

Schon nach einer Minute begann die Ausfällung des Semicarbazons des 2-Methyl-6-acetylaceto-phenols, das man nach einigen Stunden absaugte. Das Filtrat versetzte man mit Natronlauge, saugte das ausgefällte 2.8-Dimethyl-chromon ab und konnte nach dem Ansäuern des alkalischen Filtrates das Pyrazol nachweisen.

Marburg, Chemisches Institut.

5. R. Fricke und G. Spilker: Über die Darstellung des o-Äthyl-thiophenols durch Hydrierung von Thionaphthen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. Westf.]

(Eingegangen am 3. November 1924.)

Hydrierungsversuche an Thionaphthen ergaben neuartige, interessante Ergebnisse, über die wir hier vorläufig berichten möchten. So wurde bei der Hydrierung mit Natrium in Äthylalkohol. Lösung wider Erwarten in guter Ausbeute unter glatter Ringsprengung o-Äthyl-thiophenol erhalten, von dem verschiedene Derivate dargestellt wurden.

o-Äthyl-thiophenol.

In einem zweihalsigen Kolben von 1 $\frac{1}{2}$ l Inhalt, dessen einer Hals mit einem sehr langen Rückfluß-(Kugel-)Kühler armiert und dessen anderer Hals zugekorkt war, wurde eine Lösung von 70 g Thionaphthen in 490 g absol. Äthylalkohol auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und durch den freien Kolbenansatz im Laufe einer Stunde 115 g Natrium, in Würfel geschnitten, zugegeben. Zunächst löste sich das Natrium unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung sehr rasch, nach Verlauf von 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. jedoch war der Kolbeninhalt durch Ausscheidung von Alkoholat fast ganz erstarrt, sodaß zur weiteren Auflösung der auf der Oberfläche schwimmenden Natrium-Stücke zunächst 100 ccm 96-proz., sodann 100 ccm 50-proz. Äthylalkohol und endlich 150 g Wasser zugegeben wurden. Der nun vollkommen flüssige, schwach gelb gefärbte Kolbeninhalt, der zwei Schichten erkennen ließ (untere, schwerere ca. 70 ccm), wurde in einen Rundkolben gebracht und der Alkohol mit Hilfe eines 20 cm langen, mit Perlen gefüllten Hempelschen Fraktionieraufsatzes abdestilliert. Der Alkohol ging rein über, während ohne solchen Aufsatz Thionaphthen leicht vom Alkohol mitgerissen wird.

Der Rückstand wurde mit 400 ccm Wasser verdünnt, wobei die zuerst wahrnehmbare Schichtung aufhörte. Die nun milchig aussehende Flüssigkeit wurde mit insgesamt 250 ccm Äther extrahiert und dieser durch den oben beschriebenen Hempelschen Aufsatz abgetrieben. Das sich ergebende klare, dunkelbraune Rohprodukt (25 g) wurde fraktioniert: 1. Fraktion: Schwach gelbes, stark lichtbrechendes Öl, Sdp. 223–233°, ca. 18 g; 2. Fraktion¹⁾: Sdp. 233–250°, ca. 3 g. Als Rückstand verblieben etwa 2–3 g dunkelbraunes Öl. Das Öl der beiden Fraktionen wurde zur späteren Weiterverarbeitung zurückgestellt.

Die alkalische Lösung, d. h. der Rückstand der oben angegebenen Äther-Extraktion, wurde zur Entfernung von Äther-Resten auf dem Wasserbade in einer Schale etwas eingedampft, wobei sich geringe Harzausscheidung

¹⁾ ebenfalls schwach gelbes Öl.

bemerkbar machte, und weiter nach dem Filtrieren und Abkühlen mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Das sich hierbei ausscheidende Öl wurde durch Wasserdampf-Destillation übergetrieben. Es erwies sich als schwach gelb gefärbt, in Wasser untersinkend und von ausgesprochenem Mercaptan-Geruch. Das Öl wurde in Äther aufgenommen und längere Zeit über entwässertem Glaubersalz getrocknet. Nach dem Abtreiben des Äthers blieben 44 g des Öles zurück. Die Destillation ergab, ohne einen wesentlichen Vor- bzw. Nachlauf, ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl ebenfalls von ausgesprochenem Mercaptan-Geruch und vom Sdp. 209,5—210,5° (unkorr.). Ausbeute 37 g.

Es wurde nun eine größere Menge des weiter unten beschriebenen Quecksilbersalzes hergestellt, dieses in salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das dadurch in Freiheit gesetzte Thiophenol mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, über wasserfreiem Glaubersalz getrocknet, der Äther abgetrieben und der Rückstand destilliert. Ohne Vor- bzw. Nachlauf ging das Öl bei 210° (unkorr.) bei 760 mm Atm.-Druck über.

0.2154 g Sbst.: 0.5498 g CO₂, 0.1408 g H₂O. — 0.1723 g Sbst.: 0.4384 g CO₂, 0.1128 g H₂O. — 0.1836 g Sbst.: 0.3117 g BaSO₄.

C₈H₁₀S. Ber. C 69.50, H 7.29, S 23.20. Gef. C 69.63, 69.42, H 7.31, 7.32, S 23.32.

Molekular-Gewicht. C₈H₁₀S = 138.18, gefunden durch Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol: 136.

Spez. Gewicht (ermittelt durch die Mohrsche Wage) = 1.037 bei 15°.

Es war also das reine Thionaphthen bei der Hydrierung in äthylalkohol. Lösung mit Natrium zum weitaus größten Teil (70 g Ausgangsmaterial gaben 44 g Roh-Thiophenol) zu *o*-Äthyl-thiophenol, C₂H₅.C₆H₄.SH, aufgespalten worden.

Quecksilbersalz des *o*-Äthyl-thiophenols.

Zu einer kaltgesättigten Lösung der berechneten Menge HgCl₂ in 96-proz. Alkohol wurden ca. 3 g *o*-Äthyl-thiophenol gegeben, wobei sich sofort ein dichter, weißer Niederschlag bildete, der sich nach weiterer Zugabe von Alkohol beim Erwärmen löste. Nach dem Abkühlen schieden sich lange, weiße Nadeln aus. Diese wurden so oft aus Alkohol umkrystallisiert, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Schmp. 135°

0.5122 g Sbst.: 0.2467 g HgS. — C₁₆H₁₈S₂Hg. Ber. Hg 41.62. Gef. Hg 41.53.

Bleisalz des *o*-Äthyl-thiophenols.

In eine kaltgesättigte Lösung der berechneten Menge Bleiacetat in 96-proz. Alkohol wurden ca. 3 g *o*-Äthyl-thiophenol eingetragen, wobei augenblicklich ein feinkristallinischer Niederschlag von citronengelber Farbe ausfiel. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol ergab sich der gleichbleibende Schmp. 147,5°.

0.5624 g Sbst.: 0.3475 g PbSO₄. — C₁₆H₁₈S₂Pb. Ber. Pb 42.99. Gef. Pb 42.22.

o-Äthyl-thiophenol-methyläther, C₂H₅.C₆H₄.SCH₃.

In einem kleinen Kolben wurden 22 g *o*-Äthyl-thiophenol in einer Lösung von 10 g Natron in 40 g Wasser aufgelöst und unter häufigem Umschütteln 20 g frisch destilliertes Dimethylsulfat allmählich zugegeben. Da hierbei zu beachten war, daß der Kolbeninhalt stets alkalisch blieb, mußte gegen Ende der Reaktion noch etwas verd. Natronlauge zugegeben werden. Nach etwa einstündigem Stehen wurde Natronlauge im Überschuß zugegeben und einige Zeit geschüttelt, um überschüssiges Dimethylsulfat zu zerstören. Auf der nun stark alkalischen Lösung zeigte sich eine Schicht von hellgelbem

Öl, welches mit Äther aufgenommen und nach dem Abtreiben des Äthers destilliert wurde. Ohne wesentlichen Vor- und Nachlauf ging das Öl zwischen 229 und 230° (unkorr.) bei 760 mm Druck über. Ausbeute 16 g.

0.1652 g Subst.: 0.4305 g CO₂, 0.1498 g H₂O.

C₉H₁₁S. Ber. C 70.99; H 7.95. Gef. C 71.09, H 8.06.

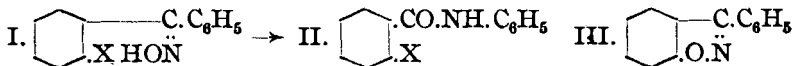
Molekular-Gewicht. C₉H₁₁S = 152.20, gefunden durch Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol: 147.

Sowohl das Ausgangsmaterial, welches uns in großen Mengen und großer Reinheit zur Verfügung stand, als auch die Anregung zur Untersuchung desselben in der beschriebenen Richtung verdanken wir Hrn. Generaldirektor Dr. Spilker, Duisburg-Meiderich, dem auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank auszusprechen uns eine angenehme Pflicht ist.

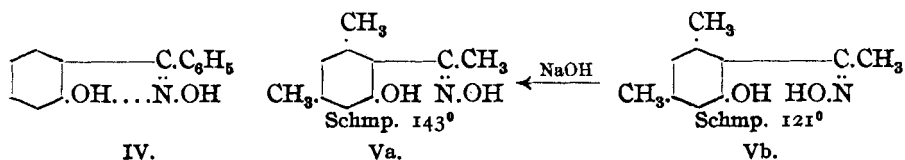
6. K. v. Auwers und O. Jordan: Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung (II.¹⁾).

(Eingegangen am 5. November 1924.)

Nach der durch Meisenheimer begründeten neuen Auffassung vom Verlauf der Beckmannschen Umlagerung stellen die nur in einer Form bekannten Oxime des *o*-Chlor-, *o*-Brom- und *o*-Oxy-benzophenons (I) *syn*-Konfigurationen dar, weil sie bei jener Umlagerung in die Anilide der entsprechenden *ortho*-substituierten Benzoesäuren (II) übergehen²⁾.



Es war jedoch befremdend, daß zwar die Oxime der halogenierten Benzophenone mehr oder weniger leicht in Phenyl-indoxazen (III) übergeführt werden können, die analoge Reaktion bei der Oxyverbindung sich dagegen nicht verwirklichen läßt. Meisenheimer sucht dies durch die Annahme zu erklären, daß gerade die noch nicht bekannte *anti*-Form des *o*-Oxy-benzophenon-oxims zur Wasserabspaltung neigen werde, und zwar infolge einer Restvalenzen-Betätigung zwischen dem Sauerstoff des Kern-Hydroxyls und dem Stickstoff der Oximidogruppe — vergl. Formel IV —, wie sie Meisenheimer auch für das γ -Benzil-dioxim annimmt.



Um sowohl die Meisenheimersche Grundvorstellung von der Beckmannschen Umlagerung wie die eben besprochene Sonderhypothese weiter zu prüfen, haben wir uns mit den Oximen einiger anderer Oxy-ketone etwas näher beschäftigt. Am eingehendsten haben wir das Oxim des *o*-Aceto-*symm.* *m*-xylenols untersucht, da es im Gegensatz zu analogen

¹⁾ Erste Arbeit: B. 57, 800 [1924].

²⁾ Meisenheimer und Mels, B. 57, 290 [1924].