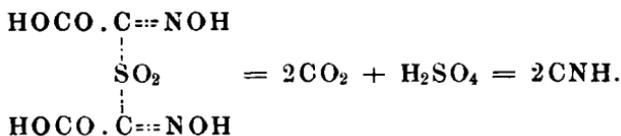


dass sich aber dieses Product sofort in Kohlensäure, Schwefelsäure und Blausäure spaltet:



Vorausgesetzt, dass die Reaction wirklich so verläuft, wie hier angenommen, wäre bei den höheren Homologen der Sulfodiessigsäure ausser Kohlensäure und Schwefelsäure Nitrile resp. ihre Spaltungsproducte zu erwarten. Ich gedenke demnächst darüber zu arbeiten.

630. J. M. Lovén: Zur Kenntniss der Perkin'schen Reaction. Synthese einer schwefelsubstituirtten Zimmtsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 8. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem gefunden war, dass aus Sulfonderivaten der Fettsäuren höhere Homologen sich darstellen lassen, konnte es von Interesse scheinen, zu versuchen, ob derartige Synthesen auch mit den durch zweiwerthigen Schwefel substituirtten Fettsäuren möglich seien. Ein derartiger Versuch mit Thiodiglycolsäureäther, Natriumäthylat und Jodmethyl gab indessen negatives Resultat. Der Schwefel ist offenbar nicht negativ genug, um Ersetzbarkeit des am angrenzenden Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffs herbeizuführen.

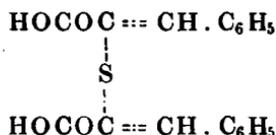
Es giebt aber eine andere Synthese, die sich auf die Fettsäuren anwenden lässt, die Perkin'sche, deren Anwendbarkeit auch auf schwefelsubstituirtte aliphatische Säuren zu prüfen jetzt nahe lag. In der That habe ich aus Thiodiglycolsäure und Benzaldehyd auf folgende Weise ein schwefelhaltiges Condensationsproduct bekommen.

Je 15 g Thiodiglycolsäure, 20 g Benzaldehyd und 40 g Essigsäureanhydrid wurden zusammen erwärmt, bis sich die Thiodiglycolsäure gelöst hatte. Es wurden jetzt 5—10 g geschmolzenes, aber nicht gepulvertes (um Zusammenballen vorzubeugen), wasserfreies Natriumacetat hinzugesetzt und am Rückflusskühler $\frac{3}{4}$ —1 Stunde erhitzt. Das Natriumsalz ändert zunächst sein Aussehen, quillt auf und verwandelt sich in undurchsichtige, undeutlich krystallinische Aggregate. Als ich

einmal die Erhitzung in diesem Stadium unterbrach, wurde dieser Körper als thiodiglycolsaures Natrium erkannt. Während der weiteren Erhitzung färbte sich die Masse immer dunkler. Ueber eine Stunde zu erhitzen ist nicht rathsam.

Beim Eingiessen des Kolbeninhalts in Wasser schied sich ein braunes Oel ab, das allmählich zu einem von einem schmierigen Liquidum durchtränkten Krystallkuchen erstarrte. Vom letzteren wurde die wässerige Flüssigkeit abgegossen und die halb feste Masse auf einen unglasirten Teller gebracht. Das darauf bleibende braungelbe, krystallinische Pulver kann durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden; doch lässt sich die Substanz so nur schwierig ganz rein erhalten. Zur vollständigen Reinigung wird sie am besten in das Natriumsalz übergeführt, letzteres unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und durch Salzsäure zersetzt.

Der so erhaltene Körper krystallisirt aus Alkohol in kleinen, blassgelben Nadeln, die nicht unzersetzt schmelzen. Sowohl seiner Entstehung als der Analyse nach, ist er unzweifelhaft als eine schwefel-substituirte Zimmtsäure:



aufzufassen.

Analysenresultat:

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	IV.	V.
C	66.26	65.78	65.53	66.35	— pCt.
H	4.29	4.64	4.73	4.54	— „
S	9.82	—	—	—	9.50 „
O	19.63	—	—	—	— „
	100.00				

Die Analysen I, II und IV sind mit Substanz, die aus dem Rohproduct durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gewonnen war, die Analyse III mit aus dem Natriumsalze ausgeschiedener Säure ausgeführt.

Die Säure ist in Wasser ganz unlöslich, löst sich ziemlich leicht in Alkohol, namentlich heissem. In Aether löst sie sich sehr leicht, schwieriger in Chloroform. Farblos konnte ich den Körper nicht erhalten.

Das Natriumsalz bildet silberglänzende, dünne, an der Luft leicht verwitternde Tafeln. In einer kalten, einigermaassen concentrirten

Sodalösung ist es fast unlöslich. Die Säure wird deshalb von Natriumcarbonat in der Kälte kaum angegriffen.

	Berechnet für $\text{Na}_2\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{SO}_4$	Gefunden	
		I.	II.
Na	12.43	12.58	12.60 pCt.

Das Salz war bei 150° getrocknet.

Die Krystallwasserbestimmung ergab (bei 150°):

	Berechnet für $\text{Na}_2\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{SO}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	11.84	11.41	11.39 pCt.

Aus der Lösung des Salzes wird die Säure durch Salzsäure oder Essigsäure völlig amorph ausgeschieden, wird aber nach dem Lösen in Alkohol wieder krystallisirt erhalten.

Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Säure ein. Ein bromhaltiges Derivat bekam ich indessen durch Erhitzen von 1 Molekül Säure mit 2 Molekülen Brom in Chloroformlösung im geschlossenen Rohr auf 100°. Nach dem Erkalten hatten sich aus der gelblichrothen Chloroformlösung lange, haarfeine, goldgelbe Nadeln und eine kleine Menge einer dunkelrothen, wässerigen Flüssigkeit abgesondert. Beim Oeffnen entwich eine beträchtliche Menge Bromwasserstoff, so dass die Einwirkung keine einfache Addition gewesen war. Die Krystalle wurden abfiltrirt und waren nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol im Aussehen der nicht mit Brom behandelten Säure sehr ähnlich, nur etwas tiefer gelb, grösser und in Alkohol leichter löslich. Aus diesem Lösungsmittel konnte die Substanz in kurzen, schiefen Prismen erhalten werden.

Die Analyse ergab (nach Carius):

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{SO}_4$	Gefunden
Br	33.06	32.6 pCt.
S	6.6	6.2 »

Der Körper scheint also kein Additions-, sondern ein Substitutionsproduct der schwefelsubstituirtten Zimmtsäure zu sein. Es ist noch nicht festgestellt, ob das Brom in die Phenylradicale oder die Seitenketten eingetreten ist, was sich wohl durch eine Oxydation entscheiden lassen wird. Gegen Kaliumpermanganat ist der Körper sehr beständig.

Die Ausbeute an dieser bromhaltigen Substanz ist ziemlich gering, da zugleich eine beträchtliche Menge eines gelben Harzes entsteht, das nach dem Abdampfen der Chloroformlösung zurückbleibt und woraus keine einheitliche Substanz isolirt werden konnte.

Bei der oben beschriebenen Reaction zwischen Thiodiglycolsäure, Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ist die Ausbeute

sehr schwankend, wie es scheint hauptsächlich von der angewandten Menge Natriumacetat abhängig. Die für den Verlauf der Reaction günstigste Menge ist nicht genau festgestellt, liegt aber zwischen den angegebenen Grenzen. Nimmt man z. B. ein der Thiodiglycolsäure gleiches Gewicht Natriumacetat, so bekommt man nur wenig Condensationsproduct. Andererseits wurde davon keine Spur erhalten bei Versuchen, die unter übrigens denselben Bedingungen, aber ohne Natriumacetat angestellt wurden.

Was den Verlauf der Reaction betrifft, so wird zunächst, wie oben gesagt, die Essigsäure aus ihrem Natriumsalz durch Thiodiglycolsäure verdrängt. In diesem Falle geschieht also die Condensation zwischen dem Benzaldehyd und dem Natriumthiodiglycolat, während das Essigsäureanhydrid wahrscheinlich wasserentziehend wirkt. Zimmtsäure scheint unter den angegebenen Bedingungen in irgend bemerkbarer Menge nicht zu entstehen. Jedenfalls condensirt sich der Benzaldehyd ungleich leichter und schneller mit Thiodiglycolsäure als mit Essigsäure.

**631. L. Gattermann und A. Kaiser: Zur Synthese des
m-Chlor-*p*-Toluchinolins.**

(Eingegangen am 10. December; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die bescheidene Untersuchung über Chlor-Toluchinolin, welche wir im Heft 14 dieser Berichte veröffentlicht haben, veranlasst Hrn. Professor Lothar Meyer zu einer sehr gereizten Erklärung (Heft 16, 2902), welche aussagt, dass zwei seiner Schüler eine ähnliche Arbeit begonnen haben, die abbrechen zu lassen er nicht gesonnen sei. Wir bedauern lebhaft, den berühmten Gelehrten gekränkt zu haben, vermögen uns jedoch den Grund seines Unmuthes nicht zu erklären; denn da er bisher über den Gegenstand nichts publicirt hatte, konnten wir doch unmöglich eine Collision mit ihm voraussehen. Wir beeilen uns aber, zu erklären, dass wir unsere Versuche nicht weiter fortsetzen werden.

Göttingen, Universitätslaboratorium.