

Weise sie zustande kommen, wenn der Zersetzungsprozeß in den Dunkelraum vor der Kathode zu verlegen ist. Es kann dabei ebenso wohl an eine Adsorption von Kohlenwasserstoff durch den sich ausscheidenden Kohlenstoff, wie an eine partielle Zersetzung von Kohlenwasserstoff-Molekülen und Vereinigung ihrer Spaltungsstücke zu kohlenstoffreichen Verbindungen gedacht werden.

Beachtenswert ist schließlich noch, daß der auf der Kathode abgeschiedene Kohlenstoff durch die auftreffenden Atomstrahlen keine Graphitisierung erfährt, obwohl deren Wirkung derjenigen extrem hoher Temperaturen entsprechen müßte. Man kann hierin einen neuen Beweis dafür erblicken, daß eine bestimmte Kohlenstoffart primär unter spezifischen Bedingungen entsteht, nicht aber nachträglich in eine andere umgewandelt werden kann.

Bern, Anorgan. Laboratorium der Universität.

78. Kurt Braß und Ludwig Köhler:

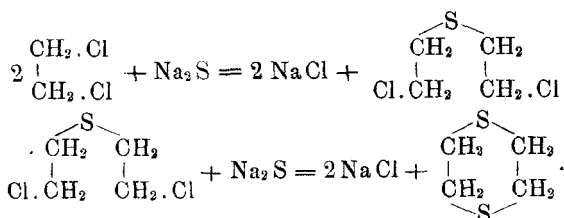
Das Dibenzothianthren-dichinon. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chemisch-techn. Laboratorium der Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 27. Januar 1921.)

Ein Vortrag über 2,3-Dichlor- α -naphthochinon, den Hr. F. Ullmann am 13. Dezember 1920 in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehalten hat¹⁾, veranlaßt uns, schon jetzt einige Mitteilungen über Versuche zu machen, deren endgültiger Abschluß im ganzen noch mehr Material erfordern wird.

Bei der Einwirkung von Schwefelnatrium auf Äthylenchlorid²⁾ bildet sich zunächst das giftige β, β' -Dichlor-diäthylsulfid oder Thiodiglykolchlorid, welches sich mit einem weiteren Molekül Schwefelnatrium in das cyclische [Diäthylendisulfid-1.4] umwandelt:



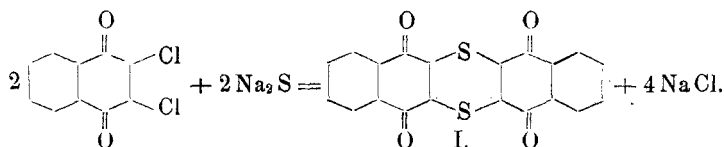
¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Ist inzwischen in den Berichten (B. 54, 259 [1921]) erschienen.

²⁾ V. Meyer, B. 19, 3259 [1886] u. B. 20, 3263 [1887]; M. Gomberg, Am. Soc. 41, 1414 [1919].

Auch Äthylenbromid läßt sich in derselben Weise mit Hilfe von Schwefelnatrium in Diäthylendisulfid überführen.

Bei dem Studium der Synthese einer bestimmten Klasse von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen erschien es uns zunächst wichtig, die Grundgerüste solcher Farbstoffe durch Verkettung chinoider Komplexe mit Schwefel aufzubauen. Wir wendeten daher die obige Reaktion auf 2,3-Dichlor- α -naphthochinon, bezw. das entsprechende Dibrom-Derivat an, denn diese beiden vicinal dihalogenierten α -Naphthochinon-Abkömmlinge sind leicht zugänglich und stellen ein billiges Ausgangsmaterial dar.

Dabei zeigte sich, wie nicht anders zu erwarten war, daß die Behandlung von 2,3-Dichlor- (od. Dibrom-) α -naphthochinon mit Schwefelnatrium in ganz glatter Reaktion zu einer Verknüpfung zweier Naphthochinon-Moleküle durch zwei Schwefelatome, d. h. zur Bildung des Dibenzo-thianthren-dichinons (I.) führt:



Die Vereinigung geht sehr leicht vor sich. Sie tritt z. B. in alkoholischer Lösung ein und scheint dann auch in der Kälte und in ganz verdünnter Lösung zu der erwarteten Umsetzung zu führen, was man an der sofort auftretenden tief rotviolettten Färbung erkennt. Auch schon beim Zusammenreiben von krystallisiertem Schwefelnatrium mit 2,3-Dichlor- α -naphthochinon im Porzellanmörser findet die Umsetzung statt.

Sie tritt ferner ein, und dieses kann als die beste Darstellungsmethode gelten, wenn man 2,3-Dichlor- α -naphthochinon mit überschüssigem, krystallisiertem Schwefelnatrium so lange erhitzt, bis fast alles von letzterem herrührende Krystallwasser verdampft ist. Sofort nach Zugabe des Dichlornaphthochinons zu dem in seinem Krystallwasser geschmolzenen Schwefelnatrium tritt eine tiefe grünblaue Färbung auf, und die so gefärbte Schmelze gibt sich alsbald als Küpe zu erkennen: Von oben her, wo der Luftsauerstoff Zutritt hat, beobachtet man Rotfärbung der blaugrünen Flüssigkeit. Zur Abscheidung des Reaktionsproduktes verdünnt man die Schmelze mit Wasser, schüttelt mit Luft durch, vervollständigt die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd, filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus. Man erhält das Rohprodukt als violettrotes Pulver, das sich aus Pyridin leicht umkrystallisieren läßt. So gereinigt, bildet Dibenzo-

thianthren-dichinon lange, spitze, violettrot gefärbte Nadeln, die bei 309° schmelzen.

0.1290 g Sbst.: 0.1578 g BaSO₄.

C₂₀H₈O₄S₂. Ber. S 17.02. Gef. S 16.80.

Wenn man die mit Wasser verdünnte Schwefelnatrium-Schmelze mit Wasserstoffsuperoxyd nur unvollständig oxydiert hat und dann ansäuert, so tritt ein blauer Niederschlag auf; man filtriert und wäscht aus. Die so isolierte blaue Verbindung löst sich in Pyridin mit prächtig blauer Farbe und krystallisiert aus dieser Lösung in dunkelblauen, zu Büscheln vereinigten feinen Nadeln. Allem Anschein nach handelt es sich hier um eine niedrigere Oxydationsstufe, als dem roten Dibenzo-thianthren-dichinon entspricht, denn das letztere läßt sich bei der Reduktion in saurer Lösung in dieselbe blaue Substanz überführen. Auch spricht die Farbenänderung der blauen Lösungen in Pyridin und Nitro-benzol, die an der Luft schnell rot werden, für diese Anschauung. Gegen Alkalien ist die blaue Substanz unbeständig, die Farbe schlägt nach grün um (Alkalisalz) und wird beim Ansäuern wieder blau. Es sind Versuche im Gange zur Feststellung, ob in der blauen Substanz ein dimolekulares oder ein intramolekulares Chinhydron vorliegt.

Bei der acetylierenden Reduktion der neuen Verbindung mit Essigsäure-anhydrid und Zinkstaub kann man ohne Schwierigkeit die aus Nitro-benzol, in farblosen Blättchen krystallisierende Tetraacetylverbindung des entsprechenden Hydrochinons, des Dibenzo-tetraoxy-thianthrens, gewinnen.

0.0961 g Sbst.: 0.0811 g BaSO₄.

C₂₈H₂₀O₈S₂. Ber. S 11.67. Gef. S 11.59.

Die Tetrabenzoylverbindung läßt sich am besten aus der Hydrosulfitküpe des Dibenzo-thianthren-dichinons mittels Benzoylchlorids isolieren. Beide werden leicht durch alkoholisches Kali gespalten.

Das freie Hydrochinon wird dargestellt, indem man in eine alkalische Suspension von 2.3-Dichlor- α -naphthochinon Schwefelwasserstoff einleitet. Dabei tritt auch hier die schon oben erwähnte grünblaue Färbung auf, die aber bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff verschwindet; es bildet sich ein gelbweißer Niederschlag, der im Kohlensäurestrom abgesaugt wird. Preßt man ihn auf Ton, so wird das Hydrochinon durch Luftoxydation alsbald blau.

Mit Schwefelnatrium- oder alkalischer Natriumhydrosulfit-Lösung reduziert und zu einer gelbgefärbten Küpe in Lösung gebracht, zeigt Dibenzo-thianthren dichinon nur geringe Verwandtschaft zur

ungebeizten Pflanzenfaser. Diese Tatsache hat nach ähnlichen Erfahrungen, welche R. Scholl und Chr. Seer mit dem linearen Dianthrachinonylendisulfid¹⁾ gemacht haben, nichts Überraschendes.

Weitere Umsetzungen mit dem 2.3-Dichlor- α naphthochinon behalten wir uns vor.

74. Julius v. Braun und Georg Kirschbaum:
Über Benzopolymethylen-Verbindungen, II.: Über bromhaltige
alicyclische Substitutionsprodukte des Tetrahydro-naphthalins
(Tetralins) und über Δ^1 -Dihydro-naphthalin (Δ^1 -Dialin).

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 16. Februar 1920.)

(Eingegangen am 7. Januar 1921.)

Von den Benzopolymethylenverbindungen ist bis jetzt auf das Verhalten gegen Brom nur das Hydrinden, und zwar von Perkin und Révay²⁾, untersucht worden: die beiden Forscher fanden, daß — selbst bei Gegenwart eines Lösungsmittels (Chloroform) — gleichzeitig der aromatische und der alicyclische Ring durch je ein Bromatom substituiert werden, begnügten sich aber im übrigen mit einer nur oberflächlichen Untersuchung des entstehenden Dibromids. Obwohl das Hydrinden einfacher als das ringhomologe Tetrahydro-naphthalin zusammengesetzt ist, haben wir, als wir in Fortsetzung der in der I. Mitteilung³⁾ beschriebenen Versuche zur Untersuchung der Halogeneinwirkung auf die Benzopolymethylene übergingen, das Hydrinden nach einigen orientierenden Versuchen etwas zurückgestellt, nachdem sich ergab, daß das Tetrahydro-naphthalin durchsichtigere und einfachere Verhältnisse bietet.

Wird das Tetrahydro-naphthalin, das bekanntlich in neuerer Zeit durch die schönen Laboratoriumsversuche G. Schröters und durch die in den Tetralin-Werken in großem Maßstab geleistete Arbeit zu einem besonders leicht zugänglichen Kohlenwasserstoff geworden ist, mit Brom behandelt, so erweist es sich — im Gegensatz zum Hydrinden — als völliges Analogon eines alkylierten Benzols. In der Kälte tritt im Dunklen kaum eine Umsetzung ein; bei Gegenwart von etwas Eisen, oder besser von einer Spur Jod, wird schon bei -10° mit Leichtigkeit der Benzolkern unter Bildung eines unter 15 mm bei etwa $140\text{--}145^\circ$ siedenden Gemisches von α - und β -Brom-tetrahydro-naphthalin substituiert; bei höherer Tempe-

¹⁾ B. 44, 1233 [1911].

²⁾ B. 26, 2251 [1893].

³⁾ B. 53, 1155 [1920].