

aus 1 g Thiophenol und 0.74 g Phenylisocyanat in 3 ccm Benzol erhalten. Aus gleichen Teilen Aceton und Essigäther unter Zusatz von Petroläther vorsichtig umkrystallisiert, färbt es sich bei 120° rot und schmilzt bei 140°.

Es bildet kleine, gelbliche, wetzsteinförmige Kryställchen, die in Alkohol, Aceton, Essigäther leicht, in Benzol schwer und in Petroläther nicht löslich sind. Die Substanz wird schon durch Einwirkung feuchter Luft gespalten.

0.2228 g Sbst.: 0.4392 g CO₂, 0.0847 g H₂O. — 0.2530 g Sbst.: 0.3188 g BaSO₄. — 0.2445 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 721 mm).

C₂₅H₂₂O₇S₃N₂. Ber. C 53.72, H 3.98, S 17.23, N 5.03.

Gef. » 53.76, » 4.25, » 17.30, » 5.33.

629. H. Apitzsch: Über die Kondensation von α, α_1 -Disulfhydryl-thio- γ -pyron- β, β_1 -dicarbonsäureester mit Chlor-essigestern.

[V. Mitteilung; aus dem Pharmaz.-chem. Institut der Universität Erlangen.]
(Eingeg. am 29. Oktober 1908; mitget. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Ist die Annahme richtig, daß die aus Acetondicarbonsäureester, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali dargestellte Verbindung (Formel I auf S, 4048) 2 Paare benachbarter Sulfhydryl- und Carboxäthylgruppen enthält, so sollte nach der bekannten Friedländerschen¹⁾ Reaktion durch Kondensation ihres Natriumsalzes mit 2 Mol. Chloressigestern ein *o*-Dicarboxäthyl-thio- γ -pyronylen-*bis*-(thioglykolsäureester) (II), aus diesen durch Abspaltung zweier Moleküle Alkohol und Ringschluß ein β, β_1 -Dioxy-thio- γ -pyron-dithiophen- α, α_1 -dicarbonsäureester (III) entstehen. Nach Abspaltung der beiden Carboxäthylgruppen und geeigneter Oxydation war ein dem Thioindigo analoger Körper zu erwarten, über dessen Molekulargröße zunächst nichts bestimmtes vorausgesagt werden konnte.

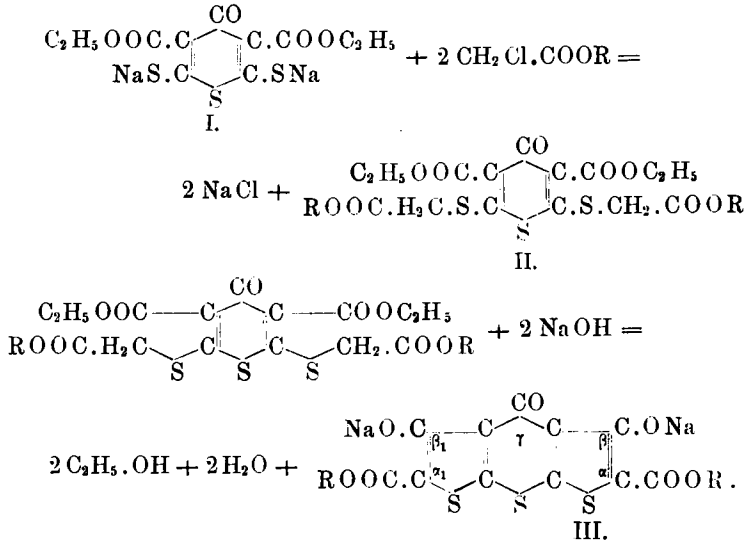
Die Reaktion läßt sich in der Tat leicht durchführen.

Versucht man dagegen, das Natriumsalz des α, α_1 -Disulfhydryl-thio- γ -pyron- β, β_1 -dicarbonsäureesters mit chloressigsäurem Natrium zu kondensieren, so finden unter Umständen kompliziertere Reaktionen statt, die noch nicht untersucht wurden.

Die Verwendung von Chloressigestern bietet aber, abgesehen davon, daß man die Reaktion in ihren einzelnen Phasen verfolgen kann, den Vorteil, daß man je nach dem Alkoholrest des angewandten Esters verschiedene β, β_1 -Dioxythio- γ -pyrondithiophen- α, α_1 -di-

¹⁾ Ann. d. Chem. 351, 395 [1907].

carbonsäureester erhält. Dadurch wird aber zugleich bewiesen, daß die Alkohol-Abspaltung und der Ringschluß im Sinne der Friedländerschen Reaktion verläuft, d. h. die beiden Äthoxygruppen des Thiopyron-dicarbon säureesters als Alkohol abgespalten werden, und nicht die Alkoholreste des angewandten Chloressigesters:



Die zunächst entstehenden *Bis*-thioglykolsäureester sind gelbe Öle und können weder kristallisiert noch unzersetzt destilliert werden. In Berührung mit Alkali gehen sie sofort in die unlöslichen Salze der Dioxy-thiopyrondithiophen-dicarbon säureester über. Die freien Oxyverbindungen, die durch Benzoylierung und Äthylierung charakterisiert wurden, werden beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure, in der sich alle diese Verbindungen mit tiefgelber Farbe leicht lösen, in einen blauroten Farbstoff übergeführt, dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

Bei Gegenwart einer geringen Menge freien Alkalis findet durch den als Lösungsmittel bei der Kondensation dienenden Alkohol eine ganze oder teilweise Verdrängung¹⁾ des Alkoholrestes in dem zur Verwendung gelangenden Chloressigester statt, so daß man also in äthylalkoholischer Lösung mit Chloressigsäuremethylester und -äthylester zum selben Äthylester gelangt und umgekehrt. Auf diese Weise konnte auch ein gemischter Ester erhalten werden.

In neutraler Lösung findet diese Verdrängung nicht statt.

¹⁾ Vergl. V. Meyer und P. Jacobson: Lehrbuch der organ. Chemie 589.

Experimenteller Teil.

o-Dicarboxäthyl-thio- γ -pyronylen-*bis*-(thioglykolsäure-äthylester), $C_8OS(COOC_2H_5)_2(S.CH_2.COOC_2H_5)_2$.

Man kocht die neutrale, äthylalkoholische Lösung des Dicarboxäthyl-thiopyrondithiol-natriums mit der berechneten Menge (2 Mol.) Chloressigsäureäthylester¹⁾ zwei Stunden lang am Rückflußkühler. Das abgeschiedene Kochsalz wird in Wasser gelöst und das Kondensationsprodukt mit Äther isoliert. Es ist ein dickes, gelbes, nicht krystallisierbares Öl, das sich bei einem Versuch, es im Vakuum zu destillieren, völlig zersetzte. Da es sicherlich noch geringe Mengen Chloressigester enthielt, wurde von einer Analyse abgesehen. Ausbeute von 5 g Dithiol, 0.72 g Natrium, 3.82 g Ester: 7.5 g Rohöl (theor. 7.69 g).

Chloressigsäuremethyl- und -isoamylester reagieren mit derselben Leichtigkeit mit genanntem Natriumsalz. Bei ersterem verwendet man Methylalkohol, bei letzterem etwas Wasser enthaltendes Aceton als Lösungsmittel. Die primären Reaktionsprodukte wurden nicht isoliert, sondern gleich weiter auf die Thiopyron-dithiophen-Derivate verarbeitet.

β, β -Dioxy-thio- γ -pyron-dithiophen- α, α -dicarbonsäureäthylester, $C_8OS_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$ wird als rotgelbes amorphes und unlösliches Natriumsalz erhalten, wenn man obigen Tetraester, den man natürlich nicht zu isolieren braucht, mit wäßrigem oder alkoholischem Natron behandelt. Aus dem Natriumsalz wird die Oxyverbindung durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Chloroform aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird die Chloroformlösung nötigenfalls konzentriert, dann mit heißem Alkohol versetzt. Bald krystallisiert die Dioxyverbindung in stark lichtbrechenden, rhombischen, vielfach Zwillingsbildung zeigenden Blättchen von hellgelber Farbe aus, während eventuell unverändertes Ausgangsmaterial in der Mutterlauge gelöst bleibt.

Der Schmelzpunkt²⁾ ist nicht scharf. Bei 232—233° beginnt die Substanz zu sintern und legt sich als trübe Flüssigkeit an die Wand des Schmelzröhrchens, um bei 242° klar herabzuschmelzen. Durch fraktionierte Krystallisation wurde die Erscheinung nicht geändert.

Zuweilen krystallisiert der Körper in feinen blaßgelben Nadeln. So verwandeln sich die Blättchen beim Digerieren mit alkoholischer Salzsäure, ohne daß vorher Lösung eingetreten wäre, in Nadeln mit den gleichen Schmelz-

¹⁾ Anmerkung: Bromessigester reagieren ebenso leicht, man wird sie aber ihrer unangenehmen Eigenschaften halber nicht verwenden.

²⁾ Die Schmelzpunkte sind mit kurzem Anschütz-Thermometer bestimmt.

punkterscheinungen. Beim Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol erhält man wieder die lichtbrechenden Blättchen.

Sehr leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol, Eisessig, Essigäther, sehr schwer in Alkohol, Aceton, Äther. Mit Pyridin wird ein in Wasser mit tiefgelber Farbe lösliches Salz gebildet. Aus dieser Lösung fällt überschüssiges Silbernitrat ein amorphes, unlösliches eigelbes Silbersalz, das Pyridin bezw. Pyridin-Silbernitrat ungemein fest hält, so daß keine stimmenden Zahlen für Silber erhalten wurden.

Ausbeute von 3.2 g (0.01 Mol.) Dithiol: 3.32 g Dioxyverbindung (theoret. 4 g).

0.1932 g Sbst.: 0.3191 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.1795 g Sbst.: 0.2949 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 0.2232 g Sbst.: 0.3902 g BaSO₄. — 0.2137 g Sbst.: 0.3737 g BaSO₄.

C₁₅H₁₂O₇S₃. Ber. C 44.97, H 3.03, S 24.03.

Gef. » 45.05, 44.81, » 3.04, 3.08, » 24.00, 24.01.

Diäthyläther, C₉OS₂(OC₂H₅)₂(COOC₂H₅)₂. Durch Kochen mit überschüssigem Jodäthyl und trockenem Silberoxyd dargestellt; bildet, aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert, seidige, lange, weiße Nadeln vom Schmp. 217—218°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol, Eisessig, kaum löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Äther, Petroläther, Ligroin.

Ausbeute 0.92 g (theoret. 1.14 g) von 1 g Ausgangsmaterial.

0.1461 g Sbst.: 0.2671 g CO₂, 0.0602 g H₂O. — 0.1417 g Sbst.: 0.2167 g BaSO₄.

C₁₉H₂₀O₇S₃. Ber. C 49.95, H 4.43, S 21.07.

Gef. » 49.86, » 4.61, » 21.00.

Dibenzylester, C₉OS₂(O.O.C₆H₅)₂(COOC₂H₅)₂. Durch Benzoylieren in Pyridin erhalten, bildet farblose, sternförmig gruppierte, wetzsteinförmige Krystalle, die bei 263° zu sintern beginnen und bei 267° schmelzen. Leicht in Chloroform, schwer in Alkohol löslich.

Ausbeute quantitativ.

0.1584 g Sbst.: 0.3314 g CO₂, 0.0487 g H₂O. — 0.1407 g Sbst.: 0.1610 g BaSO₄.

C₂₉H₂₀O₉S₃. Ber. C 57.20, H 3.32, S 15.81.

Gef. » 57.0', » 3.44, » 15.71.

β, β₁-Dioxy-thio-γ-pyron-dithiophen-dicarbonensäure-äthylmethylester, C₉OS₂(OH)₂(COOC₂H₅)(COOCH₃) entsteht neben dem Diäthylester vom Schmp. 242° und sehr geringen Mengen des Dimethylesters (Schmp. 294°) durch Verdrängung, wenn man das Natriumsalz des Dithiols mit Chloressigsäuremethylester in äthylalkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas freiem Natriumäthylat kondensiert. Er ist in Chloroform und in Pyridin schwerer löslich als der Diäthylester und bildet feine, blaßgelbe Nadelchen, die schon bei 220° sintern und bei 245° herabschmelzen.

0.1756 g Sbst.: 0.2819 g CO₂, 0.0447 g H₂O — 0.2133 g Sbst.: 0.3828 g BaSO₄. — 0.2071 g Sbst.: 0.3716 g BaSO₄.

$C_{11}H_{10}O_7S_3$. Ber. C 43.49, H 2.61, S 24.90.

Gef. » 43.78, » 2.85, » 24.64, 24.64.

Dibenzoyl ester, $C_9OS_3(C_6H_5)_2(COOCH_3)_2$ dargestellt durch Benzoylieren in Pyridin. Löst sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol und bildet mikroskopisch kleine, zu Doppelbüscheln oder kugelartig angeordnete farblose Nadelchen, die bei 267° sintern und bei 270.5° schmelzen.

0.1429 g Sbst.: 0.1679 g $BaSO_4$. — 0.1571 g Sbst.: 0.1854 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{18}O_9S_3$. Ber. S 16.18. Gef. S 16.13, 16.20.

β, β_1 -Dioxy-thio- γ -pyrondithiophen-dicarbon säuremethylester, $C_9OS_3(OH)_2(COOCH_3)_2$, wird in einer Ausbeute von 3.39 g (theor. 3.72 g) aus 3.2 g Dithiol wie der Diäthylester gebildet. Er ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und wird am besten aus Äthylbromid oder viel siedendem Chloroform umkrystallisiert. Strohgelbe, prismatische, feine Nadeln, die sich oberhalb 275° dunkel färben, sinstern und bei 294° schmelzen.

Bemerkt sei, daß sich der Körper auch ohne Zusatz von Alkali bei längerem Kochen der wäßrig-alkoholischen Lösung des Dicarboxäthyl-thiopyronylen-dicarbon säuremethylesters bildet, ebenso durch Verdünnung, wenn man den Chloressigsäureäthylester in Methylalkohol reagieren läßt. Der gemischte Ester konnte dabei nicht beobachtet werden.

0.1524 g Sbst.: 0.2343 g CO_2 , 0.0319 g H_2O . — 0.1919 g Sbst.: 0.3633 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_8O_7S_3$. Ber. C 41.91, H 2.17, S 25.84.

Gef. » 41.93, » 2.34, » 25.99.

Der Dibenzoyl ester, $C_9OS_3(O_2C.C_6H_5)_2(COOCH_3)_2$, wird in quantitativer Ausbeute ebenfalls in Pyridin erhalten. Kaum löslich in Aceton, Alkohol und Essigäther, leichter löslich in heißem Toluol, Benzol, Chloroform. Krystallisiert in kleinen, weißen, kugeligen Aggregaten, die aus kleinen Nadelchen bestehen. Unter Umständen erstarren die konzentrierten Lösungen zu einem Brei feiner verfilzter Nadeln. Schmp. $297-298^\circ$.

0.1584 g Sbst.: 0.3248 g CO_2 , 0.0414 g H_2O . — 0.1554 g Sbst.: 0.1861 g $BaSO_4$.

$C_{27}H_{16}O_9S_3$. Ber. C 55.83, H 2.79, S 16.57.

Gef. » 55.92, » 2.92, » 16.44.

β, β_1 -Dioxy-thio- γ -pyrondithiophen-dicarbon säureisomylester, $C_9OS_3(OH)_2(COOC_5H_{11})_2$. Als Lösungsmittel zu seiner Darstellung dient am besten wäßriges Aceton. Die Ausbeute ist etwas schlechter als bei den anderen Estern. Der Körper schmilzt nicht ganz scharf bei 182° und löst sich sehr leicht in kaltem Chloroform, beim Kochen in Benzol, Essigäther, Eisessig, Aceton, Ligroin, sehr schwer nur in kaltem Alkohol, Äther, Petroläther. Er krystallisiert in flachen, blaßgelben, wetzsteinförmigen Gebilden, die häufig keinen

glatten Rand haben und vielfach sternförmig gruppiert sind. Zuweilen bilden sie hakenförmige, breite Nadeln.

0.1353 g Sbst.: 0.2578 g CO₂, 0.0617 g H₂O. — 0.1712 g Sbst.: 0.2496 g BaSO₄.

C₂₁H₂₄O₇S₃. Ber. C 52.02, H 5.00, S 19.86.

Gef. » 51.97, » 5.10, » 20.01.

Dibenzoyl ester, C₉OS₃(O.OCC₆H₅)₂(COOC₅H₁₁)₂. Quantitative Ausbeute in Pyridin. Bildet atlasglänzende farblose, prismatische Tafeln, die bei 201° erweichen und bei 202—203° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin, heißem Essigäther, Eisessig, Aceton, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Petroläther.

0.1535 g Sbst.: 0.3406 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — 0.1313 g Sbst.: 0.1306 g BaSO₄.

C₃₅H₃₂O₉S₃. Ber. C 60.65, H 4.67, S 13.89.

Gef. » 60.51, » 4.80, » 13.66.

Mol.-Gew. bestimmt in Benzol: 0.1824 g Sbst., 13.61 g Benzol: 0.107° Depression. — 0.3474 g Sbst., 13.61 g Benzol: 0.19° Depression.

C₃₅H₃₂O₉S₃. Ber. 692.5. Gef. 639, 685.

Die Versuche werden fortgesetzt.

630. J. Popovici: Bemerkung über die Abhandlung von Wilhelm Steinkopf und Czeslau Benedek: Über *o*-Bromphenyl- und Phenyl-brom-acetamid.

(Eingegangen am 4. November 1908).

Bei der Einwirkung von Brom auf Phenylacetamid¹⁾ erhielten die Herren Autoren das *o*-Bromphenyl-acetamid (Schmp. 181°). Dasselbe wurde von mir als Nebenprodukt bei der Verseifung des *o*-Brom-benzylcyanids mit rauchender Salzsäure erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz die Substanz bei 186—187°²⁾.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 3597 [1908].

²⁾ Inaug.-Dissert. Synthese des 8-Brom-3,4-dimethoxy-phenanthrens. Berlin, 28. Juli 1906.