

0.2564 g Sbst.: 0.5860 g CO<sub>2</sub>, 0.0651 g H<sub>2</sub>O. — 0.1401 g Sbst.: 6.8 ccm N (22°, 744 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 63.52, H 2.65, N 5.29. Gef. C 63.23, H 2.84, N 5.32.

### 2-Nitro-phenanthroxazin (VIII).

2 g 2-Nitro-9-chlor-10-oxy-phenanthren werden mit 20 ccm alkohol. Ammoniak im geschlossenen Rohr 6 Stdn. auf 160° erhitzt. Die braune Substanz wird abfiltriert, mit heißem Wasser zur Entfernung etwa zugleich abgeschiedenen Chlorammoniums gewaschen und getrocknet. Sie schmilzt noch nicht bei 370° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Zur Reinigung wird sie längere Zeit mit Alkohol ausgekocht.

0.1781 g Sbst.: 0.4654 g CO<sub>2</sub>, 0.0493 g H<sub>2</sub>O. — 0.1973 g Sbst.: 16.2 ccm N (21°, 736 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 71.04, H 2.97, N 8.88. Gef. C 71.26, H 3.09, N 9.00.

Das 2-Nitro-phenanthroxazin löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief rotvioletter Farbe. Die Lösung wird bei Zusatz von Nitraten oder Chloraten gelb.

Stuttgart, im Januar 1924.

## 69. F. Reindel und L. Schubert:

### Versuche zur Synthese *meta*-ständiger Ringsysteme (II).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 9. Januar 1924.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde versucht; ausgehend von dem 1.3-Xylylenbromid zu *meta*-ständigen Ringsystemen zu gelangen. Die dort angewendete, glatt verlaufende Einwirkung von *m*-Xylylenbromid auf Phenole und Thiophenole veranlaßte uns, diese Reaktion auf die Dioxycenzole, sowie auf das bekannte 1.3-Dithioresorcin zu übertragen in der Erwartung, auf diese Weise durch Umsetzung der beiden Hydroxylgruppen zu *meta*-Ringäthern zu gelangen.

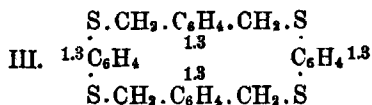
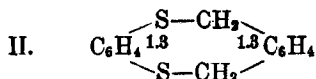
Die Umsetzung des 1.3-Xylylenbromids mit Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon unter den l. c. angegebenen, für Phenole üblichen Bedingungen (alkohol. Lösung bei Gegenwart von Natriumalkoholat in der Kälte) liefert Produkte von sehr unerquicklichen Eigenschaften. Je nach den molekularen Mengen erhält man alkali-lösliche oder -unlösliche, meist amorphe Körper, mit denen alle Reinigungsversuche vergeblich sind. Arbeiten bei Luftabschluß, vorherige Isolierung des Mononatriumsalzes des betreffenden Dioxycenzols änderten an diesem Ergebnis nichts.

Es lag nahe, eine Besserung des Versuchsverlaufs durch Festlegung einer der beiden Hydroxylgruppen zu versuchen. In der Tat zeigte es sich, daß die bekannten Monomethyläther des Brenzcatechins und Hydrochinons in glatter Reaktion und relativ guter Ausbeute die erwarteten Verbindungen: den 1.3-Xylylenglykol-di-*o*-anisyläther (I) und den 1.3-Xylylenglykol-di-*p*-anisyläther ergaben, während der Resorcin-monomethyläther unter den gleichen Bedingungen nur ein halogenhaltiges Öl lieferte. Zur Verwirklichung des eingangs erwähnten Zieles waren die erhaltenen Verbindungen jedoch ungeeignet, da es nicht gelingt, ohne tieferen Eingriff in das Molekül die Methylgruppe wieder zu entfernen. Zu diesem Zweck mußten leichter abspaltbare Gruppen in An-

<sup>1)</sup> B. 56, 1550 [1923].

wendung gebracht werden. Als solche wurden verwendet: Acetyl (Resorcin-monoacetat), Benzoyl- (Resorcin monobenzoat), die Carbäthoxygruppe (Brenzcatechin-monokohlensäureester) und schließlich die Einwirkungsprodukte von Chlor-methyläther auf Resorcin und Brenzcatechin; letztere schienen wegen ihrer Beständigkeit gegen Alkali besonders geeignet. Auch mit diesen Verbindungen ließ sich jedoch ein *meta*-ständiges Ringsystem nicht synthetisieren, weil dieselben unter den obwaltenden Versuchsbedingungen wieder in ihre Bestandteile zerfallen (Acetate, Benzoate, Kohlensäurederivate) oder nicht in reinem Zustand zu gewinnen waren.

Ein brauchbares Ergebnis erzielten wir nur in der Schwefel-Reihe, als wir äquimolekulare Mengen Dithioresorcin und 1,3-Xylylenbromid in alkoholisch-benzolischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat auf einander reagieren ließen: Das körnige Rohprodukt läßt sich mit viel Verlust aus Tetralin oder Cymol krystallisiert erhalten; Schmp. 235°. Für den alkali-unlöslichen Körper kommen nach Bildungsweise und Eigenschaften die Formeln II und III eines *meta*-Thioäthers in Frage. Der hohe Schmp. sowie die Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast weisen auf die Formel III hin.



### Beschreibung der Versuche.

#### 1,3-Xylylenglykol-di-*o*-anisyläther (I).

Zur Lösung von 1 g Natrium in wenig absol. Alkohol wurde eine konz. Lösung von 6 g 1,3-Xylylenbromid<sup>2)</sup> (1 Mol.) in Benzol und eine alkohol. Lösung von 5 g Guajacol gegeben. Schon nach kurzer Zeit beginnt Natriumbromid sich abzuschneiden, und das Reaktionsgemisch verwandelt sich alsbald in eine weiße, krystallinische Masse. Nach dem Absaugen und Entfernen des Natriumbromids durch Wasser erhält man das Rohprodukt in einer Ausbeute von 60—80% des angewandten Xylylenbromids. Es läßt sich durch Umkrystallisieren aus 80-proz. Essigsäure und dann aus Benzol-Ligroin halogenfrei erhalten. Weiße Nadeln vom Schmp. 115°; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Äther, Ligroin in der Kälte.

0.0900 g Subst.: 0.2487 g CO<sub>2</sub>, 0.0551 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.4, H 6.3, Gef. C 75.41, H 6.8.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen läßt sich aus dem Hydrochinon-monomethyläther (Kahlbaum) der isomere 1,3-Xylylenglykol-di-*p*-anisyläther gewinnen; quadratische Blättchen vom Schmp. 128°.

Auffallenderweise gibt der Monomethyläther des Resorcins unter gleichen Verhältnissen ein halogenhaltiges Öl (Sdp.<sub>10</sub> 121°), das wir nicht weiter untersuchten.

#### Darstellung des *meta*-Ring-Thioäthers (III).

Zu einer Lösung von 1.4 g Dithioresorcin in 20 ccm absol. Alkohol wurden 2.6 g *m*-Xylylenbromid in 15 ccm thiophen-freiem Benzol gegeben. Durch einen Tropftrichter läßt man langsam 1 g Natrium, aufgelöst in 25 ccm Al-

<sup>2)</sup> B. 53, 102 [1920].

kohol, zufließen. Der zunächst sich abscheidende amorphe Körper wird nach dem Absaugen häufig mit verd. Alkali behandelt, wodurch er körnig wird. Nach dem scharfen Trocknen wird er aus Tetralin oder Cymol krystallisiert erhalten. Weiße, gebogene Nadeln, Schmp. 235°. Unlöslich in allen niedriger siedenden Lösungsmitteln. Als Begleitprodukte bilden sich ölige Körper, die nicht rein zu gewinnen sind.

6.425 mg Sbst.: 16.335 mg CO<sub>2</sub>, 3.005 mg H<sub>2</sub>O. — 5.685 mg Sbst.: 10.770 mg BaSO<sub>4</sub>.  
— 2.9 mg Sbst.: in 41.6 mg Campher (Schmp. 176°): Δ 5.5°.

C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>S<sub>4</sub>. Ber. C 68.9, H 4.9, S 26.2, Mol.-Gew. 488.

Gef. » 69.3, » 5.2, » 26.0, » 507.

## 70. Emil Fromm und Marianne Soffner: Isomerie der Thio-aldehyde.

[Aus d. Universitätsinstitut für medizin. Chemie, Wien.]

(Eingegangen am 18. Januar 1924.)

Der Widerspruch, welchen Hinsberg<sup>1)</sup> gegen die Auffassung und Angaben von Fromm und Schultis erhoben hat, war Anlaß zur erneuten Prüfung der geschwefelten Formaldehyde. Bei dieser Prüfung haben sich die folgenden, zum Teile neuen Tatsachen ergeben:

1. Das Rohprodukt vom Schmp. 216°, welches aus Formaldehyd und Schwefelwasserstoff entsteht, zeigt sowohl frisch wie auch nach monatelangem Stehen mit Bleioxyd-Natron eine starke Abspaltung von Schwefelblei und wird nicht nur durch konz. Jodwasserstoffsäure, wie schon Hinsberg angegeben hat, sondern auch durch konz. Chlorwasserstoffsäure in den Stoff vom Schmp. 247° verwandelt.

2. Die Sulfoxyde, welche aus dem reinen Tri-thioformaldehyd vom Schmp. 216° und dem Stoff vom Schmp. 247° entstehen, dürften identisch sein. Ihre Schmelzpunkte und Zersetzungspunkte liegen für Identitätsbestimmungen zu hoch; die Verbindungen sind aber beide gleich schwer löslich und liefern beide bei der Behandlung mit starker Jodwasserstoffsäure den Stoff vom Schmp. 247°.

Welche Schlüsse sind nun aus der Summe der Beobachtungen bisher zu ziehen? Da das »Rohprodukt« nicht nur durch Jodwasserstoffsäure, sondern auch durch Chlorwasserstoffsäure in den Stoff vom Schmp. 247° übergeführt wird, ist dieser Übergang keine Reduktion, sondern lediglich eine Umlagerung. Wie Baumann<sup>2)</sup> bereits festgestellt hat, entstehen bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd zweiwertige Mercaptane, und dem Rohprodukt kann nun die Formel eines solchen zweiwertigen Mercaptans, etwa die folgende, HS·CH<sub>2</sub>S·CH<sub>2</sub>S·...·CH<sub>2</sub>S·CH<sub>2</sub>·SH, zugeschrieben werden, wobei über die Länge der Kette nichts ausgesagt werden kann, da eine Molekulargewichts-Bestimmung dieses Stoffes mit den derzeitig bekannten Methoden nicht möglich sein dürfte. Mit dieser Formel steht die positive Reaktion mit Bleioxyd-Natron in guter Übereinstimmung, ebenso der Umstand, daß aus dem Rohprodukt bei den verschiedensten Eingriffen in der Hitze (Umkrystallisieren) unter Abspaltung von sehr geringen Mengen Schwefelwasserstoff Tri-thioformaldehyd entsteht. Das Rohprodukt geht durch Behandlung mit starken Säuren in der Kälte in den Stoff vom Schmp. 247° über, auch hierbei kommt es zur Abspaltung

<sup>1)</sup> B. 56, 1850 [1923].

<sup>2)</sup> B. 23, 1870 [1890].