzt, wobei sich schöne, lange Nadeln abschieden. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Nitrobenzol, Alkohol, Salzsäure und Wasser gewaschen. Das Reaktionsprodukt wog 0,95 g (33,6 Proz. der Theorie) und bestand aus braunen Nadeln, die völlig identisch waren mit der vorstehend beschriebenen Substanz.

0,1533 g gaben 0,1014 AgBr.

Ber. für $C_{28}H_{10}O_2N_2Br_2$ (566)	Gef.
Br	28,27
	28,17

III. Über Anthrachinonthiazole;

von Fritz Ullmann und Walter Junghans.

Behandelt man o-Halogenaminoanthrachinone mit thiolbenzoesaurem Kalium, so entstehen unter Verwendung von Naphthalin als Lösungsmittel direkt Phenylthiazol-derivate. Das aus dem 1-Chlor-2-aminoanthrachinon er-

haltene erwies sich als identisch mit dem aus Benzyliden-2-aminoanthrachinon und Schwefel hergestellten Farbstoff.¹⁾

Größere Schwierigkeiten machte die Reindarstellung des aus 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon und Kaliumthiobenzoat entstehenden Produktes. Die Bildung des Thiazols geht sehr rasch von statten, selbst in amyalkoholischer Lösung. Daneben tritt gleichzeitig, wenn auch langsamer, das zweite in 3-Stellung befindliche Bromatom in Reaktion und wird durch Schwefel ersetzt. Dem Endprodukt kommt folgende Formel zu:

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß 1-Chloranthrachinon mit Kaliumthiobenzoat unter Bildung des 1,1'-Dianthrachinonyldisulfides reagiert.

Dieser Körper verdankt seine Entstehung offenbar der intermediären Bildung des Benzoylmercaptoanthrachinons. Dieses wird unter den gewählten Versuchsbedingungen sofort verseift und das entstandene Mercaptan oxydiert. Verwendet man dagegen 2-Chloranthrachinon, so erfolgt, wie vorauszusehen war, keine Umsetzung, während unter Verwendung der Bromverbindung 2,2'-Dianthrachinonyldisulfid erhalten wurde.

Experimenteller Teil.

Das für die Kondensation nötige Kaliumthiobenzoat wurde nach den Angaben von Kym²⁾ gewonnen und als Rohprodukt benutzt.

¹⁾ D.R.-P. Nr. 229165 der Aktien-Ges. für Anilin-Fabrikation.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3432 (1899).

2-Phenyl-4,5-[2,1-anthrachinon]-thiazol,

Das 1,2-Anthrachinonphenylthiazol wurde nach zwei Methoden hergestellt: a) aus 1-Chlor-2-aminoanthrachinon und thiolbenzoesaurem Kalium; b) aus Benzyliden-2-aminoanthrachinon durch Verschmelzen mit Schwefel bei Gegenwart von Naphthalin gemäß D.R.-P. Nr. 229165.

Von diesen beiden Verfahren verdient das erste bei weitem den Vorzug. Man umgeht die Darstellung der leicht zersetzlichen Benzylidenverbindung und erhält in guter Ausbeute ein ziemlich reines Produkt. Infolge der langsamen Reaktion des Schwefels sind die Ausbeuten nach b) bedeutend geringer, und ebenso läßt die Reinheit zu wünschen übrig.

a) Aus 1-Chlor-2-aminoanthrachinon. Die Kondensation von thiolbenzoesaurem Kalium mit vorstehender Verbindung verlief in amylalkoholischer Lösung sehr langsam. Nach neunstündigem Kochen hatten sich aus 3 g Chlorderivat nur 0,4 g Thiazol gebildet. In Nitrobenzollösung wurden unter gleichen Bedingungen nach vierstündigem Kochen nur 0,8 g reines Thiazol erhalten. Besser wurden die Ausbeuten erst bei Verwendung von Naphthalin als Lösungsmittel.

3 g 1-Chlor-2-aminoanthrachinon wurden mit 3 g Kaliumthiobenzoat und 9 g Naphthalin 3 Stunden im Ölbad auf etwa 225° erhitzt. Die anfangs braune Lösung wurde mehr und mehr grünstichig. Das etwas abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit 50 ccm Toluol versetzt, abfiltriert und der Rückstand erst mit 50 ccm Toluol, dann mit 100 ccm Alkohol ausgekocht und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 3,1 g (79,5 Proz. der Theorie), Schmelzp. 273°. Das schon sehr reine Rohprodukt wurde aus der 20fachen Menge Nitrobenzol umkrystallisiert, wobei 2,75 g gelbgrüne, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 291° korr. gewonnen wurden.

0,1456 g gaben 0,3940 CO₂ und 0,0434 H₂O.

0,1788 g „ 6,4 ccm Stickgas bei 16° und 757 mm Druck.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₁ O ₂ NS (341)	Gef.
C	73,90	73,80
H	3,23	3,33
N	4,10	4,21

Das Phenylanthrachinonthiazol ist in Äther, Alkohol und Aceton unlöslich. Eisessig und Benzol lösen beim Erwärmen nur Spuren, etwas besser löst Xylol. Pyridin löst es nur wenig, während es in Nitrobenzol in der Wärme mit gelbgrüner Farbe leicht löslich ist. Konz. Schwefelsäure wird olivbraun gefärbt. Aus der violetten alkalischen Hydrosulfitküpe wird der Farbstoff gut von der Pflanzenfaser aufgenommen. Durch Luftoxydation geht er in ein grünstichiges Gelb über.

b) Aus *Benzyliden-2-aminoanthrachinon und Schwefel*. Das als Ausgangsmaterial dienende Benzyliden-2-aminoanthrachinon ist schon von Kaufler¹⁾ beschrieben. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 195° korr., während 185 bis 187° angegeben ist.

5 g Benzyliden-2-aminoanthrachinon wurden mit 1,1 g Schwefel in 20 g Naphthalin 18 Stunden zum Sieden erhitzt. Es entwich Schwefelwasserstoff. Das ausgegossene Reaktionsgemisch wurde nach dem Erstarren fein gepulvert und zweimal mit je 60 ccm Benzol ausgekocht. Man erhielt so 2,4 g eines gelbbraunen Produktes vom Schmelzp. 255°. Nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol schmolz es bei 291°. Der Mischschmelzpunkt mit dem auf andere Art dargestellten Thiazol war gleichfalls 291°.

2-Phenyl-4,5-[1,2-anthrachinon]-thiazol,

¹⁾ Zeitschr. f. Farbench. 2, 471 (1903).

Als Ausgangsmaterial diente das nach dem D.R.-P. Nr. 160169 der Farbenfabriken vorm Bayer & Co., Elberfeld, hergestellte 1-Amino-2-bromanthrachinon. In amyalkoholischer oder Nitrobenzollösung konnte keine Umsetzung erreicht werden. Die Verbindung wurde schließlich auf folgende Weise hergestellt:

3 g 1-Amino-2-bromanthrachinon wurden mit 3 g Kaliumthiobenzoat und 9 g Naphthalin 3 Stunden auf 220—230° im Ölbad erwärmt. Nach dem Abkühlen auf etwa 100° wurde das Reaktionsgemisch zur Entfernung des Naphthalins mit Alkohol behandelt und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Es wurden 2,8 g (= 88 Proz.) eines rotbraunen Pulvers erhalten vom Schmelzp. 215 bis 220°. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol, unter Zusatz von wenig Tierkohle, wurden 1,6 g (= 47 Proz.) Thiazol in Gestalt hellbrauner Nadelchen gewonnen. Es schmolz bei 260° korr.

0,1525 g gaben 0,4124 CO₂ und 0,0496 H₂O.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₁ O ₂ NS (341)	Gef.
C	73,90	73,75
H	3,23	3,64

Die Substanz ist unlöslich in Äther, Alkohol und Aceton. Mit gelbbrauner Farbe löst sie sich beim Erwärmen schwer in Eisessig und den aromatischen Kohlenwasserstoffen. In Pyridin, Nitrobenzol und Anilin ist sie mit rotbrauner Farbe leicht löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun. Die alkalische Hydro-sulfitküpe ist violett und die in gleichen Tönen angefärbte Pflanzenfaser wird beim Verhängen gelb, jedoch ist das Produkt farbschwach.

2-Phenyl-4,5-[2,3-anthrachinon]-thiazol,

Zur Darstellung dieser Verbindung dient 3-Brom-2-aminoanthrachinon. Auch hier erwies es sich am zweckmäßigsten, die Umsetzung bei der Temperatur des siedenden Naphthalins vorzunehmen.

2 g 2-Amino-3-bromanthrachinon wurden mit 2 g Kaliumthiobenzoat und 10 g Naphthalin 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 100° wurde das Reaktionsgemisch mit 40 ccm Benzol versetzt, aufgekocht, der Rückstand heiß abgesaugt und mit heißem Benzol, Alkohol und Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 0,95 g, das sind 46,3 Proz. der Theorie, Schmp. 310° .

Es wurde zweimal aus Nitrobenzol unter Zusatz von wenig Tierkohle umkrystallisiert, wobei 0,5 g schwach gelbliche, spießförmige Krystalle erhalten wurden, die bei $336\text{--}337^{\circ}$ korr. schmolzen.

0,1504 g gaben 0,4067 CO_2 und 0,0458 H_2O .

0,1516 g „ 5,2 ccm Stickgas bei 16° und 757 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ (341)		Gef.
C	73,90	73,75
H	3,23	3,41
N	4,10	4,04

Die Substanz ist in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig vollkommen unlöslich. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe lösen sie in der Wärme nur in geringer Menge mit gelber Farbe; ebenso Pyridin. In Nitrobenzol und Anilin löst sie sich schwierig in der Kälte, bedeutend besser beim Erwärmen. Konz. Schwefelsäure wird orange gefärbt. Das Produkt besitzt keinerlei Farbstoffcharakter.

Di-[phenylthiazol-2,1,2',1'-anthrachinonyl]-3,3'-disulfid
(Formel siehe Einleitung).

Das Dibromaminoanthrachinon reagiert auf verschiedene Weise mit dem thiolbenzoesauren Kalium. Der erste Teil der Umsetzung, die Bildung des Thiazols, verläuft selbst in amylalkoholischer Lösung sehr rasch. Aber gleichzeitig reagiert auch das Brom in 3-Stellung

unter Bildung des Disulfides. Da das so entstehende Bromthiazol nicht gereinigt werden konnte, so wurde auf die Gewinnung die Disulfides hingearbeitet und wie folgt verfahren: 5 g 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon wurden in 50 ccm Amylalkohol mit 7,5 g Kaliumthiobenzoat 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Ohne daß vorher vollständige Lösung eingetreten war, schied sich bald ein gelbgrünes Produkt ab. Dieses enthielt bei einer Reaktionsdauer von 2 Stunden noch etwa 9 Proz. Brom. Nach weiterem sechsstündigen Erhitzen konnte kein Halogen mehr nachgewiesen werden. Das Produkt wurde nach dem Absaugen mit heißem Xylol, Alkohol und Wasser gründlich gewaschen. Die Ausbeute betrug 5 g (100 Proz. der Theorie), es schmolz bei etwa 385° unscharf. Auch durch öfteres Umlösen aus Nitrobenzol oder Pyridin konnte es nicht in krystallinischer Form erhalten werden.

0,1593 g	gaben	0,3951 CO_2	und	0,0407 H_2O .
0,1864 g	„	0,4634 CO_2	„	0,0472 H_2O .
0,1542 g	„	5,2 ccm Stickgas	bei 21° und 763 mm Druck.	
0,1873 g	„	0,2355 BaSO_4 .		

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_4$ (744)	Gef.	
C	67,74	67,64	67,80
H	2,70	2,86	2,83
N	3,77	3,93	
S	17,20	17,27	

Das Thiazoldisulfid ist in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig und den aromatischen Kohlenwasserstoffen selbst in der Wärme fast unlöslich. Nitrobenzol, Anilin, Pyridin nehmen es schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas, besonders gut beim Erhitzen auf. Die Farbe der Lösungen ist gelbgrün. Konz. Schwefelsäure löst mit olivgrüner Farbe. Wasser fällt daraus grüne Flocken des Thiazoldisulfids. Die alkalische Hydrosulfitküpe ist violett und färbt Pflanzenfaser in gleichen Tönen an. Beim Verhängen an der Luft geht diese Farbe in ein trübes Gelbgrün über.

Anthrachinon-1,1-disulfid,

Diese Verbindung wurde bei der Umsetzung von 1-Chloranthrachinon mit thiolbenzoesaurem Kalium erhalten. Die Umsetzung geht glatt schon in amylalkoholischer Lösung vor sich.

1 g 1-Chloranthrachinon und 1 g Kaliumthiobenzoat wurden in 20 ccm Amylalkohol unter Rückfluß zu lebhaftem Sieden erhitzt. Aus der schwach bräunlich gefärbten Lösung schied sich schon nach kurzer Zeit das Reaktionsprodukt als gelbes Pulver ab. Nach zweistündigem Kochen wurde heiß abfiltriert, mit Alkohol nachgespült und zur Entfernung des Kaliumchlorids mit heißem Wasser gewaschen. Auf diese Weise wurde 0,8 g (= 80 Proz.) eines gelbgrünen amorphen Körpers erhalten, der bei 354° schmolz. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhielt man ihn in kleinen, rautenförmigen, lebhaft glänzenden Krystallen von gelber Farbe und dem Schmelzp. 359° .

0,1619 g gaben 0,4166 CO_2 und 0,0460 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$ (446)	Gef.
C	70,29	70,18
H	2,9	3,18

Das Disulfid ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich, in der Wärme geht es nur sehr wenig mit gelbgrüner Farbe in Lösung. Etwas mehr löst es sich in Nitrobenzol und Pyridin. Das Produkt ist also mit der von Gattermann¹⁾ aus Anthrachinon-1-mercaptan hergestellten Substanz identisch.

¹⁾ Diese *Annalen* **393**, 137 (1912).