

p,p'-Dinitro-osazon. Als 0.5 g Diketon mit 0.84 g salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin in alkoholischer Lösung gekocht wurden, fing erst nach 1 Stde. das dunkelorange gefärbte Reaktionsprodukt an auszufallen. Aus Benzol krystallisierte der Körper in flachen, metallisch glänzenden, ziegelroten Nadelchen vom Schmp. 224.5—225.5°. Beim Verdunsten der Mutterlauge schieden sich daneben einige größere, gelbe Nadeln aus, die bei 120° schmolzen. Ob diese Substanz ein Monoderivat war, konnte bei der geringen Menge nicht festgestellt werden.

Der Körper ist in den meisten gebräuchlichen Mitteln sehr schwer löslich, wird aber von Aceton leicht aufgenommen.

0.1460 g Sbst.: 20.3 ccm N (16°, 749 mm). — 0.0975 g Sbst.: 13.4 ccm N (9°, 750 mm).

$C_{28}H_{34}O_5N_6$. Ber. N 16.0. Gef. N 15.9, 16.2.

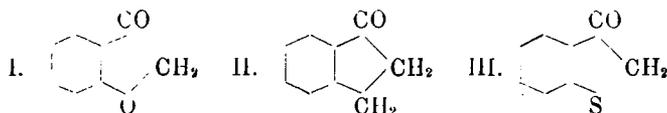
Das Präparat, das für die zweite Bestimmung gedient hatte, war durch Behandlung des Monoxims mit der äquimolekularen Menge salzsauren *p*-Nitrophenyl-hydrazins bei 50—60° erhalten worden.

Marburg, Chemisches Institut.

265. K. v. Auwers und W. Thies: Über 3-Oxy-thionaphthene.

(Eingegangen am 2. Oktober 1920.)

Vergleichende Untersuchungen¹⁾ über Cumaranone (I.) und Hydrindone (II.) haben ergeben, daß beide Arten von Verbindungen ihrem Namen entsprechend Ketone sind, daß aber die Cumaranone auch als Enole zu reagieren vermögen. Ein weiterer Unterschied beider Körpergruppen besteht darin, daß die Cumaranone durch Keton-Reagenzien wie Semicarbazid und *p*-Nitrophenyl-hydrazin je nach ihrer Konstitution mehr oder weniger leicht eine Aufspaltung des Fünfringes erleiden, während die Hydrindone gegen diese Agenzien völlig beständig sind. Dagegen sind die beiden Gruppen von Substanzen sich wiederum darin ähnlich, daß manche ihrer Vertreter bei der Autoxydation, zum Teil überraschend leicht, ihren Fünfring öffnen²⁾.



Faßt man die sogenannten 3-Oxy-thionaphthene als Ketone (III.) auf, so gehören auch sie in diese Reihe von Verbindungen, und

¹⁾ Auwers und Auffenberg, B. 52, 92 [1919].

²⁾ Vergl. B. 49, 820 [1916] und die voranstehende Mitteilung.

es war daher erwünscht, die Untersuchung auch auf diese Substanzen auszudehnen.

Da die meisten 3-Oxy-thionaphthene von wäßrigen Laugen leicht aufgenommen werden und sich in diesen Lösungen, wie Phenole, in Äther, Ester und Azofarbstoffe überführen lassen, werden sie in der Regel als Hydroxylderivate des Thionaphthens formuliert. Für diese Auffassung spricht auch die in der Literatur bisher anscheinend noch nicht mitgeteilte Tatsache, daß diese Substanzen beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid Acetylverbindungen liefern, also auch in freiem Zustand, in Abwesenheit von Alkali, die Rolle von Hydroxyverbindungen spielen können.

Da Oxy-thionaphthene u. a. auch durch Wasserabspaltung aus *S*-Phenylthioglykol-*o*-carbonsäuren mit Hilfe von Essigsäureanhydrid gewonnen werden können, so erhält man bei dieser Darstellungsweise mitunter an Stelle der freien Oxy-thionaphthene zuerst deren Acetate, wie wir z. B. bei der Bereitung des 5-Chlor-6-äthoxy-3-oxythionaphthens beobachteten.

Andererseits kondensieren sich bekanntlich die Oxy-thionaphthene in der Ketoform mit Aldehyden, und da sie sich auch mit typischen Keton-Reagenzien wie Semicarbazid und *p*-Nitrophenylhydrazin in normaler Weise umsetzen, zeigen sie durchaus das Verhalten desmotroper Verbindungen.

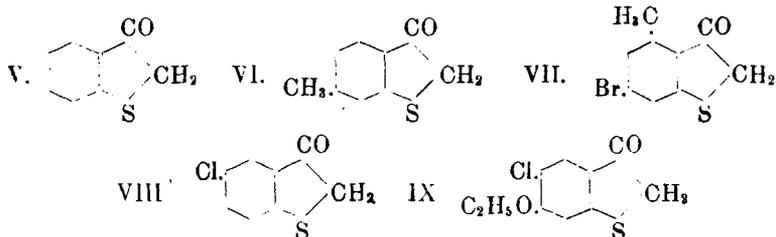
Um zu entscheiden, ob die Oxy-thionaphthene in homogenem Zustand Enole oder Ketone sind, haben wir einige von ihnen mit Brom titriert, und zwar sowohl nach der direkten wie nach der indirekten Methode. Völlig genaue Werte konnten wir nicht erhalten, denn da die meisten Oxy-thionaphthene bei -10° in Alkohol wenig löslich sind, mußte man entweder sehr verdünnte Lösungen anwenden oder bei etwas höherer Temperatur arbeiten, wodurch die Gefahr einer Umlagerung verstärkt wurde. Auch traten infolge der großen Neigung der Oxy-thionaphthene zur Farbstoffbildung meist schon bei der Herstellung der Lösungen Färbungen auf, die das Ende der Titrationen nicht sicher erkennen ließen. Ferner schwankten die Werte etwas, je nachdem man die Bromlösung schneller oder langsamer zufließen ließ. In fast allen Fällen wurde jedoch so wenig Brom verbraucht, daß sich daraus nur 1—5% Enol berechnete; nur beim einfachsten Oxy-thionaphthen fielen die Werte zum Teil um 1—2% höher aus. Am besten ließ sich das völlig farblose und verhältnismäßig beständige 2-Phenyl-3-oxythionaphthen titrieren, für das sich auch nach 24-stündigem Stehen der alkoholischen Lösung aus dem Bromverbrauch nur ein Gehalt von 1.5—2.3% Enol ergab.

Nach allem darf man es als wahrscheinlich bezeichnen, daß die »Oxy-thionaphthene« in festem Zustand, wie die Cumaranone und Hydrindone, einheitliche Ketone sind, und die geringen Enolmengen, die die Titrations anzeigten, erst in der Lösung entstanden waren, soweit sie nicht etwa nur durch die oben angedeuteten Fehlerquellen vorgetäuscht wurden. Es wäre daher richtiger, diese Verbindungen als Thiocumaranone oder Thionaphthanone zu bezeichnen.

Von der Wiedergabe der einzelnen Werte, die bei den verschiedenen Titrations erhalten wurden, sehen wir ab, da sie hierfür nicht genügend zuverlässig erscheinen.

Da das Thiophen ein bedeutend haltbareres Gebilde ist als das Furfuran, war mit einiger Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß der Fünfring in den Oxy-thionaphthenen schwerer spaltbar sein werde als in den Cumaranon. Ob er die Festigkeit des Fünfrings in den Hydrindonen erreichen würde, ließ sich dagegen nicht voraussehen.

Um diese Frage experimentell zu prüfen, wurden zunächst die folgenden fünf Oxy-thionaphthene¹⁾:



der Einwirkung von Semicarbazid und *p*-Nitrophenyl-hydrazin unterworfen. Da die ersten Versuche zeigten, daß beim Arbeiten mit äquimolekularen Mengen in der Kälte keinesfalls eine Aufspaltung des schwefelhaltigen Ringes eintrat, wandte man bei allen späteren die Reagenzien in 2—3-fach molekularer Menge an und ließ sie bei erhöhter Temperatur einwirken. Bei den Versuchen mit Semicarbazid hielt man die Gemische meist tagelang auf einer Temperatur von 40—50°; bei denen mit Phenyl-hydrazin wurden die Lösungen stundenlang gekocht. Auch unter diesen Bedingungen konnte in keinem Fall die Sprengung des Ringes unter Bildung von Biderivaten

der Form $R-\begin{matrix} \text{C} < \text{N} \\ \text{SH} < \text{CH} \end{matrix} : \text{N}$ - erzielt werden, vielmehr wurden in der

¹⁾ Für die gefällige Überlassung einer Reihe von Ausgangsmaterialien sage ich den Höchster Farbwerken und der Chemischen Fabrik Kalle & Co. verbindlichsten Dank.

Regel glatt die normalen Mono-semicarbazone und Mono-nitrophenyl-hydrzone der angewandten Ketone erhalten.

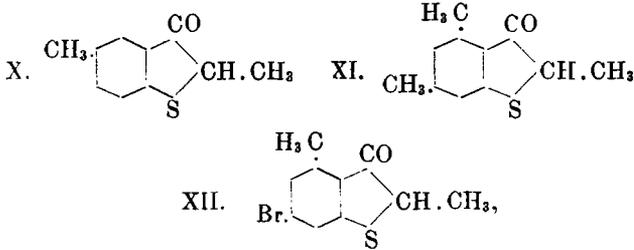
Im einzelnen traten allerdings manche Schwierigkeiten auf. Mitunter, so namentlich bei der Verbindung VII, ging die Umsetzung mit Semicarbazid so langsam vor sich, daß sich die leicht veränderlichen Oxy-thionaphthene bei der langen Dauer der Versuche zum Teil zu den entsprechenden Farbstoffen oxydierten, und die völlige Reinigung der Reaktionsprodukte nicht gelang. Auch die Nitrophenyl-hydrzone wurden nicht immer in analysenreinem Zustand gewonnen; zum Teil mögen die Präparate etwas Farbstoff enthalten haben, zum Teil können Hydrate¹⁾ vorgelegen haben. Wir haben solche Produkte nach Möglichkeit zu reinigen gesucht, im übrigen aber nicht allzu viel Gewicht auf die in manchen Fällen übrig bleibenden Differenzen gelegt, da es für die Zwecke dieser Untersuchung nur darauf ankam, festzustellen, ob sich Biderivate gebildet hätten oder nicht. Dies konnte aber in allen Fällen einwandfrei verneint werden.

Daß die Schmelzpunkte solcher Nitrophenyl-hydrzone häufig wenig charakteristisch sind, da sie oft für die verschiedenen Verbindungen recht ähnlich sind und zum Teil stark von der Art der Bereitung und des Erhitzens abhängen, wurde bereits früher mehrfach hervorgehoben²⁾. Bei einzelnen dieser Oxy-thionaphthen-Derivate trat namentlich letzteres besonders stark hervor, so daß bei manchen Verbindungen Unterschiede von 50° und darüber beobachtet wurden. Nach früheren Untersuchungen kann auch diese Erscheinung, soweit sie nicht durch Verunreinigungen durch Farbstoffe bedingt ist, mit Hydratisierung zusammenhängen, doch wurde die Erscheinung auch bei Präparaten beobachtet, die bei den Analysen unter sich und mit der Theorie übereinstimmende Werte lieferten. Um die Aufklärung dieses Verhaltens haben wir uns nicht bemüht, da dies außerhalb des Zweckes unserer Arbeit lag; einige Angaben darüber finden sich in der Beschreibung der Versuche.

Da bei den Cumaranonon der Eintritt eines Alkyls in den Fünfring dessen Haltbarkeit stark herabsetzt, war es von besonderem Interesse, entsprechend gebaute Schwefelverbindungen zu untersuchen. Hier weist unsere Untersuchung leider noch eine Lücke auf, denn die drei Verbindungen:

¹⁾ Vergl. Auwers, B. 50, 1585 [1917].

²⁾ Vergl. das voranstehende Zitat und B. 52, 93 [1919].

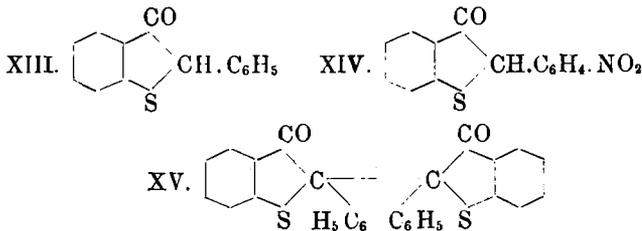


die in erster Linie untersucht werden sollten, konnten bisher noch nicht in der erforderlichen Menge in reinem Zustand gewonnen werden. Es scheint, als ob die Methoden, nach denen man die im Fünfring nicht-alkylierten Oxy-thionaphthene ohne Schwierigkeit herstellen kann, für die Darstellung dieser Substanzen zum Teil versagen; auch scheinen sich diese Verbindungen sehr leicht zu verändern.

Mit dem Körper X konnten wegen der geringen Ausbeute überhaupt noch keine Versuche über die Einwirkung von Keton-Reagenzien angestellt werden; Verbindung XI, die nur in unreinem Zustand erhalten wurde und in wäßrigem Alkali unlöslich zu sein scheint, reagierte weder mit Semicarbazid noch mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin. Dagegen lieferte das Oxy-thionaphthen XII, das allerdings wegen seiner leichten Veränderlichkeit noch nicht analysiert werden konnte, mit jenen Reagenzien Produkte, die anscheinend die normalen Monoderivate darstellten.

Die Versuche zur Gewinnung von 2-Alkyl-3-oxy-thionaphthenen sollen fortgesetzt werden.

Oxy-thionaphthene mit einem Aryl in 2-Stellung sind bereits bekannt, nämlich das 2-Phenyl-3-oxy-thionaphthen (XIII) von Kalb und Bayer¹⁾ und das 2-*p*-Nitrophenyl-3-oxy-thionaphthen (XIV) von Apitzsch²⁾.



Wir haben diese beiden Substanzen dargestellt und auf ihr Verhalten gegen Semicarbazid und *p*-Nitrophenylhydrazin ge-

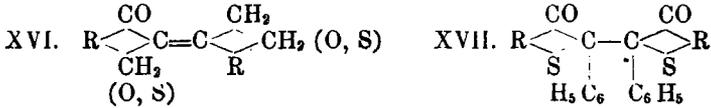
¹⁾ B. 46, 3879 [1913]. ²⁾ B. 46, 3091 [1913].

prüft. Die zweite reagierte mit beiden Reagenzien, auch bei langer Einwirkungsdauer, überhaupt nicht. Die erste verschmierte, als sie mit salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin in alkoholischer Lösung gekocht wurde; durch Semicarbazid wurde sie zu der bereits von Kalb und Bayer dargestellten Verbindung XV oxydiert.

Diese Oxydation des 2-Phenyl-3-oxy-thionaphthens findet nach den genannten Autoren sofort statt, wenn man die alkalische Lösung des Körpers mit Ferricyankalium versetzt, tritt aber allmählich auch beim Liegen an der Luft ein. Nach unseren Beobachtungen unterliegen vielleicht auch die Acetylverbindungen der Oxy-thionaphthene der gleichen Art von Oxydation, und zwar unter Umständen sehr rasch. Die anfangs öligen Acetate verwandeln sich nämlich mehr oder weniger rasch in feste Substanzen, die derartige Oxydationsprodukte sein könnten; wenigstens stimmte die Analyse des aus dem 3-Acetoxy-thionaphthen entstandenen, gut kristallisierten Körpers auf die Annahme, daß er aus dem Ausgangsmaterial durch Abspaltung von einem Atom Wasserstoff entstanden war. Die Substanz zeigt aber nicht die für das Oxydationsprodukt des Phenyl-oxy-thionaphthens charakteristischen Dissoziationserscheinungen und ist im Gegensatz zu diesem Körper nach der Verseifung empfindlich gegen oxydierende Mittel. Von einer näheren Untersuchung der Verbindung haben wir mit Rücksicht auf die Kalbschen Arbeiten vorläufig abgesehen.

Zusammenfassend läßt sich über die chemische Natur der Oxythionaphthene und ihr Verhältnis zu den Cumaranonon und Hydrindonen etwa Folgendes sagen:

Wie diese beiden Arten von Verbindungen sind auch die »Oxythionaphthene« in festem Zustand Ketone, gleichen aber den Cumaranonon darin, daß sie sowohl in freiem Zustand wie in alkalischer Lösung mit Leichtigkeit auch als Enole reagieren können, während den Hydrindonen die Fähigkeit hierzu fehlt. Andererseits stimmen die Oxythionaphthene im Gegensatz zu den Cumaranonon mit den Hydrindonen darin überein, daß ihr Fünfring durch Ketonreagenzien anscheinend nicht aufgespaltet werden kann. Sicher bewiesen ist dies für die Oxythionaphthene ohne Substituenten im schwefelhaltigen Ring; für die im Fünfring alkylierten Vertreter ist es vorläufig nur wahrscheinlich und muß noch nachgeprüft werden. Gleichartig verläuft in allen drei Körpergruppen die Selbstkondensation der Verbindungen mit freiem Methylen neben dem Carbonyl, bei der Substanzen vom Typus XVI. gebildet werden. Dagegen nehmen die in 2-Stellung substituierten Oxythionaphthene, wenn man das Verhalten des 2-Phenyl-3-oxy-thionaphthens als typisch ansehen



darf, hinsichtlich der Autoxydation eine Sonderstellung ein. Denn dieser Körper oxydiert sich, wie bemerkt, freiwillig zu der bimolekularen Substanz XVII., unter Erhaltung seiner Ringsysteme, während 2-Alkyl- und -Aryl-Cumaranone und -Hydrindone unter Aufspaltung des Fünfrings in monomolekulare Oxydationsprodukte von den Formen $\text{R} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R} \end{array}$ und $\text{R} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R} \end{array}$ übergehen.

So besitzt jede der drei Körpergruppen neben verwandten Zügen ihren besonderen chemischen Charakter.

Versuche.

Reihe des 3-Oxy-thionaphthens.

3-Acetoxy-thionaphthen. Oxy-thionaphthen wurde mit der 4-fachen Menge Acetylchlorid bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung gekocht, was 3—4 Stdn. dauerte. Dann destillierte man das überschüssige Chlorid ab und rektifizierte das Acetat im Vakuum.

Der Körper geht unter 18 mm Druck bei 165° als hellgelbes Öl über, färbt sich aber bald dunkelrot und beginnt nach einiger Zeit sich in eine feste Substanz zu verwandeln. Alkali verseift die Acetylverbindung leicht zur Stammsubstanz.

0.1925 g Sbst.: 0.2300 g BaSO₄.

C₁₀H₈O₂S. Ber. S 16.7. Gef. S 16.4.

$d_4^{20.4} = 1.2580$. — $d_4^{20} = 1.258$. — $n_D = 1.59718$, $n_D = 1.60464$, $n_D = 1.62328$ bei 20.4°. — $n_D^{20} = 1.6048$.

	M _α	M _D	M _β — M _α
Ber. für C ₁₀ H ₈ O ₂ S (192.13)	51.32	51.70	1.28
Gef.	52.05	52.58	1.83
EM	+ 0.73	+ 0.88	+ 0.55
EΣ	+ 0.38	+ 0.46	± 43%

Die oben erwähnte feste Substanz stellt wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt des Acetats dar. In größerer Menge wurde die Verbindung zufällig erhalten, als ein Gemisch von 25 g *S*-Phenylthioglykol-*o*-carbonsäure und 50 g Essigsäure-anhydrid, das 1 Stde. gekocht war, 40 Stdn. bei Zimmertemperatur gestanden hatte. Es war ein dicker Brei von Krystallen entstanden, die aus Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert werden konnten.

Der Körper bildet schöne, lange, glänzende Nadeln und war anfangs dunkelorange gefärbt; nach längerem Kochen mit Tierkohle in

alkoholischer Lösung war aber die Farbe schwach rötlich-gelb geworden. Er schmilzt bei 164–165°.

0.1257 g Sbst.: 0.2909 g CO₂, 0.0448 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₄S₂. Ber. C 62.8, H 3.7.

Gef. » 63.1, » 4.0.

Semicarbazon des 3-Oxy-thionaphthens. Als man das Keton mit etwas mehr als 2 Molgew. Semicarbazon-Chlorhydrat und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung zusammengab, schied sich alsbald ein rötlicher Niederschlag ab, den man 2 Tage mit der Flüssigkeit stehen ließ. Das Produkt war vollkommen alkaliunlöslich. Fast ebenso wenig löslich war es in den meisten gebräuchlichen Mitteln; nur von Eisessig wurde es leicht aufgenommen. Zur Reinigung kochte man die Substanz mit Alkohol aus; es hinterblieben mattrosa gefärbte Nadelchen, die bei 220° zu sintern anfangen und bei 224–226° schmolzen.

Um zu prüfen, ob etwa bei längerer Einwirkung von Semicarbazid dieses Monosemicarbazon in ein alkali lösliches Biderivat übergehe, führte man einen analogen Versuch eine Woche lang bei 40–50° durch, doch war das Ergebnis dasselbe, denn das aus Eisessig umkrystallisierte Rohprodukt war ebenfalls alkaliunlöslich und schmolz bei 224–226°.

0.0962 g Sbst. I: 17.4 ccm N (17.5°, 744 mm). — 0.0893 g Sbst. II: 15.9 ccm N (16°, 752 mm).

C₉H₉ON₃S. Ber. N 20.3. Gef. N 20.4, 20.4.

p-Nitrophenyl-hydraxon des 3-Oxy-thionaphthens. Bei Zugabe einer konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin (1 Molg.) zu einer alkoholischen Lösung des Ketons (1 Molg.) schieden sich sofort dunkelrote Nadelchen mit violetterm Glanz aus. Nach 2 Tagen filtrierte man den Niederschlag ab. In sehr viel heißem Alkohol löste sich die Substanz und fiel auf Zusatz von Wasser als rotbraunes Pulver wieder aus. Ein Produkt, das zweimal so behandelt war, schmolz bei 185–190°. Durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Ausspritzen mit Wasser wurde ein anderes Präparat gewonnen, das eine leuchtendere rote Farbe besaß und bei 205° schmolz, im übrigen aber dem anderen gleich.

Das erste Präparat wurde analysiert.

20.500 mg Sbst.: 43.910 mg CO₂, 7.330 mg H₂O. — 0.1149 g Sbst.: 14.7 ccm N (14.5°, 744 mm).

C₁₄H₁₁O₂N₃S. Ber. C 58.9, H 3.9, N 14.7.

Gef. » 58.4, » 4.0, » 14.6.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Keton mit etwas mehr als der 2-fach molekularen Menge salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin 2 Stdn. in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad erhitzt. Das

abgeschiedene Produkt wurde mehrfach mit Alkohol ausgekocht und stellte ein braunrotes, körniges Pulver dar, das zwischen 251° und 261° schmolz. Der Schmelzpunkt eines Gemisches mit dem ersten Präparat lag bei 212°.

Trotz seines höheren Schmelzpunktes erwies sich auch diese Substanz als ein Mono-nitrophenyl-hydrazon:

20.270 mg Sbst.: 42.975 mg CO₂, 6.490 mg H₂O. — 0.1230 g Sbst.:
15.7 ccm N (19°, 742 mm). — 0.1053 g Sbst.: 13.75 ccm N (15.5°, 743 mm).
C₁₄H₁₁O₂N₂S. Ber. C 58.9, H 3.9, N 14.7.
Gef. » 57.8, » 3.6, » 14.3, 14.8.

Reihe des 6-Methyl-3-oxy-thionaphthens.

6-Methyl-3-oxy-thionaphthen. Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift des D. R.-P. Nr. 204763¹⁾ durch Schmelzen der *S-p*-Tolylthioglykol-*o*-carbonsäure mit Ätznatron, Ansäuern und Übertreiben mit Wasserdampf dargestellt. Die Ausbeute betrug 60—70% d. Th.

Die anfangs schneeweißen, glänzenden Nadeln färbten sich allmählich mattrosa, doch war der Körper haltbarer als das gewöhnliche Oxy-thionaphthen. In kaltem Benzin ist die Verbindung schwer löslich, in heißem dagegen sehr leicht und kann daher aus diesem Mittel gut umkrystallisiert werden. Den Schmelzpunkt, der im Patent zu 84° angegeben wird, fanden wir bei 86—87°.

0.1435 g Sbst.: 0.2001 g BaSO₄.
C₉H₈OS Ber. S 19.5. Gef. S 19.2.

Acetylverbindung. Die Acetylierung von 4 g Substanz war nach 5-stündigem Kochen mit der 4-fachen Menge Acetylchlorid beendet. Die Substanz ist ein goldgelbes, dickflüssiges Öl, das unter 13—14 mm Druck bei 168.5° siedet. Bei längerem Aufbewahren färbt sich die Verbindung rötlichbraun und verwandelt sich langsam in einen festen Körper.

0.2463 g Sbst.: 0.2774 g BaSO₄.
C₁₁H₁₀O₂S. Ber. S 15.5. Gef. S 15.5.

Semicarbazon. Obwohl das Semicarbazon sich schon nach wenigen Minuten auszuschcheiden begann, ließ man die in üblicher Weise angesetzte Mischung doch 3 Tage bei 40—50° stehen. Das Reaktionsprodukt, das vollkommen unlöslich in Alkali war, wurde mehrfach mit Alkohol und Wasser ausgekocht.

Winzige, rosagefärbte Nadelchen vom Schmp. 232—233°. Löslich in Eisessig.

¹⁾ Frdl. 9, 589.

0.1090 g Sbst.: 18.0 ccm N (19°, 751 mm). → 0.0603 g Sbst.: 10.0 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{10}H_{11}ON_3S$. Ber. N 19.0. Gef. N 18.7, 18.9.

p-Nitrophenyl-hydrazon. Das Keton wurde in alkoholischer Lösung 4 Stdn. mit überschüssigem salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin gekocht. Das erhaltene Produkt war ein rotbraunes, körniges Produkt vom Schmp. 222—227°. Ein zweiter Versuch, bei dem das Gemisch 10 Stdn. erhitzt wurde, lieferte ein Präparat vom Schmp. 245—252°. Kochte man dieses Produkt wiederholt mit Alkohol aus, so stieg der Schmelzpunkt allmählich bis auf 272—274°, doch schien damit eine Zersetzung verbunden zu sein.

0.0884 g Sbst. I.: 10.8 ccm N (20°, 748 mm). — 0.1179 g Sbst. II.: 15.0 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_3S$. Ber. N 14.0. Gef. N 13.7, 14.3.

Reihe des 6-Brom-4-methyl-3-oxy-thionaphthens.

6-Brom-4-methyl-3-oxy-thionaphthen. Man trug 10 g *S*-[5-Brom-3-methyl-phenyl]thioglykolsäure in 20 g Thionylchlorid ein, erwärmte die Lösung etwa 10 Min. gelinde auf dem Wasserbad, entfernte das überschüssige Thionylchlorid durch einen Strom trockner Luft, verdünnte den Rückstand mit dem doppelten Volumen Schwefelkohlenstoff und fügte darauf unter Eiskühlung nach und nach 5.1 g Aluminiumchlorid zu. Nach beendeter Reaktion goß man den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzte den schmierigen Rückstand mit Eis und Salzsäure und leitete Wasserdampf durch das Gemisch. Das Oxythionaphthen ging in langen, dünnen, glänzenden Nadeln über und wurde aus Benzin oder aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas schwelliger Säure umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug etwa 35% d. Th.

Der Körper ist ziemlich beständig, färbt sich aber doch allmählich rosa und dann rot. Der Schmelzpunkt frisch umkrystallisierter Präparate liegt bei 134—135°.

0.2394 g Sbst.: 0.2276 g $BaSO_4$.

C_9H_7OBrS . Ber. S 13.2. Gef. S 13.1.

Semicarbazon. Nach 15 Stdn. hatte kaum eine Einwirkung des Semicarbazids auf das Keton stattgefunden, doch wurde der Versuch abgebrochen, da sich mehr und mehr Farbstoff bildete. Der in geringer Menge entstandene rote Niederschlag wurde mit Eisessig verrieben, wobei der Farbstoff zurückblieb. Aus dem Filtrat ließ sich durch Wasser ein farbloser, alkalilöslicher Körper ausspritzen, der vermutlich das Monosemicarbazon darstellte, doch reichte seine Menge zur Analyse nicht aus.

p-Nitrophenyl-hydrazon. Das Gemisch von Keton und überschüssigem *p*-Nitrophenyl-hydrazin-Chlorhydrat wurde 5 Stdn. gekocht. Das erhaltene gelbbraune Pulver schmolz unscharf um 200° herum und enthielt vermutlich

durch Oxydation entstandenen Farbstoff beigemischt. Da eine Reinigung durch Umkrystallisieren nicht möglich war, fiel die Stickstoff-Bestimmung zu niedrig aus.

0.1860 g Sbst.: 15.7 ccm N (10°, 750 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_3BrS$. Ber. N 11.1. Gef. N 9.9.

Reihe des 5-Chlor-3-oxy-thionaphthens.

5-Chlor-3-oxy-thionaphthen. Diese Substanz kann nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 224567¹⁾ durch Erhitzen von *S*-[4-Chlor-phenyl]-thioglykolsäureester mit Phosphorpenoxyd gewonnen werden. Wir kochten zu ihrer Darstellung die freie Säure $\frac{1}{4}$ Stde. mit der doppelten Menge Essigsäure-anhydrid, versetzten die Lösung mit einem Überschuß von Natronlauge, erhitzen 5 Minuten, säuerten an und trieben das Keton mit gespanntem Wasserdampf über. Hierbei ging es in schwach gelblich gefärbten Krystallen über, die beim Umkrystallisieren aus Benzin fleischfarben wurden. Das Präparat schmolz, wie angegeben ist, bei 100°.

0.1767 g Sbst.: 0.2215 g $BaSO_4$.

C_8H_5OClS . Ber. S 17.4. Gef. S 17.2.

Semicarbazon. Das Gemisch der Komponenten wurde 35 Stdn. gelinde erwärmt. Es schied sich bald ein hellgelber Niederschlag aus, der sich allmählich rosa färbte. Das Produkt war in Alkali unlöslich. Nach mehrfachem Auskochen mit Wasser und Alkohol stellte es ein mattrosafarbenes Pulver dar, das nach vorhergehendem Erweichen bei 253° schmolz.

0.1150 g Sbst.: 17.5 ccm N (16°, 745 mm).

$C_9H_8ON_3ClS$. Ber. N 17.4. Gef. N 17.3.

p-Nitrophenyl-hydrazon. Die in üblicher Weise gewonnene Substanz war ein rotbraunes Pulver, das vor der Analyse mit Wasser und Alkohol ausgekocht wurde. Schmp. 270°.

0.1669 g Sbst.: 19.7 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_3ClS$. Ber. N 13.1. Gef. N 13.2.

Reihe des 5-Chlor-6-äthoxy-3 oxy-thionaphthens.

5-Chlor-6-äthoxy-3-acetoxy-thionaphthen. Dieses Acetat entstand, als man *S*-[3-Äthoxy-4-chlor-phenyl]-thioglykolsäure 5—6 Stdn. mit der 2—3 fachen Menge Essigsäure-anhydrid kochte. Das Reaktionsprodukt stellte eine dunkelbraune krystallinische Masse dar. Mit Wasserdampf ging das Acetat in schneeweißen, kleinen Nadelchen über.

¹⁾ Frdl. 10, 474.

Der Körper schmilzt bei 128—129°. In Methyl- und Äthylalkohol sowie Benzin ist er in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich und kann aus diesen Mitteln in derben Nadeln gewonnen werden.

0.1717 g Sbst.: 0.1485 g BaSO₄.

C₁₂H₁₁O₃ClS. Ber. S 11.8. Gef. S 11.9.

5-Chlor-6-äthoxy-3-oxo-thionaphthen. Zur Verseifung des Acetats kocht man es 5 Min. mit Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol. Man fällt das Keton mit Säure aus und krystallisiert es mehrfach aus Alkohol um.

Schwach rosa gefärbte, kleine Nadeln, die bei 135.5—136.5° schmelzen und sich in den meisten gebräuchlichen Mitteln ziemlich leicht lösen.

0.1943 g Sbst.: 0.1975 g BaSO₄.

C₁₀H₉O₂ClS. Ber. S 14.0. Gef. S 14.0.

Semicarbazon. Das Reaktionsgemisch wurde 17—18 Stdn. auf einer Temperatur von 40—50° gehalten. Erst nach längerer Zeit bildete sich ein geringer, dunkelrosa gefärbter Niederschlag, der in Natronlauge unlöslich war. Er wurde mehrfach ausgekocht, blieb aber gefärbt; infolge der ihm offenbar anhaftenden Verunreinigung fiel die Stickstoffbestimmung zu niedrig aus. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 250°.

0.1609 g Sbst.: 19.1 ccm N (13°, 744 mm).

C₁₁H₁₂O₂N₂ClS. Ber. N 14.7. Gef. N 13.6.

p-Nitrophenyl-hydraxon. Das Gemisch der Komponenten wurde 10—11 Stdn. gekocht. Der anfangs gelbrote Niederschlag färbte sich dabei dunkelrot bis braun. Er bestand aus winzig kleinen Kryställchen und schmolz bei 249—252°. Auch bei der Analyse dieser Substanz wurde etwas zu wenig Stickstoff gefunden.

0.2671 g Sbst.: 24.0 ccm N (12°, 759 mm).

C₁₆H₁₄O₃N₂ClS. Ber. N 11.5. Gef. N 10.6.

Versuche zur Darstellung von Derivaten des 2-Methyl-3-oxo-thionaphthens.

2,5-Dimethyl-3-oxo-thionaphthen. Zur Darstellung des Ausgangsmaterials für diese Substanz, die α -*p*-Thiokresyl-propionsäure, *p*-CH₃.C₆H₄.S.CH(CH₂).COOH, erhitze man eine Lösung von *p*-Thiokresol (6 g), Ätznatron (6 g) und α -Brom-propionsäure (7—8 g) in Wasser etwa 15 Min. bis zum Sieden, fällte die gebildete Säure mit Schwefelsäure aus und krystallisierte sie aus Benzin um.

Derbe, weiße Krystalle vom Schmp. 77.5—78.5°. Leicht löslich in den gebräuchlichsten organischen Mitteln.

0.1405 g Sbst.: 0.1670 g BaSO₄.

C₁₀H₁₂O₂S. Ber. S 16.3. Gef. S 16.3.

Um von der Säure zum Dimethyl-oxy-thionaphthen zu gelangen, behandelte man sie mit Thionylchlorid und Aluminiumchlorid in der beim Brom-methyl oxy-thionaphthen beschriebenen Weise. Das Rohprodukt war ein dickes, rotes Öl. Mit gespanntem Wasserdampf ging in sehr geringer Menge ein farbloses Öl über. Man schüttelte das Destillat mit Äther aus und verdampfte den Auszug. Da der geringe Rückstand stark verschmiert war, nahm man ihn wieder in Äther auf, entzog der Lösung das etwa vorhandene Oxy-thionaphthen durch Natronlauge, säuerte mit Schwefelsäure an, nahm das ausgeschiedene Produkt in Äther auf, trocknete und dampfte abermals ein. Nuncmehr hinterblieb ein fester, gelblicher Körper vom Schmp. 117°, der möglicherweise das gesuchte 2.5-Dimethyl-3-oxy-thionaphthen war, doch gestattete die geringe Menge keine weitere Untersuchung.

2.4.6. Trimethyl-3-oxy-thionaphthen. Man verwandelte zunächst *symm. m*-Thioxyleneol durch Behandlung mit Natronlauge und Dimethylsulfat in den *symm. m*-Thioxyleneol-methyläther, ein farbloses, dickflüssiges Öl, das unter 24 mm Druck bei 127° siedet.

Darauf brachte man äquimolekulare Mengen von diesem Äther und von α -Brom-propionylbromid in Schwefelkohlenstoff mit der 1½ fach molekularen Menge Aluminiumchlorid unter Eiskühlung zusammen, wartete bis zum Ende der Chlorwasserstoff-Entwicklung, goß den Schwefelkohlenstoff ab und zersetzte den Rückstand mit Eis und Salzsäure. Durch überhitzten Wasserdampf wurde in spärlicher Menge ein gelbes Öl übergetrieben. Die ätherischen Auszüge des Destillates hinterließen nach dem Verdampfen ein rotes, dickflüssiges Öl, das auch im Vakuum nicht unzersetzt siedete.

Man behandelte daher das Rohprodukt mit Semicarbazid, doch hatte sich nach längerer Einwirkung nur etwas Hydrazodicarbouamid gebildet.

Auch mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin war keine normale Umsetzung zu erzielen, denn beim Kochen entstand nur ein schmieriges Öl, in dem kein Hydrazon vorliegen konnte.

2.4. Dimethyl-6-brom-3-oxy-thionaphthen. Das Ausgangsmaterial, die α -[*symm. Brom-methyl-thiophenyl*]-propionsäure, (CH₃)₂C₆H₃(Br)⁵.S.CH.(CH₃).COOH, wurde in analoger Weise wie die *p*-Thiokresyl-propionsäure aus *symm. Brom-methyl-thiophenol*, α -Brom-propionsäure und Natronlauge dargestellt. Das anfangs ölige Reaktionsprodukt blieb nach dem Verdunsten seiner ätherischen Lösung als feste Masse zurück und wurde dreimal aus Benzin umkrySTALLISIERT.

Die Substanz bildet große, farblose Krystalle vom Schmp. 78–79° und ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0.2400 g Sbst.: 0.2031 g BaSO₄.

C₁₀H₁₁O₂BrS. Ber. S 11.6. Gef. S 11.6.

Die Säure wurde mit Thionylchlorid in ihr Chlorid verwandelt und dieses, wie bei ähnlichen Versuchen, mit Aluminiumchlorid behandelt. Wie gewöhnlich, stellte das Rohprodukt ein dickes, rotes Öl dar. Mit gespanntem Wasserdampf ging langsam ein farbloses Öl über, das sich in der Vorlage sofort gelb färbte. Die ätherischen Auszüge des Destillates hinterließen beim Verdunsten eine harzige Masse. Nahm man das Produkt in Alkali auf und säuerte an, so schied sich ein hellgelbes Öl aus, das aber sofort wieder zu verharzen begann.

Bei einem zweiten Versuch nahm man das Reaktionsprodukt ohne vorhergehende Destillation mit Wasserdampf in Äther auf, zog das Oxy-thionaphthen mit Natronlauge aus, löste es nach dem Ansäuern abermals in Äther und verdunstete die Lösung. Es hinterblieb ein braunes Öl, das weniger zum Verharzen neigte und sofort in der üblichen Weise z. T. mit Semicarbazid, z. T. mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin behandelt wurde.

Im ersten Fall bildete sich in geringer Menge ein Körper, der bestimmt kein Hydrazodicarbonamid war, sich in Methylalkohol löste und aus diesem Mittel durch Wasser ausgespritzt werden konnte. Die Substanz schmolz bei 236—237° und war in Alkalien unlöslich. Zu einer Analyse reichte die Menge leider nicht aus; wahrscheinlich lag in dem Produkt das normale Monosemicarbazon des Dimethylbrom-oxy-thionaphthens vor.

Im zweiten Fall wurde eine gelbbraune Substanz erhalten, die in den meisten organischen Mitteln so gut wie unlöslich war und der Analyse zufolge das *p*-Nitrophenyl-hydrazon des Oxy-thionaphthens in nicht ganz reinem Zustand darstellte.

0.0583 g Sbst.: 4.9 ccm N (9°, 746 mm).

C₁₆H₁₄O₂N₂BrS. Ber. N 10.7. Gef. N 9.3.

*Versuche mit 2-Phenyl-3-oxy-thionaphthen und
2-p-Nitrophenyl-3-oxy-thionaphthen.*

2-Phenyl-3-oxy thionaphthen (XIII). Der Körper wurde nach den Angaben von Kalb und Bayer¹⁾ aus *S*-Benzyl-thiosalicyl-carbonsäuremethyl-äthyl-ester, C₂H₅O₂C.CH(C₆H₅)S.C₆H₄.COOCH₃, dargestellt und entsprach der von diesen Autoren gegebenen Beschreibung, insbesondere wurde der Schmelzpunkt, wie angegeben, bei 103—104° gefunden. Auffallend ist die große Löslichkeit der Verbindung in

¹⁾ B. 46, 3884 [1913].

Alkohol, da die meisten bisher bekannten Oxy-thionaphthene von diesem Mittel in der Kälte nur schwer aufgenommen werden.

Als die Substanz in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat versetzt wurde, begann sich bald ein hellgelbes Pulver abzuscheiden, dem bei längerem Stehen auch derbe, hellgelbe Nadeln folgten. Nach 11 Tagen wurde der Versuch abgebrochen. Pulver und Nadeln erwiesen sich als das bekannte Oxydationsprodukt XV. des 2-Phenyl-3-oxy-thionaphthens; seinen Schmelzpunkt fanden wir etwas tiefer als Kalb und Bayer, nämlich bei 223–224°, statt 231°.

Mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin wurden nur schmierige, niedrig schmelzende Produkte erhalten; anscheinend war das Phenyl-oxy-thionaphthen zum größten Teil zerstört worden.

2-*p*-Nitrophenyl-3-oxy-thionaphthen (XIV.). Bei der Darstellung dieser Verbindung aus *p* Nitrobenzyl-thiosalicylsäure-methylester folgte man den Vorschriften von Apitzsch¹⁾ und fand die Angaben über ihre Eigenschaften in allen Punkten bestätigt.

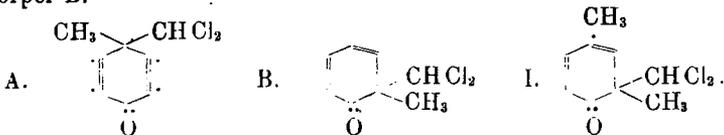
Nach mehrtägiger Einwirkung von Semicarbazid wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen, während sich das Semicarbazid z. T. in Hydrazodicarbonamid verwandelt hatte. Auch *p*-Nitrophenyl-hydrazin wirkte bei 5-stündigem Kochen auf das Oxythionaphthen nicht ein.

Marburg, Chemisches Institut.

266. K. v. Auwers und K. Ziegler: Über das 1.5-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(3.5)-on-(2).

(Eingegangen am 2. Oktober 1920.)

Bei den Untersuchungen über die aus Phenolen, Chloroform und Alkali entstehenden chlorhaltigen hydroaromatischen Ketone ist eine ganze Reihe von Vertretern der *para*-Reihe des Typus A gewonnen worden, jedoch bis jetzt nur ein einziges *ortho*-Derivat, nämlich der Körper B.



Allerdings ist seinerzeit vermutet worden²⁾, daß aus dem *as.-m*-Xylenol neben dem Keton der *para*-Reihe auch die isomere Verbindung I. entsteht, doch konnte damals keine Sicherheit hierüber erhalten werden.

¹⁾ B. 46, 3097 ff. [1913].

²⁾ Auwers und Keil, B. 35, 4210 [1902].