

Formel $\text{OTi}_2(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO})_6 \text{Na}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, das in goldgelben Blättchen krystallisiert und sich im übrigen dem Ammoniumsalz ganz analog verhält.

$\text{OTi}_2(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO})_6 \text{Na}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ti 9.0, C 47.3, H 3.4, Na 4.3.
Gef. » 8.9, » 47.6, » 3.3, » 4.0.

Das Ammoniumsalz der Di-titan-*o*-kresotinsäure besitzt die dem Ammoniumsalz der Di-titansalicylsäure vollkommen analoge Zusammensetzung $\text{OTi}_2(\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{COO})_6 [(\text{NH}_4)_4\text{H}_2] + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Ti 8.5, C 50.9, H 5.2, N 5.0.
Gef. » 8.5, » 50.6, » 5.4, » 4.8.

Das Salz bildet gelbrote, ausgezeichnet krystallisierende Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Reaktionen sind ganz analog denen des entsprechenden Di-titansalicylates.

Weitere Untersuchungen über das Verhalten von Phenolen und Naphtholen gegen Titansäure behalten wir uns vor.

Berlin, Technologisches Institut der Universität.

318. C. Kelber und A. Schwarz: Über Ketoaldehyde. Mercaptale des Benzoyl- und Thienoyl-acetaldehyds.

[Mitteil. a. d. Pharm. Inst. u. Laborat. f. angew. Chem. d. Univ. Erlangen.]
(Eingegangen am 31. Juli 1912.)

Bei früheren Arbeiten, die sich mit der Feststellung der Konstitution der Desaurine¹⁾ beschäftigten, war es für uns von Interesse, Körper der Formel $\text{Aryl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SR})_2$ herzustellen und deren Eigenschaften zu studieren. Wir versuchten nämlich, die damals gewonnenen Äther der Aryl- $[\beta, \beta\text{-dimercapto-vinyl}]$ -ketone²⁾, $(\text{Aryl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{SR})_2)$, durch Anlagerung von Wasserstoff in diese Verbindungen überzuführen. Die katalytische Hydrogenisation mit kolloidalem Palladium³⁾ in Eisessiglösung führte uns hier nicht zum Ziel; die Absorption von Wasserstoff setzt zwar ein, sistiert jedoch bald völlig, da der Katalysator durch nebenbei entstehende Mercaptane rasch vergiftet wird. Reduktionen in alkalischer Lösung mit Zinkstaub führen sowohl die Aryl- $[\beta, \beta\text{-dimercapto-vinyl}]$ -ketone wie die Verbindungen der Formel $\text{Aryl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SR})_2$ in Mercaptane und Äthylarylketone über. Da wir inzwischen auf anderem Wege die

¹⁾ B. 43, 1252 [1910]; 44, 1693 [1911]; 45, 137 [1912].

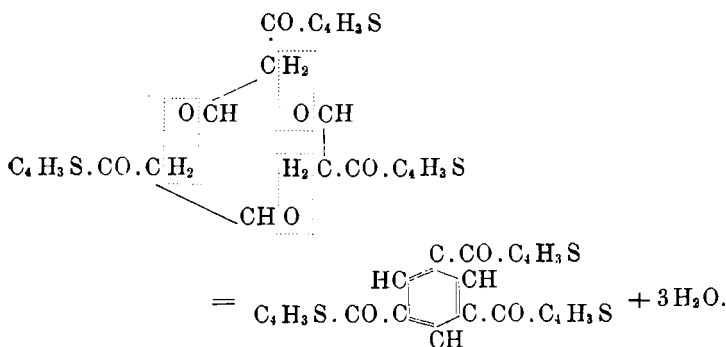
²⁾ B. 43, 1252 [1910]; 44, 1693 [1911]. ³⁾ B. 45, 1946 [1912].

Konstitution der Desaurine¹⁾ festgelegt haben, möchten wir hier nur kurz über die Verbindungen: $\text{Aryl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SR})_2$ berichten.

Ein brauchbares Ausgangsmaterial bot sich uns im Benzoyl-acetaldehyd²⁾, der nach L. Claisen und L. Fischer aus Ameisensäureäthylester, Acetophenon und Natriumäthylat leicht erhalten werden kann. Wir haben hieraus ohne besondere Schwierigkeiten durch Kondensation mit Äthylen- resp. Äthylmercaptan die entsprechenden Mercaptale als gut krystallisierende Körper hergestellt. Daß hier die Kondensation nur an der Aldehydgruppe erfolgt ist, wird einerseits durch die Analyse, andererseits bei der Reduktion erkannt. Wie bereits erwähnt, geben diese Verbindungen bei der reduktiven Spaltung neben Mercaptan Äthyl-phenyl-keton nach der Gleichung:



Der Thienoyl-acetaldehyd, von dem wir ebenfalls ein Mercaptal hergestellt haben, ist bis jetzt unbekannt. Wir haben ihn aus Methyl-thienyl-keton, Ameisensäureester und Natriumäthylat in analoger Weise wie den Benzoyl-acetaldehyd nach der Claisenschen Methode gewonnen. Aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes wird er durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als ein gelbes Öl abgeschieden. Eine ätherische Lösung erstarrt bei längerem Schütteln mit Natriumbisulfidlösung zu weißen Krystallen. Nach Entfernen des Äthers im Vakuum hinterbleibt der Thienoyl-acetaldehyd als ein dickflüssiges Öl, das schon beim Stehen über Nacht Krystalle abscheidet, die sich bei näherer Untersuchung mit ziemlicher Sicherheit als ein Kondensationsprodukt des Ketoaldehyds, als Trithienoyl-benzol erwiesen. Die Bildung dieses Körpers dürfte wohl nach folgender Gleichung erfolgt sein:



¹⁾ B. 45, 137 [1912].

²⁾ B. 20, 2191 [1887]; 21, 1135 [1888].

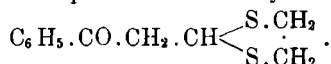
Nach den Angaben von Claisen¹⁾ bildet der Benzoyl-acetaldehyd, im Gegensatz hierzu, beim Stehen keine Krystalle, sondern wandelt sich in einen zähen Sirup um. Der Acetessigsäurealdehyd²⁾ hingegen lagert sich sofort bei seiner Entstehung unter Zusammentritt dreier Moleküle in das *symm.* Triacetyl-benzol um, dessen Konstitution seinerzeit durch die Überführung in Trimesinsäure von Claisen und Stylos³⁾ bewiesen wurde.

Der Thienoyl-acetaldehyd zeigt ähnliche Farbenreaktionen wie der Benzoyl-acetaldehyd. Diese charakteristischen Reaktionen sollen ebenso wie die Eigenschaften seiner Salze im experimentellen Teil Erwähnung finden. Zur Charakterisierung des Ketoaldehyds haben wir das Monoxim hergestellt, dessen flache glänzende Blättchen ebenfalls auffallende Farbenreaktionen geben. Die Kondensation mit Äthylen-mercaptan haben wir in bekannter Weise vorgenommen, und auch hier ergaben die Analyse und die reduktive Spaltung die

Richtigkeit der Formel
$$\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH} \\ \text{CH.S.C.CO.CH}_2.\text{CH} \begin{array}{l} \text{S.CH}_2 \\ \text{S.CH}_2 \end{array} \end{array}$$

Experimenteller Teil.

Äthylen-mercaptal des Benzoyl-acetaldehyds,



7.4 g (0.05 Mol.) des nach der Vorschrift von L. Claisen und L. Fischer hergestellten Benzoyl-acetaldehyds⁴⁾ werden mit 4.7 g Äthylenmercaptan gemischt und in die gut gekühlte Flüssigkeit trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Gemisch färbt sich schnell braunrot und bildet nach Beendigung der ca. 20 Minuten dauernden Kondensation einen zähen, roten Sirup. Durch Schütteln mit Wasser wird die Salzsäure entfernt und das Reaktionsprodukt durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol und schließlich Ligroin rein erhalten. Das Mercaptal bildet farblose, dünne Blättchen, die sich beim Stehen am Licht leicht bräunen und bei 80° schmelzen. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist die Substanz leicht löslich.

0.1118 g Sbst.: 0.2398 g CO₂, 0.0532 g H₂O.

C₁₁H₁₂OS₂. Ber. C 58.86, H 5.4.

Gef. » 58.5, » 5.33.

Spaltung der Verbindung C₁₁H₁₂OS₂ durch Reduktion.

2.25 g des Mercaptals werden fein gepulvert und mit verdünnter Natronlauge und Zinkstaub unter Durchleiten von Wasserdampf längere

¹⁾ B. 21, 1137 [1888]. ²⁾ B. 21, 1145 [1888]. ³⁾ B. 21, 1146 [1888].

⁴⁾ B. 20, 2191 [1887]; 21, 1135 [1888].

Zeit erhitzt. Mit den Wasserdämpfen geht ein aromatisch riechendes Öl über, das durch Äther extrahiert werden kann. Die konzentrierte alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz einer wäßrigen Semicarbazidchlorhydrat-Natriumacetat-Lösung nach mehrstündigem Stehen farblose Blättchen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 174—175° schmelzen und sich als Semicarbazon des Äthyl-phenylketons¹⁾ erweisen.

Die alkalische Lösung wird zur völligen Entfernung des Äthyl-phenylketons ausgeäthert und nach Entfernung des Äthers mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Bei der Destillation im Wasserdampf ging jetzt eine widerlich riechende, farblose Flüssigkeit über, die durch verschiedene Reaktionen als Äthylen-mercaptan²⁾ erkannt wurde.

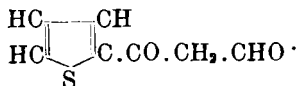
Äthyl-mercaptal des Benzoyl-acetaldehyds,
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot C_2H_5)_2$.

Aus 7.4 g (0.05 Mol.) Benzoyl-acetaldehyd und 6.4 g Äthylmercaptan in gleicher Weise wie das Äthylenmercaptal hergestellt. Die Substanz bildet nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol dünne, farblose Nadeln, die bei 46—47° schmelzen und sich beim Aufbewahren am Licht gelblich färben. In den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

0.2139 g Sbst.: 0.3950 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{18}OS_2$. Ber. S 25.22. Gef. S 25.37.

Herstellung des Thienoyl-
 acetaldehyds,



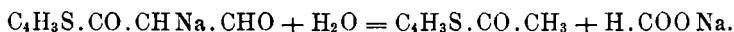
Läßt man zu einem mit Eis gekühlten Gemisch von 37.8 g (0.3 Mol.) Methyl-thienyl-keton und 22.5 g Ameisensäureäthylester eine erkaltete Lösung von 6.9 g Natrium in 200 ccm Alkohol zufließen, so beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung eines weißen, krystallinischen Niederschlages, der aus dem Natriumsalz des Thienoyl-acetaldehyds besteht. Die Abscheidung des Salzes ist an einem kühlen Orte in 3—4 Tagen beendet. Die Menge des erhaltenen Niederschlages, der vorerst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und schließlich vorsichtig getrocknet wird, beträgt durchschnittlich 20 g = 53 % des angewandten Ketons.

Das Natriumsalz ist in trockenem Zustande haltbar. Kaltes Wasser löst es leicht auf; die wäßrige Lösung zersetzt sich beim Kochen, die

¹⁾ Stobbe, A. 321, 103.

²⁾ J. 1862, 424; A. 36, 322; B. 20, 461 [1887]; 44, 1699 [1911].

Flüssigkeit trübt sich, und der intensive Geruch nach Methyl-thienylketon tritt auf. Die Zersetzung erfolgt wohl wie beim Natriumsalz des Benzoyl-acetaldehyds nach der Gleichung:



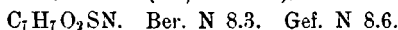
Versetzt man die wäßrige Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure und Alkohol, so erzeugt Eisenchloridlösung eine tiefrote Farbe. Auch mit Ferrosulfat gibt die wäßrige, mit viel Alkohol verdünnte Lösung zuerst eine tiefrote Farbe, diese macht aber schnell einer braunroten Fällung Platz. Calcium-, Strontium- und Magnesiumchlorid erzeugen im Gegensatz zu Bariumchlorid in den Natriumsalzlösungen Niederschläge. Quecksilberchlorid fällt einen weißen, rasch gelb werdenden, Silbernitrat einen gelben Niederschlag. Das Silbersalz wird beim Erwärmen rasch reduziert.

Der freie Ketoaldehyd läßt sich aus der Natriumsalzlösung durch Schwefelsäure als ätherlösliches, gelbes Öl abscheiden. Nach der am besten im Vakuum erfolgten Entfernung des Äthers hinterbleibt der Thienoyl-acetaldehyd als dickflüssiges, gelbes Öl, dessen ätherische Lösung beim Schütteln mit Natriumbisulfatlösung einen krystallinischen Niederschlag gibt. Beim Aufbewahren scheidet der Ketoaldehyd Krystalle ab, auf die wir weiter unten näher eingehen werden.

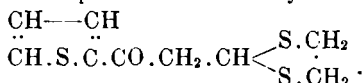
Zur weiteren Charakterisierung des Thienoyl-acetaldehyds haben wir das Monoxim hergestellt. Beim Zusammengießen von 4.25 g Natriumsalzlösung und 1.75 g Hydroxylamin-chlorhydrat scheidet sich das Oxim in feinen Nadeln ab. Ausbeute an Rohprodukt 3 g. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz, silberglänzende, flache Tafeln, schmilzt unter Gelbfärbung bei 106—107°.

Eisenchlorid erzeugt in den Oximlösungen eine Grünfärbung, die durch Natriumacetat in Blau übergeht. In den meisten organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin und Petroläther, ist die Substanz leicht löslich.

0.1592 g Sbst.: 11.8 ccm N (14°, 742 mm).

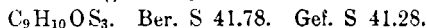


Äthylen-mercaptopal des Thienoyl-acetaldehyds,



4.62 g Thienoyl-acetaldehyd werden mit 2.82 g Äthylenmercaptan in bekannter Weise kondensiert. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin resultieren bei 98—99° schmelzende derbe Krystalle, die in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich sind.

0.1964 g Sbst.: 0.5901 g BaSO₄.



Trithienoyl-benzol (Formel s. S. 2485). Läßt man frisch bereiteten Thienoyl-acetaldehyd über Nacht stehen, so verwandelt er sich

in eine mit Krystallen durchsetzte rotgelbe Masse. Durch Behandeln mit Alkohol und Äther wird der größte Teil des gebildeten Harzes entfernt und die Krystalle in ziemlich reinem Zustande isoliert. Durch Umkrystallisieren aus Xylol oder Äthylenbromid wird die Substanz rein erhalten. Flache, bei 212—213° schmelzende Nadeln, die in vielen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

0.1884 g Sbst.: 0.3240 g BaSO₄.

C₂₁H₁₂O₃S₃. Ber. S 23.56. Gef. S 23.63.

Mol.-Gewicht, bestimmt in Äthylenbromid: 0.1974 g Sbst.: Äthylenbromid 27.71 g, Siedepunktserhöhung 0.1160°. — 0.1974 g Sbst.: Äthylenbromid 34.47 g, Siedepunktserhöhung 0.0940°. — 0.1974 g Sbst.: Äthylenbromid 38.62 g, Siedepunktserhöhung 0.0860°. — 0.1974 g Sbst.: Äthylenbromid 43.31 g, Siedepunktserhöhung 0.0670°.

C₂₁H₁₂O₃S₃. Mol.-Gew. Ber. 408.3. Gef. 394.9, 391.7, 382.2, 437.4.

319. Ed. Lippmann: Über die Kondensation von Chloraceton mit Phenolen.

[Vorläufige Mitteil. aus dem Chem. Labor. des Prof. Jul. Mautner in Wien.]

(Eingegangen am 9. August 1912.)

Da bei der Kondensation von Chloraceton mit Phenolen sich das Halogen des Acetons gegenüber dem Phenol als reaktionsfähig erwies, so konnte zunächst die Bildung eines Ketophenols, CH₃.CO.CH₂.C₆H₄.OH, in Betracht gezogen werden. Dieses reagiert unter Wasserbildung auf zwei weitere Phenol-Moleküle, so daß schließlich das Endprodukt C₂₁H₂₀O₃ erhalten wird.

Erhitzt man äquimolekulare Mengen von Chloraceton mit Phenol und rauchender Salzsäure am Wasserbad, so färbt sich die Flüssigkeit fuchsinrot und wird dickflüssig, um nach ca. 1 Stunde zu einem himbeerroten Kuchen zu erstarren. Dieser löst sich in 10-proz. Kalilauge vollkommen mit rotbrauner Farbe auf. Säuert man mit verdünnter Salzsäure an, so werden rötliche Flocken erhalten, die nur teilweise in Äther löslich erscheinen, während der unlösliche Anteil dunkel gefärbt ist und harzartige Eigenschaften besitzt; er wurde deshalb als wenig einladend zur weiteren Untersuchung beiseite gestellt. Auch die Ausbeute des ätherlöslichen Produkts ist relativ gering.

Seine Elementaranalyse ergab C 76.7, H 6.58, während einer Verbindung CH₃.CO.CH₂.C₆H₄.OH nur C 72.0 und H 6.6 entsprechen würden. Da diese Verbindung sich gegen Phenylhydrazin vollkommen inaktiv verhielt, so erscheint schon aus diesem Grunde obige Formel unwahrscheinlich.