

Aus der Mutterlauge wurde, nach Entfernen der Pikrinsäure und des noch gelösten Adenins, unter Benutzung der üblichen Methode, der Zucker als Sirup erhalten; da er aber keine Neigung zum Krystallisieren zeigte, auch nicht nach dem Impfen, wurde das *p*-Bromphenylhydrazon dargestellt.

Der Körper war im Schmelzpunkt und Drehungsvermögen identisch mit dem Derivat der *d*-Ribose. Im Capillarrohre rasch erhitzt, sinterte er bei 166° und schmolz bei 170° (korr.).

0.1871 g Sbst. wurden in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 4.1092 g. Drehte mit Natriumlicht im 0.5-dm-Rohr 0.12° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D = +5.28^\circ (\pm 0.4)$. Für das *d*-Ribose-Derivat ist $[\alpha]_D = +5.69^\circ (\pm 0.4)$

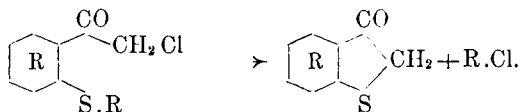
Aus dem Adenosin selbst wurde der Zucker rein erhalten. 0.9 g Adenosin wurden, wie bei Inosin und Guanosin angegeben, hydrolysiert. Der Zuckersirup krystallisierte nach dem Impfen leicht und diente zur optischen Bestimmung.

0.1556 g Sbst. in 4 ccm Wasser gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 4.0472 g. Drehte mit Natriumlicht im 0.5-dm-Rohr 0.37° nach links. Mithin $[\alpha]_D = -19.25^\circ$.

402. K. Auwers und F. Arndt: Umwandlung von Thiophenoläthern in Thioflavanon-Derivate.

(Eingegangen am 6. Juli 1909.)

Bei Gelegenheit der Beschreibung einer neuen Darstellungsweise von Oxy-thionaphthenen¹⁾ machten wir auf die bemerkenswerte Tatsache aufmerksam, daß sich die Äther der Thiophenole mit den üblichen Mitteln sehr schwer oder gar nicht verseifen lassen, trotzdem aber das am Schwefel haftende Alkyl mit überraschender Leichtigkeit abspalten, wenn es mit einem Halogenatom einer orthoständigen Seitenkette als Halogenalkyl austreten und hierdurch die Möglichkeit zur Bildung eines neuen Ringes geben kann.

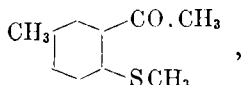


Wir können heute ein weiteres Beispiel mitteilen, das sich indessen von dem ersten durch die abweichende Art der Ringbildung

¹⁾ Diese Berichte 42, 537 [1909].

unterscheidet, denn an Stelle des fünfgliedrigen Ringes der Oxythionaphthene entsteht der Sechsring der Thioflavanone.

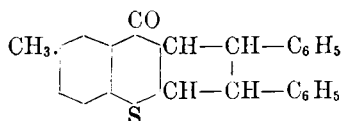
Für bestimmte Zwecke sollte der bereits beschriebene (a. a. O.) *o*-Aceto-*p*-thiokresolmethyläther,



eine Substanz, die sich gleichfalls nicht nach den üblichen Methoden verseifen läßt, mit Benzaldehyd kondensiert werden. In Gegenwart von Alkali entstanden nur harzige Produkte; wenn jedoch trockener Chlorwasserstoff in das Gemisch der beiden Körper eingeleitet wurde, erstarrte die anfangs dickflüssige Masse im Laufe einiger Tage zu einer gut krystallisierten Verbindung, die gelb war und bei 109—110° schmolz.

Die Analyse ergab, daß nicht das erwartete Benzalderivat vorlag, sondern der Körper durch Zusammentritt von 1 Mol. des geschwefelten Äthers mit 2 Mol. Benzaldehyd entstanden sein mußte. Dies wurde auch durch Molekulargewichtsbestimmungen bestätigt.

Da manche Synthesen des Thioindigos beweisen, daß das Methyl in den Methyläthern substituierter Thiophenole unter Umständen eine ganz ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit besitzt, glaubten wir zunächst, dies auch im vorliegenden Falle annehmen zu müssen, und zogen in erster Linie die Formel



für das Kondensationsprodukt in Betracht. Die analytischen Resultate stimmten gut auf diese Formel, und das chemische Verhalten der Substanz schien auch mit ihr vereinbar.

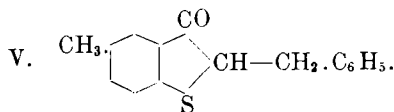
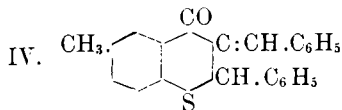
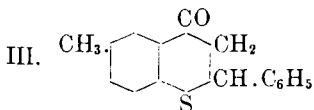
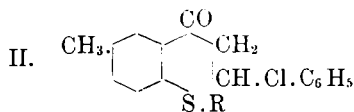
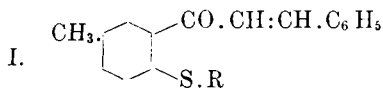
Zur Prüfung dieser Formel sollten der *o*-Benzoyl- und der *o*-Isobutyryl-thiokresolmethyläther in gleicher Weise mit Benzaldehyd kondensiert werden, da in diesen Fällen nach jener Auffassung die Bildung einer Monobenzalverbindung zu erwarten war, an deren Entstehung nur jenes Methyl beteiligt sein konnte.

Diese Versuche konnten indessen nicht ausgeführt werden, da es wider Erwarten nicht gelang, jene Ketone in einigermaßen befriedigender Ausbeute zu gewinnen. Das Gleiche erfuhr man, als umgekehrt der Isopropyläther des Thiokresols nach Friedel-Crafts mit Acetylchlorid zur Umsetzung gebracht werden sollte. Die Bildung von Ketonen der Form $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{R} \text{ (1)} \\ \text{S} \cdot \text{R}' \text{ (2)} \end{array}$ scheint mithin allgemein schwierig zu sein, sobald R oder R' ein Radikal von größerer Raumerfüllung ist.

Beiläufig wurde bei diesen Versuchen festgestellt, daß der genannte Isopropyläther von Aluminiumchlorid zwar auch schwer angegriffen wird, jedoch bei längerer Einwirkung aus ihm nachweisbare Mengen von freiem Thiokresol entstehen, während dies beim Methyläther nicht geschieht.

Wir wandten uns nun dem Äthyläther zu. Er lieferte ohne Schwierigkeit mit Acetylchlorid ein Keton, und dieses konnte ebenso wie die Methylverbindung mit Benzaldehyd kondensiert werden. Unsere Erwartung, ein höheres Homologes des Körpers vom Schmp. 109—110° zu erhalten, wurde jedoch getäuscht, denn zu unserer Überraschung erwies sich das Produkt als identisch mit jener Verbindung. Mithin wird bei der Vereinigung der Äther mit dem Aldehyd das an Schwefel gebundene Methyl oder Äthyl abgespalten.

Nach dieser Erkenntnis war die Erklärung des Reaktionsverlaufes im Hinblick auf die eingangs erwähnte Synthese der Oxy-thionaphthene nicht mehr schwierig. Zunächst wird das normale Benzalderivat I gebildet; an dieses lagert sich Salzsäure im Sinne der Formel II an; darauf wird Chloralkyl abgespalten, und das entstandene Methyl-thioflavanon III tritt mit einem zweiten Molekül Benzaldehyd zu dem Endprodukt IV, einem Benzal-methyl-thioflavanon, zusammen.



Die Molekulargewichtsbestimmungen und Analysen stimmen auf die neue Formel ebenso gut oder noch besser als auf die alte.

Daß sich die Salzsäure etwa in umgekehrter Weise an die ursprüngliche Benzylidenverbindung angelagert habe, und dann durch Abspaltung von Chloralkyl ein Benzyl-thiocumaranon (V) entstanden sei, ist ausgeschlossen, da dann die Einwirkung des zweiten Moleküls Benzaldehyd nicht verständlich wäre. Zudem wird das Reaktionsprodukt von Permanganat in sodaalkalischer Lösung angegriffen und lagert ein Molekül Brom an, besitzt also eine Doppelbindung.

Versuche, durch Anwendung anderer Kondensationsmittel oder Zusatz von Alkohol zu dem Gemisch, die Reaktion bei der Bildung des methylierten Thioflavanons festzubaluten und so den Prozeß in seine einzelnen Phasen zu zerlegen, scheiterten. Entweder konnten keine einheitlichen Substanzen gefaßt werden, oder es entstand wiederum die Benzalverbindung, auch wenn nur 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Keton genommen wurde.

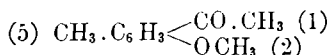
Benzylidenderivate der gewöhnlichen Flavanone sind unseres Wissens noch nicht beschrieben worden. Wenn auch die Fähigkeit der Flavanone, Benzalverbindungen zu bilden, kaum fraglich erscheinen konnte, so schien es doch nicht überflüssig, dies durch den Versuch zu beweisen und auf diese Weise die oben aufgestellte Formel auch durch Analogiegründe zu stützen.

In der Tat wurden ohne Schwierigkeit Benzalflavanone erhalten, und ihre Eigenschaften entsprachen durchaus denen der geschwefelten Verbindung.

In einem Falle wurde neben dem Benzylidenderivat auch dessen durch Anlagerung von Salzsäure entstandenes Hydrochlorid gewonnen.

Erwähnt sei noch, daß wir mit unserem Benzal-methyl-thioflavanon Ketonreaktionen nicht erhalten konnten. Beispielsweise wirkte Hydroxylamin nicht auf die Ketogruppe ein, sondern lagerte sich an die Doppelbindung an. Die gewöhnlichen Flavanone lassen sich oximieren¹⁾

Im Gegensatz zu den Äthern der Thiophenolketone lassen sich die analogen sauerstoffhaltigen Substanzen nicht auf die gleiche Weise in Flavanone überführen; wenigstens entstanden bei der Behandlung eines Gemisches von Benzaldehyd und der Verbindung



nur harzige Produkte. Man kann dies auch aus den Arbeiten v. Kostaneckis und seiner Schüler folgern, da zu den zahlreichen dort beschriebenen Flavanon-Synthesen stets die freien Oxyketone verwandt wurden, niemals deren Äther; diese vielmehr vorher verseift werden mußten.

Experimentelles.

Benzal-2-methyl-thioflavanon. In ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. *o*-Aceto-*p*-thiokresolmethyläther (5 g) und ungefähr 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd (6—7 g) wird bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{1}{2}$ Stunde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich tiefrot und

¹⁾ v. Kostanecki, diese Berichte **33**, 1483 [1900].

wird von Tag zu Tag dickflüssiger. Nach etwa 3 Tagen ist das Ganze zu einer krystallinischen, mit Öl durchtränkten Masse erstarrt, die man noch $\frac{1}{2}$ —1 Tag stehen läßt, jedoch nicht länger, da das Produkt sonst zu verschmieren beginnt. Man verreibt das Reaktionsprodukt mit Methylalkohol und krystallisiert den feinpulverigen Rückstand aus nicht zu viel heißem Alkohol um. Die Ausbeute ist gut.

Bei Verwendung des Äthyläthers vom *o*-Aceto-*p*-thiokresol verläuft die Reaktion in gleicher Weise.

Kurze, derbe, hellgelbe, glänzende Prismen und Pyramiden. Schmp. 109—110°. Mäßig löslich in heißem Alkohol, leicht in Benzol, sehr leicht in Chloroform. Von konzentrierter Schwefelsäure wird der Körper mit intensiv brauner Farbe aufgenommen.

0.1451 g Sbst.: 0.4318 g CO₂, 0.0701 g H₂O. — 0.1631 g Sbst.: 0.4858 g CO₂, 0.0798 g H₂O, 0.1032 g BaSO₄. — 0.1410 g Sbst.: 0.4178 g CO₂, 0.0690 g H₂O, 0.0985 g BaSO₄.

C₂₃H₁₈OS. Ber. C 80.7, H 5.3, S 9.4.
Gef. » 81.2, 81.2, 80.8, » 5.4, 5.4, 5.5, » 8.7, 9.6.

0.2057 g Sbst. in 10.0 g Benzol: 0.310° Gefrierpunktserniedrigung.
0.3216 » » » 10.0 » » 0.485° » » »

C₂₃H₁₈OS. Ber. Mol.-Gew. 342. Gef. Mol.-Gew. 340, 339 ¹⁾.

Bromid. Zu einer Lösung des Thioflavanonderivates in Chloroform läßt man die äquimolekulare Menge Brom im gleichen Mittel hinzutropfen und dunstet nach kurzem Stehen die Flüssigkeit ein. Es hinterbleibt ein rötliches Öl, das beim Verreiben mit Methylalkohol zu einer gelben Krystallmasse erstarrt.

Aus heißem Alkohol krystallisiert der Körper in schwach gelben, glänzenden Nadeln, die, rasch erhitzt, bei 125° schmelzen. Erwärmt man langsam, so beginnt die Substanz sich schon vorher zu zersetzen und man findet den Schmelzpunkt tiefer. Das Bromid ist im allgemeinen schwerer löslich als die Stammsubstanz.

0.1632 g Sbst.: 0.1229 g AgBr. — 0.1713 g Sbst.: 0.1270 g AgBr.

C₂₃H₁₈OBr₂S. Ber. Br 31.9. Gef. Br 32.0, 31.6.

Hydroxylamin-Anlagerungsprodukt. Zu einer alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. des Benzal-methylthioflavanons gab man 3 Mol.-Gew. Hydroxylaminchlorhydrat und 6 Mol.-Gew. Ätznatron, beide in möglichst wenig Wasser gelöst. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung weißer Krystalle, die nach einigen Stunden vollendet war. Die Substanz wurde abfiltriert, mit Alkohol und etwas Salzsäure gewaschen, mit Alkohol ausgekocht, getrocknet und schließlich aus heißem Benzol umkrystallisiert.

Schneeweiße, glänzende Nadeln und Blättchen, die bei 174—176° unter Zersetzung schmelzen. Unlöslich in wäßrigen Laugen.

¹⁾ K = 51.2 nach Paternò.

0.1131 g Sbst.: 0.3038 g CO₂, 0.0564 g H₂O. — 0.1391 g Sbst.: 4.5 ccm N (21°, 748 mm).

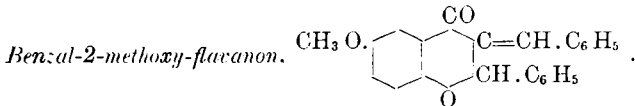
C₂₃H₁₉ONS (Oxim).

Ber. C 77.3, H 5.3, N 3.9.

C₂₃H₂₁O₂NS (Anlagerungsprodukt).

» » 73.6, » 5.6, » 3.7.

Gef. » 73.3, » 5.6, » 3.6.



Das 2-Methoxyflavanon wurde nach der Vorschrift von v. Kostanecki und Lampe¹⁾ dargestellt und besaß den angegebenen Schmelzpunkt 142°. 2 g = 1 Mol.-Gew. dieser Substanz löste man in siedendem Alkohol, fügte 1½—2 Mol.-Gew. Benzaldehyd hinzu und leitete während des Abkühlens bis zur Sättigung Salzsäuregas ein. Im Laufe von 24 Stunden hatte sich aus der dunkelroten Flüssigkeit eine voluminöse Krystallmasse ausgeschieden, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Die so erhaltenen feinen, stark verfilzten Nadelchen schmolzen unter vorübergehendem Erweichen bei 189° und unterschieden sich schon durch ihre gänzliche Farblosigkeit deutlich von der Benzalverbindung des Thioflavanons. Die Analyse ergab, daß sie ein Hydrochlorid des erwarteten Benzalderivats darstellten.

0.0744 g Sbst.: 0.2065 g CO₂, 0.0364 g H₂O, 0.0070 g Cl²⁾.

C₂₃H₁₉O₃Cl. Ber. C 72.9, H 5.0, Cl 9.4.

Gef. » 73.5, » 5.5, » 9.4.

Die Mutterlauge von diesem Produkt gab bei weiterem Stehen mit einer neuen Menge Benzaldehyd eine zweite Ausscheidung von Krystallen, die gleichfalls aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Man erhielt ein Gemisch von feinen, weißen Nadelchen und schwereren, gelben Krystallen, die durch Schlämmen mit Alkohol einigermaßen von einander getrennt werden konnten. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens verbunden mit Umkrystallisieren aus Alkohol wurde schließlich eine kleine Menge des gelben Körpers in reinem Zustand gewonnen.

Kleine, derbe, glänzende Krystalle vom Schmp. 118—119°. Halogenfrei. Das ganze Aussehen des Körpers erinnerte an die oben beschriebene geschwefelte Verbindung, und die Analyse bestätigte, daß das Benzylidenderivat des Methoxyflavanons vorlag.

¹⁾ Diese Berichte **37**, 774 [1904].

²⁾ Gewichtszunahme des Silberpulvers, das bei der nach Dennstedt ausgeführten Analyse vorgelegt worden war.

0.0921 g Sbst.: 0.2718 g CO₂, 0.0444 g H₂O.

C₂₃H₁₈O₃. Ber. C 80.7, H 5.3.

Gef. » 80.5, » 5.4¹⁾.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit rotbrauner Farbe auf und wird durch Wasser, wie die beschriebene Thioverbindung, in gelben Flocken wieder ausgefällt.

Benzal-2-methyl-flavanon. Eine kleine Probe 2-Methylflavanon, die vorrätig war, kondensierte man in gleicher Weise mit Benzaldehyd. In diesem Falle wurde ausschließlich die normale Benzylidenverbindung erhalten; ein Anlagerungsprodukt von Salzsäure wurde nicht beobachtet.

Der Körper schmilzt bei 132—133° und ähnelt in allen Stücken dem Methoxyderivat. Zu einer Analyse reichte die geringe Menge nicht aus.

o-Aceto-p-thiokresoläthyläther. Aus dem bekannten Äthyläther des *p*-Thiokresols — Sdp₁₅ = 105°; Sdp₇₅₇ = 221—222° — wurde ohne Schwierigkeit in guter Ausbeute das genannte Keton nach der Friedel-Craftschen Methode gewonnen. Das Reaktionsprodukt erstarrte, als es mit Wasserdampf übergetrieben wurde, bereits im Kühler krystallinisch und war genügend rein.

Lange, glänzende, weiße Nadeln aus Petroläther. Schmp. 75.5°. Leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Mitteln.

0.1247 g Sbst.: 0.3111 g CO₂, 0.0798 g H₂O.

C₁₁H₁₄OS. Ber. C 68.1, H 7.2.

Gef. » 68.1, » 7.2.

p-Thiokresol-isopropyläther. Dieser, noch nicht beschriebene Äther entstand durch 1½-stündiges Kochen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Thiokresol, 1 Atomgewicht Natrium und 1½ Mol.-Gew. Isopropylbromid.

Farbloses Öl, das nicht so unangenehm wie die niederen Homologen riecht, sondern einen terpenartigen Geruch besitzt. Sdp₁₄ = 110°; Sdp₇₆₀ = 228°.

0.1341 g Sbst.: 0.3553 g CO₂, 0.1044 g H₂O.

C₁₀H₁₄S. Ber. C 72.3, H 8.4.

Gef. » 72.3, » 8.7.

Digiert man den Äther in Schwefelkohlenstoff längere Zeit mit Aluminiumchlorid, so erhält man geringe Mengen von freiem Thiokresol.

Greifswald, Chemisches Institut.

¹⁾ Die Analyse wurde von Hrn. Dr. H. Dannehl ausgeführt.