

0.1920 g Sbst.: 0.4845 g CO₂, 0.0880 g H₂O.
 C₁₀H₉O₂N. Ber. C 68.6, H 5.1.
 Gef. » 68.8, » 5.05.

2. *p*-Tolyl-succinimid.

11 g *p*-Toluidin wurden mit 10 g Bernsteinsäureanhydrid und 200 g Wasser am Rückflusskühler solange gekocht, bis eine entnommene Probe fast keine Diazoreaction mehr gab. Beim Erkalten schied sich das gebildete Reactionsproduct in grossen Nadeln aus, die, mit verdünnter Sodalösung gewaschen, den Schmp. 150° ergaben. Zur Analyse wurden sie nochmals aus Wasser umgelöst.

0.1914 g Sbst.: 0.4873 g CO₂, 0.1008 g H₂O.
 C₁₁H₁₁O₂N. Ber. C 69.8, H 5.8.
 Gef. » 69.43, » 5.85.

3. β -Naphthyl-succinimid.

14 g β -Naphthylamin wurden mit 10 g Bernsteinsäureanhydrid und 200 ccm Wasser unter Rühren 10 Stunden lang unter Rückflusskühlung gekocht. Nach dem Erkalten wird das als krystallinischer Niederschlag ausgeschiedene β -Naphthylsuccinimid mit kalter, verdünnter Sodalösung gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 183°.

0.1035 g Sbst.: 0.2837 g CO₂, 0.0523 g H₂O.
 C₁₄H₁₁O₂N. Ber. C 74.7, H 4.9.
 Gef. « 74.68, » 5.60.

Wien, am 1. April 1904.

246. H. Apitzsch: Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Dibenzylketon.

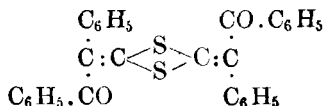
(I. Mittheilung aus dem Pharmac.-chem. Institut der Universität Erlangen).
 (Eingegangen am 13. April 1904.)

Lässt man Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von gepulvertem Aetzkali auf Desoxybenzoïn einwirken, so entsteht das von Bergreen¹⁾ aus Desoxybenzoïn mittels Thiophosgen und Natriumäthylat zuerst dargestellte Thiocarbonyldesoxybenzoïn, C₆H₅.C(CS).CO.C₆H₅, der einfachste Vertreter der von Victor Meyer²⁾ und seinen Schülern

¹⁾ Diese Berichte 21, 350 [1888].

²⁾ Diese Berichte 21, 353 [1888]; 23, 1571 [1890]; 24, 3535 [1891]; 25, 1728 [1892]; 25, 2239 [1892].

näher untersuchten Desaurine. Auf Grund des Aussehens und Verhaltens der Verbindungen hielt Victor Meyer die einfache oben angegebene Formel des Desaurins für unwahrscheinlich, und in der That erhielt Beckmann¹⁾ bei Molekulargewichtsbestimmungen für die doppelte Molekulargrösse stimmende Zahlen. Victor Meyer stellte daraufhin für das Desaurin folgende Formel auf:



Ein directer Beweis für diese Formel konnte jedoch durch die diesbezüglichen Arbeiten nicht erbracht werden, sodass die Constitution des Desaurins bis jetzt unaufgeklärt ist.

Dem einfachsten Desaurin analoge Verbindungen sind von V. Meyer aus *p*-Chlordesoxybenzoïn, aus dem methylirten und dem phenylirten Desoxybenzoïn ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$) sowie aus Thienylbenzylketon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, erhalten worden, während Methylbenzoïn, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wie zu erwarten war, mit Schwefelkohlenstoff kein Desaurin gab.

Es lag nahe, die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Ketone auszudehnen, die nicht eine, sondern zwei oder mehr CH_2 -Gruppen enthielten. Reagirten in diesen Verbindungen die Methylengruppen analog der im Desoxybenzoïn enthaltenen, so war zu erwarten, dass durch die Vermehrung der eintretenden CS-Gruppen der Farbstoffcharakter der Verbindungen erhöht werde. Ein Studium dieser Körper erschien aber auch besonders deshalb von Interesse, da event. aus ihren Eigenschaften ein Schluss auf die Constitution der Desaurine selbst gezogen werden konnte.

Die nach dieser Richtung angestellten Versuche sind noch nicht abgeschlossen und sollen später veröffentlicht werden.

Lässt man auf Dibenzylketon, welches zunächst in seinem Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff und Aetzkali untersucht wurde, diese beiden Reagentien einwirken, so entsteht neben alkalilöslichen, wahrscheinlich dem Desaurin analogen Verbindungen ein alkalilöslicher Körper, der sich durch seine schöne orangerothe Farbe und sonstige interessante, charakteristische Eigenschaften auszeichnet. Ich habe diese Verbindung in Gemeinschaft mit Hrn. Metzger²⁾ eingehender studirt und theile im Folgenden das vorläufige Resultat unserer Untersuchung mit.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1571 [1890].

²⁾ Vergl. F. Metzger, Inaug.-Dissert., Erlangen 1904. II. Ueber ein Einwirkungsproduct von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Dibenzylketon.

Wenn Schwefelkohlenstoff und Aetzkali 4—5 Stunden bei Wasserbadtemperatur auf Dibenzylketon eingewirkt haben, so wird nach Entfernung des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs und der alkaliunlöslichen Bestandtheile aus dem mit Wasser aufgenommenen Reactionsproduct mit Mineralsäuren eine orangerothe ölig-harzige Masse abgeschieden, die bald krystallinisch erstarrt und nach dem Auswaschen mit Aether durch Umkrystallisiren in prächtigen Krystallen vom Schmp. 165° rein erhalten wird. Die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen des Körpers und seiner Derivate führten zu der Formel $C_{18}H_{12}OS_3$.

Die Verbindung besitzt die Eigenschaften einer zweibasischen Säure; sie giebt mit Alkalien, Ammoniak und Erdalkalien in Wasser leicht lösliche, prächtig krystallisirende neutrale Salze von blassgelber Farbe, mit Schwermetallen gefärbte unlösliche Niederschläge.

Der Körper bildet, am leichtesten in Gestalt seiner Alkalisalze, mit Halogenalkylen Aether, mit Säurechloriden Ester.

Er wird beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge oder alkoholischer Salzsäure bis auf 300° nicht angegriffen.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig verliert der Körper 2 Atome Schwefel, das dritte Atom Schwefel bleibt erhalten. Durch Zinkstaubdestillation die Verbindung völlig zu entschwefeln, gelang bis jetzt nicht. Ebensowenig konnte mit Jodwasserstoff, welcher zunächst mit dem Körper ein leicht zersetzliches Additionsproduct bildet, bis jetzt ein wohldefiniertes Reductionsproduct erhalten werden.

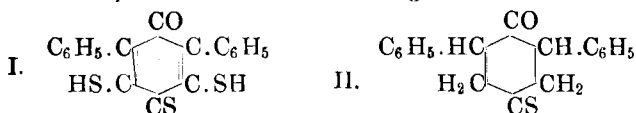
Die dunkelorange-rothen Lösungen des Körpers besitzen die auffallende Eigenschaft, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels durch Belichten entfärbt zu werden. Durch geeignete Fällungsmittel lässt sich aus diesen Lösungen ein farbloser, in der Kälte alkaliunlöslicher, durch seine Krystallform, seine Schwerlöslichkeit in Essigester, sowie durch Schmelzpunkt charakterisirter Körper isoliren, der beim Kochen mit Alkali wieder in die orangerothe Verbindung vom Schmp. 165° übergeht.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung sprechen dafür, dass der durch Belichtung entstandene Körper ein Condensationsproduct von 4 Molekülen der orangerothen Säure unter Austritt von 2 Mol. Wasser darstellt, was sein Verhalten gegen Alkali ebenfalls erklärt.

Dasselbe Condensationsproduct scheint noch beim Behandeln mit Chlor, Brom, verdünnter Salpetersäure und salpêtriger Säure zu entstehen, doch fehlen hierüber noch genauere Bestimmungen.!

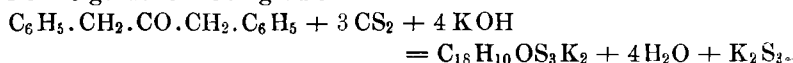
Den Eigenschaften des orangerothen alkalilöslichen Körpers dürfte wohl nachstendes Formelbild I, das ich allerdings ebenso wie die fol-

genden Formeln und Gleichungen nur mit Vorbehalt anführen möchte. am besten entsprechen. Die Verbindung wäre demnach als ein

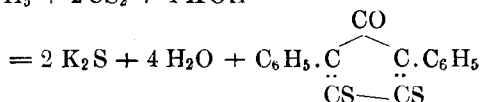


1-Keto-2,6-diphenyl-4-thio-3,5-phenedithiol zu bezeichnen. Dem erhaltenen Reduktionsproduct käme dann die Formel II zu, welche durch den Umstand, dass dasselbe kein Acetylderivat liefert und in Alkali unlöslich ist, eine Bestätigung findet.

Für die Entstehung der Säure bezw. ihres Kaliumsalzes liesse sich folgende Gleichung aufstellen:

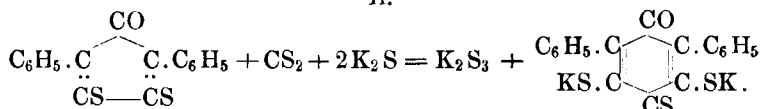


Nimmt man nach folgender Gleichung I:



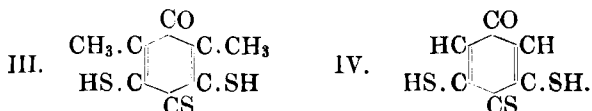
die intermediäre Bildung des dem Desaurin analogen Körpers an, so erklärt sich nach Gleichung II unschwer die Bildung des Thiophenols.

II.



Es ist uns allerdings bis jetzt nicht gelungen, die Bildung des Polysulfids einwandfrei nachzuweisen, doch dürfte das darin seinen Grund haben, dass bei dem grossen Ueberschuss des angewandten Schwefelkohlenstoffs und Aetzkalis das Polysulfid unter Bildung von Thiokohlensäuren, die beim Ansäuern zerfallen, weitere Veränderungen erleidet.

Sind obige Formeln richtig, so ist zu erwarten, dass Diäthylketon und auch Aceton in analoger Weise wie Dibenzylketon reagieren werden, und in der That scheinen die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche unsere Annahme zu bestätigen. Aus Diäthylketon haben wir bereits eine gut krystallisierende, orange gefärbte Säure erhalten, der die Formel III zukommen müsste, während aus Aceton der einfachste Vertreter der ganzen Reihe, der Körper IV, zu erwarten wäre.



Bei dem aus Dibenzylketon erhaltenen Körper I konnte bis jetzt die Carbonyl-Gruppe in Folge des störenden Einflusses der beiden benachbarten Phenylgruppen durch Oxim- oder Hydrazon-Bildung nicht nachgewiesen werden. Es ist anzunehmen, dass in dieser Beziehung die aus Diäthylketon resp. Aceton erhaltenen Verbindungen sich zugänglicher erweisen werden.

Da die Untersuchung der bei der Reaction von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Ketone entstehenden alkalilöslichen und alkal unlöslichen Verbindungen noch längere Zeit in Anspruch nehmen dürfte, bitte ich die Herren Fachgenossen um vorläufige Ueberlassung dieses Gebiets.

Experimenteller Theil.

Darstellung der orangerothern Säure $C_{18}H_{12}OS_3$.

50 g Dibenzylketon, dargestellt nach dem im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ von mir beschriebenen Verfahren, wurden mit 250 cem Schwefelkohlenstoff und 60 g gepulvertem Aetzkali fünf Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht. Es erwiesen sich diese Mengenverhältnisse am vortheilhaftesten, um ein zu starkes Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden. Eine Spur Feuchtigkeit ist zum Gelingen der Reaction nothwendig, da mit absolut trockenem Schwefelkohlenstoff und Aetzkali die Reaction nur sehr langsam eintritt, und man eine wesentlich schlechtere Ausbeute erhält. Nach Abdestilliren des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs, und nachdem der Rest desselben im Vacuum entfernt ist, wird das Reactionsproduct mit Wasser aufgenommen und solange mit Eis geschüttelt, bis sich die im Wasser unlöslichen Bestandtheile²⁾ zu kleinen Klümpchen zusammengeballt haben. Hierdurch wird ihre Trennung von der alkalischen Lösung durch Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser wesentlich erleichtert. Das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat scheidet auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung eine orangerothe, ölig-harzige Masse ab, die bald krystallinisch erstarrt. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird sie auf Thon, schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure vollständig getrocknet. Aus dieser Rohsubstanz lässt sich durch Auswaschen mit Aether der grösste Theil der harzigen Verunreinigungen entfernen. Das Auswaschen wird solange fortgesetzt, bis der ablaufende Aether nur noch schwach gelb gefärbt ist. Die Ausbeute aus 50 g Keton betrug ca. 37 g Rohproduct, 30 g nach dem Auswaschen mit Aether. Durch Einengen des Waschäthers werden durchschnittlich noch 3 g der Säure in prachtvollen, rubinrothen Krystallen mit 1 Mol. Krystalläther wiedergewonnen.

Der so gereinigte Körper stellt ein geruchloses, leuchtend orangerotheres, krystallinisches Pulver dar, das sich in alkalischen Flüssigkeiten

¹⁾ Diese Berichte 37, 1428 [1904].

²⁾ Auf die Verarbeitung der alkal unlöslichen Reactionsproducte soll hier nicht eingegangen werden.

schon in der Kälte leicht mit blassgelber Farbe löst. Verdünnte Mineralsäuren, nicht aber Kohlendioxyd und Essigsäure fällen die unveränderte rothe Säure wieder aus. Sie ist in den üblichen Solventien, mit Ausnahme von Wasser, Aether, Petroläther und Ligroïn ziemlich leicht löslich und krystallisirt besonders gut aus Chloroform in prächtigen, rubinrothen Krystallen vom Schmp. 165°. Die Säure krystallisirt mit je 1 Mol. Aether, Benzol, Chloroform, Essigester; die Krystalle verwittern sehr leicht. Sie sind rhombisch-holoëdrisch (Fig. 1).

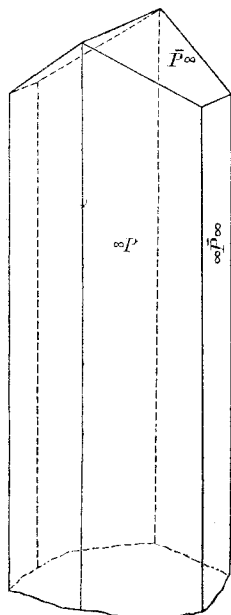


Fig. 1.

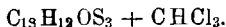
Fig. 1. Rothe Säure + 1 Mol. CHCl_3 .

$$a:b:c = 0.86124:1:0.82571.$$

Hr. Robert Schröder hatte die Liebenswürdigkeit, diese Krystalle, sowie die des Baryumsalzes zu messen, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Gelegentlich konnte die rothe Säure aus gleichen Theilen heissem Benzol und Ligroïn ohne Krystallbenzol, aus Essigester und Petroläther ohne Krystallessigester krystallisirt erhalten werden.

0.8055 g Sbst.: Gewichtsverlust nach 2 $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen im Toluolbad 0.2163 g. — 1.1155 g Sbst.: Gewichtsverlust 0.2985 g.



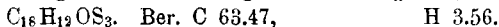
Ber. CHCl_3 26.0. Gef. CHCl_3 26.84, 26.79.

3.0636 g Sbst.: Gewichtsverlust 0.5606 g. — 2.6445 g Sbst.: Gewichtsverlust 0.4862 g. — 0.2184 g Sbst.: Gewichtsverlust 0.0391 g.

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{OS}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Ber. Krystalläther 17.88. Gef. 18.29, 18.39, 17.9.

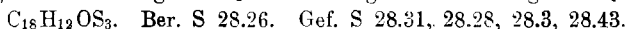
Bei der Schwefelbestimmung nach Carius wurden anfangs stark von einander abweichende Resultate erhalten. Erst als nach verschiedenen vergeblichen Versuchen mit den Methoden von Messinger¹⁾, Edinger²⁾, Asboth³⁾, Bunsen⁴⁾, Russell⁵⁾, sowie Liebig und Du Menil⁶⁾, die bis zur Gewichtconstanz getrocknete Substanz 8 Stunden mit rother, rauchender Salpetersäure auf mindestens 500° erhitzt wurde, stimmten die Analysenresultate überein.

0.1563 g Sbst.: 0.362 g CO_2 , 0.0536 g H_2O . — 0.5061 g Sbst.: 0.4778 g CO_2 , 0.0692 g H_2O . — 0.1513 g Sbst.: 0.359 g CO_2 , 0.0515 g H_2O .



Gef. C 63.17, 63.23, 63.24, * 3.84, 3.75, 3.81.

0.1777 g Sbst.: 0.3664 g BaSO_4 . — 0.1662 g Sbst.: 0.3194 g BaSO_4 . — 0.1368 g Sbst.: 0.2819 g BaSO_4 . — 0.1541 g Sbst.: 0.3191 g BaSO_4 .



¹⁾ Diese Berichte 21, 2917 [1888]. ²⁾ Diese Berichte 28, 427 [1895].

³⁾ Chem. Ztg. 19, 2040 [1898]. ⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 64, 320 [1855].

⁵⁾ Soc. 7, 212 [1854]. ⁶⁾ Liebig: Anleitung, 2. Aufl. 99 [1853].

Das Molekulargewicht wurde nach der kryoskopischen Methode in Benzol bestimmt.

0.1898 g Sbst.: 21.2 g C_6H_6 , $0.126^0 \Delta$. — 0.0598 g Sbst.: 20.65 C_6H_6 , $0.042^0 \Delta$. — 0.0726 g Sbst.: 20.54 C_6H_6 , $0.052^0 \Delta$.

$C_{18}H_{12}OS_3$. Ber. 340.3. Gef. 355, 345, 340.

Salze der rothen Säure, $C_{18}H_{12}OS_3$.

Natriumsalz. Es wurde am einfachsten dargestellt durch Lösen der Säure in der zwei Molekülen entsprechenden Menge Natriumäthylat und Ausfällen mit Aether. Das Salz aus Alkohol-Aether umkrystallisirt, stellt in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche, schwach gelbe Nadeln dar und enthält 2 Mol. Krystallalkohol. Es kann zur Reinigung der Säure mit Vortheil verwendet werden.

0.1609 g Sbst.: 0.0465 g Na_2SO_4 .

$C_{18}H_{10}OS_3Na_2 + 2C_2H_5.OH$. Ber. Na 9.67. Gef. Na 9.37.

Das Kaliumsalz wurde dargestellt durch Lösen der Säure in Kalilauge; ein Ueberschuss der Säure wurde mit Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaction entfernt. Durch Einengen der Lösung i. v. über Schwefelsäure wird das Salz mit 12 Mol. Krystallwasser in grossen bernsteingelben Krystallen erhalten, die an der Luft schnell verwittern.

0.9427 g Sbst.: 0.3204 g Gewichtsverlust (2 Std. Toluolbad). — 0.7268 g Sbst.: 0.2476 g Gewichtsverlust.

$C_{18}H_{10}OS_3K_2 + 12H_2O$.

Ber. Krystallwasser 33.62. Gef. Krystallwasser 33.9, 34.07.

1.2034 g Sbst.: 0.3267 g K_2SO_4 .

$C_{18}H_{10}OS_3K_2 + 12H_2O$. Ber. K 12.18. Gef. K 12.19.

0.3903 g Sbst. (wasserfrei): 0.1616 g K_2SO_4 . — 0.4745 g Sbst. (wasserfrei): 0.1955 g K_2SO_4 .

$C_{18}H_{10}OS_3K_2$. Ber. K 18.79. Gef. K 18.54, 18.50.

Ammoniumsalz. Dieses enthielt aus Alkohol-Aether krystallisirt keinen Krystallalkohol. An der Luft verliert es allmählich unter Rothfärbung Ammoniak.

0.1588 g Sbst.: 9.9 ccm N (11^0 , 733 mm). — 0.1839 g Sbst.: 0.3470 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{12}OS_3(NH_3)_2$. Ber. N 7.5, S 25.69.

Gef. » 7.3, » 25.91.

Baryumsalz. Das Phenol wurde in überschüssigem Barytwasser gelöst, das überschüssige Baryum heiss mit Kohlendioxyd gefällt, die hellgelbe Lösung mit dem 3-fachen Vol. Alkohol versetzt und das Salz mit Aether abgetrennt. Aus wenig Wasser krystallisirt es in prächtigen, grossen, hellgelben, rhombisch holoëdrischen Krystallen mit 10 Mol. Krystallwasser. (Fig. 2, S. 1606).

0.2561 g Sbst.: 0.0899 g BaSO₄.

C₁₈H₁₀OS₃Ba + 10 H₂O. Ber. Ba 20.95. Gef. Ba 20.66.

Fig. 2. Ba-Salz + 10 Mol. H₂O.

a : b : c = 0.978704 : 1 : 0.969305.

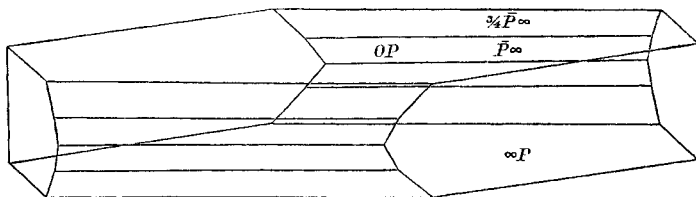


Fig. 2.

Die Schwermetallsalze bilden mehr oder weniger gelatinöse, in Wasser unlösliche, gefärbte Niederschläge.

Das grüngelbe Silbersalz zeichnet sich durch charakteristisches Verhalten aus. Setzt man zu einer Ammoniak im Ueberschuss enthaltenden, wässrigen Lösung des Phenols tropfenweise wässrige Silbernitratlösung, so erstarrt die Flüssigkeit plötzlich zu einer durchsichtigen, hellgelben Gallerte. Bei schnellem Zusatz der Silberlösung fällt das Silbersalz in grüngelben Flocken aus, die nicht in krystallisirte Form gebracht werden konnten.

Das Kupfersalz und Zinnoxidulsalz bildet rothbraune, das Mercurisalz weisslich-grüne, das Ferrisalz schwarzbraune, das Ferrosalz und Bleisalz rothgelbe, gallertige Flocken.

Aether und Ester der orangerothern Verbindung C₁₈H₁₂OS₃.

Diäthyläther. Werden zu einer Lösung von 5 g des Phenols in ca. 200 g getrocknetem Bromäthyl 3 g Natrium in Drahtform gegeben, so tritt bald unter Entfärbung der Flüssigkeit und Abscheidung eines graugelben Niederschlages heftige Reaction ein. Nach Beendigung derselben (gegen Schluss unterstützt man durch Erwärmen), wird Alkohol zugegeben und der Aether nach Abdestilliren des überschüssigen Bromäthyls mit Wasser ausgefällt. Ausbeute 7.1 g. Die Substanz wurde aus Benzol-Petroläther umkrystallisirt. Schmp. 141.5 — 142°.

Bequemer gewinnt man den Aether durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit Bromäthyl bis zur Entfärbung. Nach Abdestilliren des überschüssigen Bromäthyls und Zusatz von wenig Wasser zum Lösen des ausgeschiedenen Natriumbromids erhält man den Aether beim Erkalten in charakteristischen, sägeblattförmigen Krystallen. 7.5 g Natriumsalz gaben mit 30 g Bromäthyl in 50 ccm Alkohol 4.9 g des Aethers. Da derselbe mit Krystallalkohol krystallisirt, wurde er zur Analyse bis zur Gewichtskonstanz im Toluolbade getrocknet.

0.2241 g Sbst.: 0.5453 g CO₂, 0.1068 g H₂O. — 0.1961 g Sbst.: 0.3501 g BaSO₄.

C₂₂H₂₀OS₃. Ber. C 66.6, H 5.09, S 24.26.

Gef. » 66.36, » 5.33, » 24.51.

Dibenzyläther. 3 g Phenol wurden in einer Natriumäthylatlösung (30 ccm Alkohol und 0.5 g Natrium) mit 2.5 g Benzylchlorid einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen, die zuerst mit kaltem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und unter Zusatz von etwas Thierkohle aus heissem Benzol und Petroläther umkrystallisirt wurden. Ausbeute 4 g. Schmp. 131°. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in prächtigen, glasglänzenden, schief abgeschnittenen Prismen, mit Krystallalkohol.

0.2173 g Stbst. (alkoholfrei): 0.5857 g CO₂, 0.0948 g H₂O. — 0.2330 g Stbst. (alkoholfrei): 0.629 g CO₂, 0.103 g H₂O. — 0.2006 g Stbst. (alkoholfrei): 0.2729 g BaSO₄.

C₃₂H₂₄OS₃. Ber. C 73.79, H 4.66, S 18.48.
Gef. » 73.51, 73.63, » 4.88, 4.94, » 18.68.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Aethylenbromid ergab.

0.523 g Stbst.: 41.33 g C₂H₄Br₂, 0.283° Δ. — 0.733 g Stbst.: 41.33 g C₂H₄Br₂, 0.395° Δ.

C₃₂H₂₄OS₃. Ber. 520.42. Gef. 527, 529.

Dipropyläther. Mit 3 g Phenol, 0.5 g Natrium, 50 g Propylalkohol und 2 g Propylchlorid wurde in analoger Weise verfahren. Erhalten wurden 3.1 g Rohproduct, berechnet 3.7 g. Aus Benzol und Petroläther wurden 2.5 g grosse, fast farblose, glänzende Krystalle gewonnen. Sie enthalten kein Krystallbenzol. Schmp. 88°.

0.1143 g Stbst.: 0.1908 g BaSO₄.

C₂₄H₂₄OS₃. Ber. S 22.66. Gef. S 22.92.

Dimethyläther. Angewandt 10 g Phenol, 1,7 g Natrium, 100 g Methylalkohol und 8 g Jodmethyl. Erhalten wurden 9.8 g weisse Krystalle vom Schmp. 167°. Sie enthalten keinen Krystallalkohol.

0.1356 g Stbst.: 0.2578 g BaSO₄.

C₂₀H₁₆OS₃. Ber. S 26.02. Gef. S 26.12.

Die dargestellten Aether sind in kaltem Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und heissem Essigester leicht löslich, schwerer in Alkohol, Aether und Eisessig, mit Ausnahme des Propyläthers, der sich in Aether leicht löst.

Die aus dem Natriumsalz mit Halogenalkylen erhaltenen farblosen Verbindungen erwiesen sich als Phenoläther. Sie wurden beim Erhitzen bis auf 300° mit alkoholischer Salzsäure oder alkoholischer Kalilauge nur sehr langsam gespalten.

Dibenzoyl ester. 6 g Phenol wurden nach Schotten-Baumann benzoylirt. Der Ester schied sich zunächst als gelbe zähe Masse ab, welche bei längerem Schütteln plötzlich erstarrte. Ausbeute

9 g Rohproduct. Durch Umkrystallisiren wurde der Ester in schönen gelben Nadeln erhalten, die in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in Aether und kaltem Alkohol schwerer löslich waren. Schmp. 142°.

Durch kochende alkoholische Kalilauge lässt sich der Ester leicht verseifen. Aus der klaren gelben Lösung wird durch Mineralsäuren die orangerothe Verbindung vom Schmp. 165° abgeschieden.

0.2554 g Sbst.: 0.6532 g CO₂, 0.0899 g H₂O. — 0.2765 g Sbst.: 0.2675 g BaSO₄.

C₃₂H₂₀O₃S₃. Ber. C 70.0, H 3.68, S 17.54.

Gef. » 69.76, » 3.94, » 17.73.

Verhalten der Verbindung C₁₈H₁₂OS₃ bei der Belichtung.

Der Körper C₁₈H₁₂OS₃ ist in reinem, trockenem Zustand sehr beständig und gegen Licht unempfindlich, ebenso verhalten sich die reinen Alkali- und Erdalkali-Salze. Dagegen erleidet die Verbindung in indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform, Aether, Alkohol, Aceton, Essigester, bei Belichtung eine Veränderung.

Wurde die Lösung von 10 g Substanz in 600 g Benzol dem Licht ausgesetzt, so ging die anfangs dunkelorange Farbe innerhalb eines Tages (im Hochsommer bei directem Sonnenlicht in bedeutend kürzerer Zeit) in hellgelb über, dabei trübte sich die Flüssigkeit durch abgeschiedenes Wasser. Nach Entfernung des Wassers mit Chlorcalcium wurde aus der Lösung mit Lignoïn ein schwachgelb gefärbtes Product (ca. 10 g) ausgefällt. Aus demselben liess sich durch siedenden Essigester eine leicht lösliche Substanz entfernen, die wenig Neigung zum Krystallisiren zeigte. Sie wurde noch nicht näher untersucht.

Die in Essigester schwer lösliche Verbindung konnte aus Benzol und Lignoïn umkrystallisirt werden. Aus Eisessig wurden sehr schöne wasserhelle Krystalle gewonnen, die jedoch Krystalleisessig enthielten. Sie wurden für die Analyse bis zur Gewichtsconstanz im Toluolbade getrocknet. Der Körper ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol. Schmp. 278°.

0.1248 g Sbst.: 0.2986 g CO₂, 0.0392 g H₂O. — 0.1691 g Sbst.: 0.360 g BaSO₄.

2C₁₈H₁₂OS₃ — H₂O. Ber. C 65.20, H 3.76, S 29.04.

(C₃₅H₂₂OS₆). Gef. » 65.26, » 3.51, » 29.23.

Die so erhaltene Verbindung zeigt in der Kälte keine sauren Eigenschaften, beim Kochen mit Kalilauge löst sie sich mit blassgelber Farbe. Aus dieser Lösung wurde beim Ansäuern das Phenol vom Schmp. 165° abgeschieden.

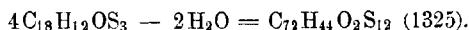
Wenn auch dieses Verhalten ebenso wie die Analyse für eine Anhydridform sprechen, konnte doch für diese durch Molekulargewichtsbestimmung kein Beweis erbracht werden, da die erhaltenen Resultate stark von einander abwichen.

Folgende 2 übereinstimmende Molekulargewichtsbestimmungen in Aethylenbromid mögen erwähnt werden.

0.1083 g Sbst.: 16.175 g $C_2H_4Br_2$, 0.025° Δ . — 0.2110 g Sbst.: 21.599 g $C_2H_4Br_2$, 0.037° Δ .

Gef. 1330, 1307.

Diese beiden Zahlen weisen auf ein Condensationsproduct von 4 Mol. Phenol — $2H_2O$ hin.



Spaltungsversuche.

Die Verbindung $C_{18}H_{12}OS_3$ wurde bei verschiedenen Temperaturen bis zu 300° mit alkoholischer Kalilauge und mit alkoholischer Salzsäure im Rohr erhitzt. Der Körper blieb unverändert. Oberhalb der genannten Temperatur wurden harzige Schmierungen gebildet, die keine Untersuchung zuließen.

Nachweis der Ketongruppe.

Die darauf hinzielenden Versuche hatten bis jetzt keinen Erfolg. Es konnte kein Oxim oder Hydrazon erhalten werden.

Reductionsversuche.

Die bereits erwähnten Versuche, den Körper $C_{18}H_{12}OS_3$ völlig zu entschwefeln, haben noch zu keinem positiven Resultat geführt. Es soll daher nicht näher darauf eingegangen werden.

Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure.

Mit Hilfe dieses Reductionsmittels gelang es, 2 Atome Schwefel zu eliminieren, während das dritte, voraussichtlich das zur Ketongruppe in Parastellung befindliche, erhalten blieb.

Die Lösung von 5 g Phenol in 200 g heissem Eisessig wird mit 40 g Zinkstaub und 25 g Salzsäure (spec. Gew. 1.08) versetzt, darauf eine Viertelstunde am Rückflusskühler in schwachem Sieden erhalten. Wenn die Reactionsflüssigkeit farblos geworden und die Schwefelwasserstoff-Entwicklung aufgehört hat, wird das doppelte Volumen Wasser zugesetzt, wodurch eine Emulsion von Zinksulfid und dem Reductionsproduct gebildet wird, während der unverbrauchte Zinkstaub sich zum grössten Theil am Boden absetzt und durch Decantiren und Auswaschen mit Wasser vom Reductionsproduct getrennt werden kann. Dieses wird auf einem Filter mit Wasser gut ausgewaschen und nach dem Trocknen auf Thon durch mehrmaliges Auskochen, zuerst mit Alkohol, dann mit Chloroform, aus dem Gemisch von Schwefelzink und Zinkstaub extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich das Reductionsproduct nach dem Abdestilliren des Chloroforms beim Einengen in farblosen Nadelchen ab, die von öligen Nebenproducten durch Auswaschen mit Aether befreit werden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt, schmolz die Substanz bei 136.5°. Sie ist in kaltem Alkohol und Aether ziemlich schwer, in Benzol und Chloroform sehr leicht löslich. Die Ausbeute lässt sehr zu wünschen übrig, aus 5 g Phenol wurden nur 0.5 g umkrystallisirte Substanz erhalten.}

0.1773 g Sbst.: 0.4993 g CO₂, 0.0923 g H₂O. — 0.1788 g Sbst.: 0.5042 g CO₂, 0.0951 g H₂O. — 0.1855 g Sbst.: 0.1577 g BaSO₄.

C₁₈H₁₆OS. Ber. C 77.09, H 5.76, S 11.44.
Gef. » 76.81, 76.90, » 5.82, 5.95, » 11.67.

Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab:

0.2026 g Sbst.: 16.56 g C₆H₆, 0.223^o Δ. — 0.3368 g Sbst.: 16.56 g C₆H₆, 0.396^o Δ.

C₁₈H₁₆OS. Ber. 280. Gef. 256, 274.

Das Reduktionsproduct löst sich weder in kalter, noch in kochender Natronlauge. Auch bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde keine Acetylverbindung gebildet. Die CO- und die CS Gruppe ist demnach nicht reducirt worden.

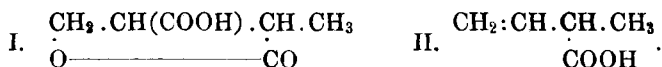
Aus Mangel an Material musste vorläufig davon abgesehen werden, durch event. weitere Reduction auch das letzte Atom Schwefel und den Sauerstoff aus dem Molekül zu eliminiren.

Die Versuche werden fortgesetzt.

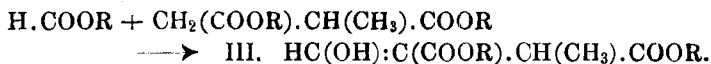
247. Fr. Fichter und Ernst Rudin: Ueber α-Methyl-paraconsäure.

(Eingegangen am 15. April 1904.)

Nachdem die Vinyl-essigsäure aus β-Oxyglutarsäure¹⁾ genau untersucht war, beabsichtigten wir, ein echtes Homologes der so labilen Säure darzustellen, und hofften, dieses Ziel auf dem Wege zu erreichen, dass wir die α-Methyl-paraconsäure (I) synthetisirten, die bei der Destillation die gesuchte Vinyl-propionsäure (II)¹⁾ ergeben musste:



Zur Gewinnung der α-Methyl-paraconsäure combinirten wir Brenzweinsäureester mit Ameisensäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat; dabei sollte nach den von Anderlini und Bovisi²⁾, sowie von W. Wislicenus⁴⁾ studirten Reactionen der β-Formyl oder richtiger β-Oxymethylen-Brenzweinsäureester (III) entstehen:



¹⁾ Diese Berichte 32, 2799 [1899] und 35, 938 [1902].

²⁾ Die zu dem Stereoisomerenpaar Tiglinsäure-Angelicasäure in demselben Verhältniss stehen würde, wie die Vinyl-essigsäure zu den beiden stereoisomeren Crotonsäuren.

³⁾ Diese Berichte 26, Ref. 91 [1893]. ⁴⁾ Diese Berichte 27, 3186 [1894].