

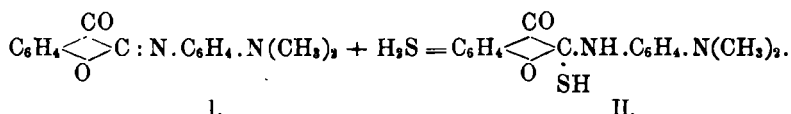
nichts besonderes Auffälliges, sofern der Träger der Basizität beim Acridon das Carbonyl-Sauerstoffatom ist. Über das Verhalten der übrigen *C*-Methoxy-acridone gegen verdünnte Säuren findet sich leider in ihrer Beschreibung von Ullmann und seinen Mitarbeitern¹⁾ nichts angegeben.

**237. K. Fries, A. Hasselbach und L. Schröder:
Über Abkömmlinge des 2-Cumaran-2-benzdihydrothiazol-
spirans.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 8. Mai 1914.)

Versuche, aus dem Diketocumaran-2- [*p*-dimethylamino-anil]²⁾ (I) mittels Schwefelammoniums den Oxindigo zu gewinnen, die aber nicht zum Ziel führten, gaben den Anlaß, auch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Anil zu prüfen. Beide treten leicht mit einander in Reaktion. Dabei entsteht ein Additionsprodukt, das Mercaptan-Eigenschaften besitzt und dem die Formel II zukommt.



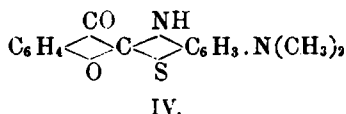
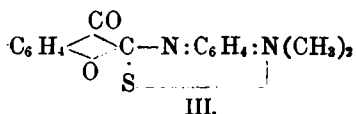
Methyliert man das Mercaptan, indem man es in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat behandelt, dann tritt gleichzeitig Zerfall in Methylmercaptan und das Anil I ein.

Gegen Luftsauerstoff ist die alkalische Mercaptanlösung empfindlich, es scheiden sich allmählich leuchtend rot gefärbte Flocken eines Oxydationsproduktes aus, das man rasch auf Zusatz einer Lösung von Ferricyankalium erhält. Die nächstliegende Annahme ist die, daß es sich um eine regelrechte Oxydation des Mercaptans zu dem Disulfid $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}-]_2$ handelt. Dem entgegen steht aber einmal die Tatsache, daß die rote Verbindung nicht mehr zum Mercaptan reduzierbar ist, dann das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung und weiter das der Analyse, das deutlich zu erkennen gibt, daß das Oxydationsprodukt aus dem Mercaptan durch Fortnahme zweier Wasserstoffatome entsteht, daß ihm also die empirische Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ zukommt.

¹⁾ Ullmann und Kipper, B. 38, 2125 [1905]; A. 355, 344 [1907]. — Ullmann und Wagner, A. 355, 371 [1907].

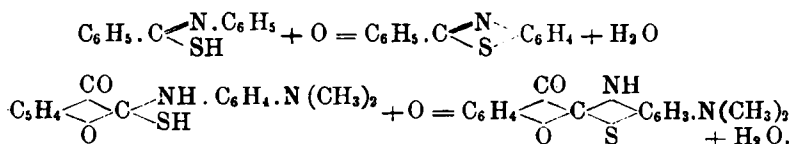
²⁾ Fries und Hasselbach, B. 44, 124 [1911].

Was nun seine Konstitution anbetrifft, so stehen auf Grund seiner Zusammensetzung und seiner Bildungsweise erstlich nur die beiden folgenden Formelbilder zur Erwägung:



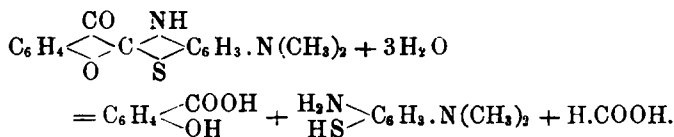
Die Formel III, nach der es sich um eine chinoiden Verbindung handelt, die also der kräftig roten Farbe des Oxydationsproduktes Rechnung trägt, kann nicht die richtige sein. Ein solches Chinon müßte sich wieder leicht zum Mercaptan reduzieren lassen, was aber, wie wir schon erwähnten, nicht der Fall ist. Auch ist die Bildung einer Monoacetylverbindung mit dieser Formel nicht vereinbar.

Im besten Einklang mit der Entstehung und mit dem Verhalten der fraglichen Verbindung steht dagegen die Spiranformel IV. Mit der Bildung dieses Spirans aus dem Mercaptan der Formel II läßt sich der Übergang der Thioanilide in Benzothiazole vergleichen:



Die Widerstandsfähigkeit des Oxydationsproduktes gegen reduzierende Mittel und weiterhin die Tatsache, daß es ein Monoacetat bildet, wird ohne weiteres verständlich, wenn ihm die Spiranformel zukommt. Diese wird vor allem gestützt durch das Ergebnis der Spaltung der roten Verbindung mit alkoholischem Kali, die ähnlich wie bei Benzthiazolen verläuft.

Es entsteht einerseits Salicylsäure und andererseits 4-Dimethylamino-2-mercapto-anilin:



Auffällig erscheint es, daß eine Verbindung der Formel IV tief rot gefärbt ist, und merkwürdig ist auch ihre große Beständigkeit gegen Alkalien, wenn man bedenkt, wie leicht in dem Anil der Formel I mit alkalischen Agenzien der Cumaron-Ring aufgespalten wird¹⁾.

¹⁾ B. 45, 155 [1912]

Experimentelles.

I. 3-Keto-2-mercapto-2-[*p*-dimethylamino-anilino]-cumaran und Umwandlungsprodukte.3-Keto-2-mercapto-2-[*p*-dimethylamino-anilino]-cumaran (II).

In die heiÙe dunkelrote Lösung von 1 Tl. Diketo-cumaran-2-[*p*-dimethylamino-anil] in 15 Tln. Benzol leitet man Schwefelwasserstoff ein. Die Farbe der Lösung wird heller, es scheiden sich Krystalle aus, und schließlich erstarrt das Ganze zu einer rötlichgelben, breiigen Masse. Man saugt ab, wäscht mit Benzin aus und krystallisiert aus Benzol-Benzin oder aus wenig Methylalkohol um. Gelbe, verfilzte Nadeln, die bei 148° unter teilweiser Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in Benzin, leichter in Alkohol, Benzol und in Eisessig, leicht in Chloroform. Ausbeute fast quantitativ.

0.2248 g Sbst.: 0.5246 g CO₂, 0.1088 g H₂O. — 0.2558 g Sbst.: 20.7 ccn N (14°, 752 mm). — 0.2167 g Sbst.: 0.1718 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆N₂O₂S. Ber. C 63.96, H 5.37, N 9.33, S 10.68.

Gef. » 63.65, » 5.41, » 9.54, » 10.88.

Das Mercaptan löst sich leicht in verdünnter Natronlauge auf, langsam auch in Sodalauge. Aus diesen Lösungen erhält man es beim Ansäuern mit Essigsäure wieder unverändert zurück. Mit starker Salzsäure bildet es ein Monochlorhydrat,

C₁₆H₁₆N₂O₂S, HCl. Ber. Cl 10.53. Gef. Cl 10.56,

das aber sehr leicht Hydrolyse erleidet.

Schüttelt man die alkalische Lösung des Mercaptans mit Dimethylsulfat, dann findet wohl zunächst Methylierung am Schwefel statt. Das Methylierungsprodukt zerfällt aber sofort in Methylmercaptan und Cumarandion-2-[*p*-dimethylamino-anil].

An der Luft färben sich die alkalischen Lösungen des Mercaptans rot, und bei längerem Stehen scheiden sich rote Flocken der nachher beschriebenen Verbindung aus.

2-[3-Cumaranon]-2-[6-dimethylamino-benzdihydrothiazol]-spiran (IV).

Man bringt 1 Tl. des vorher beschriebenen Mercaptans mit 20 Tln. Wasser, 5 Tln. Alkohol und 10 Tln. 2-*n*. Natronlauge in Lösung. Dann verdünnt man nochmals mit 20 Tln. Wasser und läÙt unter kräftigem Rühren eine wäßrige Lösung von 1.7 Tln. Ferricyankalium hinzutropfen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in leuchtend roten Flocken aus. Man krystallisiert es aus Eisessig oder aus Alkohol um. Lange, rote, glänzende Nadeln vom Schmp. 175°. Schwer löslich in

Benzin, leichter in Alkohol, noch mehr in Benzol und in Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Ausbeute quantitativ.

0.1590 g Sbst.: 0.3753 g CO₂, 0.0674 g H₂O. — 0.1280 g Sbst.: 10.6 cem N (17°, 745 mm). — 0.1518 g Sbst.: 0.1204 g BaSO₄.

C₁₆H₁₄N₂O₂S. Ber. C 64.38, H 4.73, N 9.42, S 10.75.
Gef. > 64.38, > 4.74, > 9.55, > 10.89.

0.7182 g Sbst. gaben in 33.86 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0.17°; 0.6952 g Sbst. in 37.71 g Benzol 0.15°.

C₁₆H₁₄O₂N₂S. Mol.-Gew. Ber. 298.24. Gef. 324, 319.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit rotgelber Farbe. Verdünnt man vorsichtig mit Wasser, dann fällt ein gelbliches, schwefelsaures Salz aus, das mit Ammoniak die unveränderte Verbindung zurückgibt. Mit konzentrierter Salzsäure entsteht ein gelbes Monochlorhydrat (ber. Cl 10.59, gef. Cl 10.79), das leicht Hydrolyse erleidet.

Jodmethylat. Es wurde durch 3-stündiges Erhitzen der Spiranverbindung mit etwas Methylalkohol und Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 100° dargestellt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser, in dem es sich ziemlich leicht löst, erhält man das Reaktionsprodukt in Form gelber Nadeln, die beim Erhitzen in Jodmethyl und die rote Ausgangsverbindung zerfallen.

0.2687 g Sbst.: 0.1398 BaSO₄. — 0.2078 g Sbst.: 0.1097 AgI.

C₁₇H₁₇O₂N₂SI. Ber. S 7.28, I 28.84.
Gef. > 7.14, > 28.59.

Die rote Verbindung wird durch Kali in Salicylsäure und in Amino-dimethylanilin-mercaptan gespalten.

II. 3-Keto-2-mercapto-2-[p-dimethylamino-anilino]-6-methyl-cumaran und Umwandlungsprodukte.

Ausgehend von dem Anil des 6-Methyl-cumaranons haben wir Homologe der vorher beschriebenen Verbindungen erhalten. Bei ihrer Darstellung wurde ähnlich verfahren, wie bei den einfachen Derivaten. Wir beschränken uns darum auf die Angabe ihrer Eigenschaften.

3-Keto-2-mercapto-2-[p-dimethylamino-anilino]-6-methyl-cumaran.

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in gelben, filzigen Nadeln, die bei 173° unter Zersetzung schmelzen.

0.1494 g Sbst.: 0.1109 BaSO₄.

C₁₇H₁₆O₂N₂S. Ber. S 10.20. Gef. S 10.19.

Die Löslichkeiten und sonstigen Eigenschaften entsprechen ganz denen der einfachen Verbindung.

2-[6-Methyl-3-cumaranon]-2-[6-dimethylamino-
benzodihydrothiazol]-spiran.

Bei der Oxydation des vorher beschriebenen Mercaptans in alkalischer Lösung entsteht die Spiranverbindung ($C_{17}H_{16}O_2N_2S$). Aus Eisessig umkrystallisiert bildet sie weiche, glänzende, rote Nadeln, die unzersetzt bei 197° schmelzen.

0.1322 g Sbst.: 0.3163 g CO_2 , 0.0640 g H_2O . — 0.1478 g Sbst.: 0.1106 $BaSO_4$.

$C_{17}H_{16}O_2N_2S$. Ber. C 65.84, H 5.16, S 10.27.

Gef. > 65.25, > 5.24, > 10.27.

Gegen Reduktionsmittel ist die Verbindung wie das einfache Derivat recht widerstandsfähig. Bei längerem Erhitzen mit Zinkstaub in Eisessiglösung entstehen farblose, wasserlösliche Produkte, die sich nicht zur roten Verbindung zurückoxydieren lassen.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt bildet die Spiranverbindung eine Monoacetylverbindung, die auch mit Anhydrid und Natriumacetat entsteht. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man sie in zwei Modifikationen, nämlich in gelbrot gefärbten Blättchen und tiefrot gefärbten Nadelchen. Die Blättchen scheiden sich zuerst ab und gehen nach einigem Stehen in die Nadeln über. Beide Formen schmelzen bei 155° .

0.1593 g Sbst.: 0.1065 $BaSO_4$.

$C_{19}H_{18}O_3N_2S$. Ber. S 9.05. Gef. S 9.18.

Durch Kochen mit Alkali tritt leicht Verseifung ein.

Jodmethylat. Krystallisiert aus Wasser in goldglänzenden Blättchen. Beim vorsichtigen Erhitzen tritt Zerfall in Jodmethyl und in die rote Ausgangsverbindung ein.

0.1619 g Sbst.: 0.0822 g AgI , 0.0864 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{19}O_2N_2IS$. Ber. I 27.96, S 7.06.

Gef. > 27.44, > 7.33.

Spaltung mit Kali. 1 Tl. der roten Verbindung wird mit 4 Tln. absolutem Alkohol und 2 Tln. fein gepulvertem Ätzkali im Rohr 3 Stunden auf $170-180^\circ$ erhitzt. Den Rohrinhalt verdünnt man mit viel Wasser, filtriert und säuert das Filtrat mit Essigsäure an. Mit Äther läßt sich die γ -Kresotinsäure ausziehen. Wird die ausgeätherte Flüssigkeit vorsichtig mit verdünntem Ammoniak versetzt, dann scheidet sich ein Öl ab, das alle von Bernthsen¹⁾ beim Aminodimethylanilin-mercaptan beobachteten Eigenschaften zeigt. Versetzt man z. B. die verdünnte salzsaure Lösung mit etwas Schwefelwasserstoff-Wasser und fügt dann unter Schütteln tropfenweise verdünnte

¹⁾ A. 251, 23 [1889].

Eisenchlorid-Lösung hinzu, so tritt zuerst eine bläuliche, dann aber eine feurigrote Färbung auf (Bildung von Methyleneblau). An der Luft geht das Mercaptan rasch in ein alkali-unlösliches, gelbes Öl über, in dem das entsprechende Disulfid vorliegt, denn durch Reduktion mit Natriumsulfid erhält man die ursprüngliche Verbindung wieder.

238. W. Borsche und H. Sauernheimer: Über $\beta\beta$ -Naphthoyl-propionsäure.

[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 11. Mai 1914.)

Im Verlauf unserer unlängst veröffentlichten Versuche über die Kondensation der γ -Ketonsäuren mit Aldehyden¹⁾ haben wir u. a. auch Bernsteinsäure-anhydrid bei Gegenwart von AlCl_3 mit Naphthalin reagieren lassen und sind so zu einer der bisher noch unbekanntenen beiden β -Naphthoyl-propionsäuren, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, gelangt, über die wir hiermit kurz berichten wollen. Bei ihrer Darstellung verfahren wir folgendermaßen:

270 g Naphthalin wurden in 300 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 40 g Bernsteinsäureanhydrid und 45 g AlCl_3 einen Tag lang auf dem Wasserbad bei $50-60^\circ$ digeriert. Dann zersetzten wir mit verdünnter Salzsäure, destillierten Schwefelkohlenstoff und Naphthalin (letzteres im Dampfstrom) ab und zogen den Destillationsrückstand, ein rotbraunes, beim Erkalten erstarrendes Harz, mit warmer *n*-Natronlauge aus. Ein großer Teil davon blieb ungelöst²⁾. Wir filtrierten ihn ab, ließen abkühlen und säuerten an. Dabei fiel die rohe Naphthoyl-propionsäure als dunkles Öl aus, das erst nach einiger Zeit fest wurde. Da wir durch Krystallisation kein einheitliches Produkt daraus erhalten konnten, veresterten wir sie durch halbtägiges Kochen mit der dreifachen Menge fünfprozentiger äthylalkoholischer Salzsäure und unterwarfen das über Kaliumcarbonat getrocknete Estergemisch der Destillation unter vermindertem Druck. Es kochte unter 11 mm in der Hauptsache bei $235-240^\circ$ und verdichtete sich in der Vorlage zu einem dunkelgelben Öl, aus dem sich beim Stehen farblose Krystalle abschieden. Als ihre Menge auch bei längerem

¹⁾ B. 47, 1108 [1914].

²⁾ Von charakterisierbaren Substanzen konnten wir daraus nur eine Kleinigkeit β,β -Dinaphthyl isolieren, dessen Auftreten bei der Einwirkung von AlCl_3 auf Naphthalin schon wiederholt beobachtet worden ist (Literatur darüber siehe B. 43, 2203 [1901]).