

0.1801 g Sbst.: 0.4418 g CO<sub>2</sub>, 0.0743 g H<sub>2</sub>O, 0.0418 g Cl (Dennstedt).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 66.88, H 4.62, Cl 23.25. Gef. C 66.90, H 4.62, Cl 23.21.

Das gleiche Dichlorid wurde auch bei 2-stdg. Versuchsdauer bei 0° erhalten; ebenso auch, wenn in eine Lösung von Dibenzal-aceton in der nötigen Menge Tetrachlorkohlenstoff Chlor zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 0° bis zur Sättigung eingeleitet, 4 Stdn. bei 0° stehen gelassen und dann im Vakuum eingedampft und aus Eisessig kristallisiert wurde.

Dibenzalaceton-tetrachlorid: Man leitet in die Suspension von Dibenzal-aceton in der 5-fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff ca. 1/2 Stde. bei Zimmertemperatur Chlor ein und kühlt erst dann mit Eis, was hier nur den Sinn hat, das gelöste Tetrachlorid zur Ausscheidung zu bringen. Eigenschaften übereinstimmend mit den Angaben von Hellthaler: Aus Eisessig sehr feine, verfilzte Krystallmasse, Schmp. 138—139°; konz. Schwefelsäure löst nicht und wird nicht angefärbt.

Dibenzal-Monochlor-aceton: Aus dem Dichlorid durch Kochen mit alkoholischer Kaliumacetat-Lösung. Hellgelbe Krystalle aus Methylalkohol, Schmp. 80—81°. Lösung in konz. Schwefelsäure stark orangerot.

0.1574 g Sbst.: 0.4389 g CO<sub>2</sub>, 0.0685 g H<sub>2</sub>O, 0.0207 g Cl.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>OCl. Ber. C 75.96, H 4.88, Cl 13.20. Gef. C 76.05, H 4.87, Cl 13.15.

Dibenzalaceton-dichlorid-dibromid: Man löst das Dichlorid bei ca. 20° in der nötigen Menge Tetrachlorkohlenstoff und läßt mit etwas mehr als 2 Atomen Brom 2 Stdn. stehen; während dieser Zeit scheidet sich das Dichlorid-dibromid als flockig-krystalliner Niederschlag aus. Oder man löst Dibenzalaceton-dibromid<sup>3)</sup> in heißem Tetrachlorkohlenstoff, leitet in die siedende Lösung etwa 1 Stde. Chlor ein und kühlt dann mit Eis, worauf das Dichlorid-dibromid sich ausscheidet. In beiden Fällen aus Eisessig seidige Nadeln, Sintern bei 176°, Schmp. 178—179°. Konz. Schwefelsäure löst nicht und wird nicht angefärbt.

0.1028 g Sbst.: 0.1640 g CO<sub>2</sub>, 0.0297 g H<sub>2</sub>O, 0.0509 g Halogen.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>OCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 43.88, H 3.04, Hal. 49.64. Gef. C 43.51, H 3.23, Hal. 49.51.

### 181. F. Arndt, A. Kirsch und P. Nachtwey: Über einige Derivate der Thio-salicylsäure und des Oxy-3-thionaphthens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. April 1926.)

Die nachfolgenden Versuche, die zum größeren Teil schon mehrere Jahre zurückliegen<sup>1)</sup>, sollen hier mitgeteilt werden, weil sie u. a. zu einer kürzlich erschienenen Untersuchung von F. Feist<sup>2)</sup> neue Gesichtspunkte bringen. Ihr ursprünglicher Zweck war, eine bequeme Darstellung für *o*-Mercapto-acetophenon zu finden. Dieser Stoff war im damaligen Schrifttum zweimal erwähnt: Nach D. R. P. 198509<sup>3)</sup> der Höchster Farbwerke wird es aus *o*-Amino-acetophenon nach Leuckhardt gewonnen, wobei aber die schwere Zugänglichkeit des Amino-acetophenons im Wege steht; von Ruhemann<sup>4)</sup> war es durch Alkalisplaltung von Thioflavon erhalten worden. Es war daher zu erwarten, daß es auch durch entsprechende

<sup>1)</sup> Dissertation A. Kirsch, Breslau 1924.    <sup>2)</sup> F. Feist, B. 58, 2311—17 [1925].

<sup>3)</sup> C. 1908, I 2118.    <sup>4)</sup> S. Ruhemann, B. 46, 3393 [1913].

Spaltung von Thiochromon bezw. 3-Brom-thiochromanon entstehen würde, eine Erwartung, die inzwischen von F. Krollpfeiffer<sup>5)</sup> (in der 6-Methylreihe) bestätigt worden ist. An dieser Gewinnungsweise hatten wir jedoch kein Interesse, da wir gerade umgekehrt aus *o*-Mercapto-acetophenon Stoffe der Thiochromon- und -flavon-Reihe gewinnen wollten, was nach Auffindung der bequemen Zugangswege zu letzteren sich erübrigte.

Von unseren, für den ursprünglichen Zweck vergeblichen Versuchen sollen hier nur diejenigen erwähnt werden, welche die Chemie des Oxy-3-thionaphthens berühren. Das Dichlorid der Dithio-salicylsäure wurde mit Natrium-acetessigester kondensiert, in der Hoffnung, aus dem Kondensat (III) durch saure oder alkalische Verseifung Acetyl und Carbäthoxyl abzuspalten und das Disulfid des Mercapto-acetophenons zu erhalten. In Wirklichkeit wird nur Acetyl abgespalten, und es entsteht, wie auch von den Höchster Farbwerken gefunden, unter gleichzeitiger Sprengung der Disulfid-Bindung Oxy-3-thionaphthen-carbonsäure-2-äthylester (V); bequemer erhält man diesen, wie den Methyl-ester<sup>6)</sup>, durch Alkohol-Abspaltung aus dem Diäthylester der *S*-Phenylthioglykol-*o*-carbonsäure. Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf *o*-Rhodan-benzonitril führte im wesentlichen nicht zur Umwandlung von Cyan in Acetyl, sondern nur zum Ersatz des Cyans am Schwefel durch Methyl, d. h. zum Nitril der *S*-Methyl-thiosalicylsäure. Versuche, die Umwandlung von *o*-Amino- in *o*-Mercapto-acetophenon, statt über das Xanthogenat, über das Rhodanid zu bewirken, führten zwar glatt zu *o*-Rhodan-acetophenon, aber dieses geht bei üblicher Verseifung nicht, wie andere aromatische Rhodanide, in Cyansäure und das gewünschte Mercaptan, sondern in Blausäure und Oxy-3-thionaphthen über. Endlich wurde auch versucht, aus dem *S*-Dioxyd des Oxy-3-thionaphthens, d. h. dem (*keto*-)Oxy-3-thionaphthen-sulfon V, durch Spaltung mit Laugen Acetophenon-*o*-sulfonsäure<sup>7)</sup> zu erhalten, aus der dann über das Chlorid das Mercaptan gewonnen werden sollte.

Dies Oxythionaphthen-sulfon (V) ist von Lanfry<sup>8)</sup> aus Oxythionaphthen mit Eisessig-Perhydrol erhalten worden; wir stellten es, in etwas verbesserter Vorschrift, auf gleichem Wege dar, fanden aber den Schmelzpunkt auch im reinsten Zustand bei 136<sup>0</sup>, während Lanfry 139<sup>0</sup> angibt. Der gleiche Stoff wurde von Feist<sup>1)</sup> auf ganz anderem Wege erhalten, nämlich als Nebenprodukt bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzoylessigester. Als Hauptprodukt entsteht hierbei ein von Feist „Anhydrobenzoylessigester-sulfonsäure“, kurz „Anhydroverbindung“ genannter Stoff, für den Feist die Formeln I und II diskutiert, mit Bevorzugung von II. Für das Nebenprodukt vom Schmp. 136<sup>0</sup> bezeichnet Feist Formel V als „höchstwahrscheinlich“; seine Annahme trifft zu, denn das Produkt ist, wie wir uns überzeugten, tatsächlich mit Oxythionaphthen-sulfon identisch<sup>10)</sup>.

<sup>5)</sup> F. Krollpfeiffer, B. 58, 1655 [1925].

<sup>6)</sup> P. Friedländer, A. 351, 407 [1907].

<sup>7)</sup> Die von Krekeler, B. 19, 2626 [1886], als Phenylhydrazon, ohne Stellungsangabe beschriebene Acetophenon-sulfonsäure wird in M. M. Richters Lexikon als „*p*(?)“-Verbindung geführt.

<sup>8)</sup> M. Lanfry, C. r. 155, 1517 [1912].

<sup>9)</sup> a. a. O., S. 2317.

<sup>10)</sup> Auch Hr. Feist hat diese Identität mit einem von uns aus Oxy-thionaphthen dargestellten Präparat festgestellt.

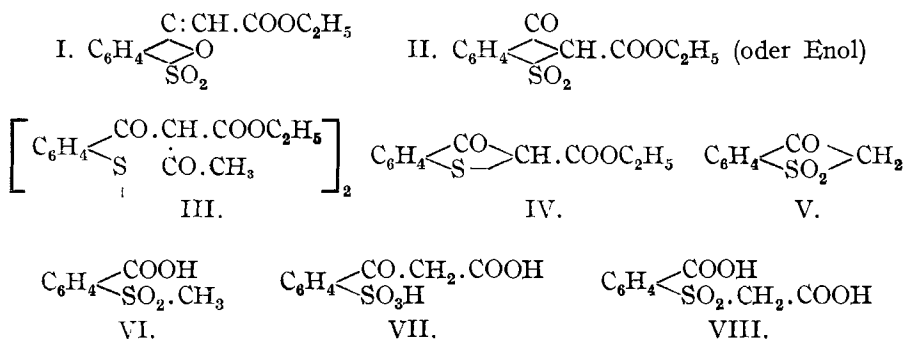
Sehr leicht erhält man es übrigens aus der „Anhydroverbindung“ selber durch saure Verseifung, die von Entcarboxylierung begleitet ist. Dies spricht schon sehr für Formel II, denn es wäre wenig wahrscheinlich, daß erst in wäßriger Säure, im Gegensatz zur rauchenden, dieser Ring sich bilden sollte. Versuche, Formel II dadurch zu beweisen, daß IV mit Perhydrol zu II oxydiert würde, führten zu tiefergreifender Einwirkung; in der Hitze entstand ein hochschmelzender, in Laugen unlöslicher Stoff, der jedenfalls nicht die Konstitution II besitzt.

Durch Kochen der Lösung des Oxythionaphthen-sulfons (V) in Lauge entsteht nun tatsächlich glatt eine Säure, die in wasserfreiem Zustand die Zusammensetzung der Acetophenon-*o*-sulfonsäure besitzt. Sie gibt aber keine Keton-Reaktionen, und sie wird auch durch Oxydation von *S*-Methyl-thiosalicylsäure mit Perhydrol, über das Sulfoxyd hinweg, erhalten, ist also die mit Acetophenon-sulfonsäure isomere Phenyl-methylsulfon-*o*-carbonsäure (VI). Demnach findet die Spaltung des Oxythionaphthen-sulfons nicht an der Sulfo-, sondern an der Keto- (oder Enol-)gruppe statt.

Ganz entsprechend ist auch die Säure  $C_9H_8O_6S$ , die durch Laugen-Spaltung der obengenannten Feistschen „Anhydroverbindung“ entsteht und die Feist (der ja obiges Verhalten von V nicht kannte), als Benzoyl-essigsäure-*o*-sulfonsäure (VII) (Schmp. 158–160°) beschrieb, in Wirklichkeit die isomere Phenylsulfon-essigsäure-*o*-carbonsäure (VIII) (Schmelzpunkt, völlig wasserfrei, 166–168°), denn sie wird auch durch Oxydation von *S*-Phenyl-thioglykol-*o*-carbonsäure mit Perhydrol erhalten. Diese Konstitution VIII läßt auch ihre Beständigkeit gegen kochende Lauge besser verstehen als Formel VII. Daneben entsteht bei jener Spaltung auch die Säure VI. Die Bildung beider Säuren entscheidet endgültig zugunsten der Formel II für die „Anhydroverbindung“. Man kann annehmen, daß die Bildung von VI dadurch zustande kommt, daß der Laugen-Angriff zuerst an der Seitenkette, die von VIII dadurch, daß der Angriff zuerst am Ringe stattfindet; in letzterem Falle wird dann die Seitenkette zwar verseift, aber nicht abgespalten, da das sie tragende Kohlenstoffatom nicht mehr am Carbonyl haftet. Für die Bildung anderer Produkte als VI und VIII bei der Laugen-Spaltung von II gaben unsere Versuche keinen Anhalt. Vielleicht ist das hier von Feist für unreine Benzoesäure-*o*-sulfonsäure gehaltene Produkt die wasserhaltige Säure VI gewesen.

Durch Kochen von II mit methylalkoholischer Schwefelsäure hat Feist (a. a. O., S. 2315) einen Stoff vom Schmp. 104° erhalten, den er als Methyl-äthyl-ester der Benzoyl-essigsäure-*o*-sulfonsäure VII betrachtet. Wir erhielten diesen Stoff nach jener Vorschrift nur als Nebenprodukt, während das schwerlösliche Hauptprodukt den dem Äthylester II entsprechenden Methylester darstellt; es hat hier also lediglich Umesterung, ohne Spaltung des Ringes, stattgefunden. Das genannte Nebenprodukt dagegen ist der Dimethylester der Säure VIII, denn es wird auch aus dieser durch Veresterung mit Methylalkohol erhalten. Soweit also in dem sauren Medium überhaupt eine Spaltung des Ringes stattfand, erfolgte sie in gleichem Sinne wie in alkalischem, und zwar hier wiederum von einer Umesterung begleitet. Dieser Dimethylester gibt bei Verseifung mit starker Salzsäure nicht die Säure VIII zurück, sondern liefert Oxythionaphthen-sulfon (V); es findet hier also Ringschluß unter innerer Abspaltung von

Methylalkohol und Abspaltung der Seitenkette statt. Die freie Säure VIII zeigt eine derartige Leichtigkeit des Ringschlusses nicht. Bei V wurde weder mit wäßriger, noch mit methylalkoholischer Säure eine Spaltung beobachtet.



### Beschreibung der Versuche.

Dithiosalicylsäure-dichlorid<sup>11)</sup> aus Dithio-salicylsäure und Thionylchlorid. Aus Benzol kristallisiert, Schmp. 153°. Geht schon durch längeres Liegen an feuchter Luft in Dithio-salicylsäure über, die in Benzol unlöslich ist. Analyse: Dissertat. Kirsch.

Oxy-3-thionaphthen-carbonsäure-2-äthylester (IV): Natriumacetessigester wurde unter Äther mit einer Benzollösung der berechneten Menge Dithiosalicylsäure-dichlorid 3 Stdn. erwärmt, vom Natriumchlorid abfiltriert und das nach Verdampfen des Äthers verbleibende Öl mit 30-proz. Kalilauge 3 Stdn. gekocht, mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das übergegangene Öl erstarrte in Eis. Aus Ligroin farblose, derbe Krystalle, Schmp. 73–74°. Löslich in warmer, verd. Natronlauge, in der Kälte Ausscheidung des schwerlöslichen Natriumsalzes. Saure Verseifung des Kondensates ergab denselben Stoff, ebenso auch alkalische mit Zinkstaub.

S-Phenyl-thioglykol-o-carbonsäure wurde in den öligen Diäthylester übergeführt und dieser, wie für den Methylester bekannt<sup>6)</sup>, mit wenig Lauge in obigen Ester verwandelt. Schmp. und Misch-Schmp. 73–74°.

0.1024 g Sbst.: 0.2237 g CO<sub>2</sub>, 0.0432 g H<sub>2</sub>O, 0.1096 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 59.4, H 4.5, S 14.4. Gef. C 59.6, H 4.7, S 14.7.

Bei Behandeln des Esters mit Eisessig-Perhydrol in der Kälte trat Geruch nach Essigester auf, die Verbindung II wurde nicht erhalten. Bei 1/4-stdg. Kochen Ausscheidung eines farblosen, krystallinen Stoffes, der mit Alkohol ausgewaschen wurde; bräunt sich von 230° an, Schmp. 288° unter Aufschäumen, unlöslich in Laugen und allen üblichen Lösungsmitteln.

o-Amino-benzonitril<sup>12)</sup>: Geeignete Darstellungsvorschrift siehe Dissertat. Kirsch. Aus Alkohol: Krystalle, Schmp. 46–47°.

o-Rhodan-benzonitril: Diazotieren von 12 g o-Amino-benzonitril in 160 ccm halbkonz. Salzsäure bei 0°; Einturbिनieren in Suspension von 50 g Cuprorhodanid in einer Lösung von 30 g Kaliumrhodanid in

<sup>11)</sup> R. List und M. Stein, B. 31, 1670 [1898].

<sup>12)</sup> J. Pinnow und C. Sämann, B. 29, 621 [1896].

300 ccm Wasser; 3 Stdn. stehen lassen. Niederschlag mit Äther extrahiert, Lösung mit Tierkohle behandelt, eingeengt, Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbliche Nadeln, Schmp. 83°. Ausbeute 40% d. Th.

0.1480 g Sbst.: 0.3253 g CO<sub>2</sub>, 0.0418 g H<sub>2</sub>O. — 0.0901 g Sbst.: 0.1310 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1142 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 737 mm, korr.).

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 60.0, H 2.5, N 17.5, S 20.0. Gef. C 60.0, H 3.2, N 17.7, S 20.0.

4 g *o*-Rhodan-benzonitril wurden in Äther mit 2 Mol. Methylmagnesiumjodid-Lösung in üblicher Weise behandelt und aufgearbeitet. Der krystallisierte Äther-Rückstand ging in verd. Natronlauge nur zum kleinsten Teil in Lösung; diese Lösung gab mit Dimethylsulfat und Kaliumferricyanid Ausscheidungen, jedoch für eine Untersuchung viel zu wenig. Das in Lauge unlösliche Produkt erwies sich, nach Umkrystallisieren aus Petroläther, als das Nitril der *S*-Methyl-thiosalicylsäure, siehe unten. Bei einem anderen Versuch wurde ein Teil des Rhodanids zurückerhalten und mittels seiner Unlöslichkeit in Petroläther abgetrennt. Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid ließ Rhodan-benzonitril wie auch andere aromatische Rhodanide, unverändert.

Nitril der *S*-Methyl-thiosalicylsäure (*o*-Methylmercaptobenzonitril) wurde wie oben erhalten oder auch durch kurzes Erwärmen von *o*-Rhodan-benzonitril mit verd. alkoholischer Kalilauge und etwas Zinkstaub, Verdünnen mit Wasser und Behandeln mit Dimethylsulfat. Farblose, aromatisch riechende Nadeln aus Petroläther, Schmp. 37°.

0.1286 g Sbst.: 0.3047 g CO<sub>2</sub>, 0.0489 g H<sub>2</sub>O, 0.1990 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1676 g Sbst.: 14.5 ccm N (20°, 726 mm, korr.).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NS. Ber. C 64.4, H 4.7, N 9.4, S 21.5. Gef. C 64.6, H 4.3, N 9.6, S 21.3.

Dinitril der Dithio-salicylsäure aus *o*-Rhodan-benzonitril durch Behandeln mit verd. alkoholischer Kalilauge, Verdünnen mit viel Wasser und Zusatz von Kaliumferricyanid-Lösung. Farblose, geruchlose Blättchen aus Alkohol. Schmp. 101—102°.

0.1017 g Sbst.: 0.2336 g CO<sub>2</sub>, 0.0282 g H<sub>2</sub>O, 0.1770 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0875 g Sbst.: 7.7 ccm N (23°, 754 mm, korr.).

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 62.6, H 3.0, N 10.4, S 23.9. Gef. C 62.6, H 3.1, N 10.3, S 23.9.

*o*-Rhodan-acetophenon: 6 g *o*-Amino-acetophenon in der nötigen Menge 2-*n*. Salzsäure gelöst,  $\frac{1}{3}$  Volum konz. Salzsäure zugesetzt und diazotiert; Einturbieren in Lösung von 12 g Kaliumrhodanid in 120 ccm Wasser mit 20 g Cuprorhodanid. Filtrat über Nacht stehen lassen und die ausgeschiedenen Krystalle aus Ligroin krystallisiert. Gelbliche Nadeln von aromatischem Geruch, Schmp. 60—61°.

0.1116 g Sbst.: 0.2508 g CO<sub>2</sub>, 0.0413 g H<sub>2</sub>O, 0.1479 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1071 g Sbst.: 7.6 ccm N (21°, 746 mm, korr.).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ONS. Ber. C 61.0, H 4.0, N 7.9, S 18.1. Gef. C 61.3, H 4.1, N 8.1, S 18.2.

Nach Kochen mit alkohol. Kalilauge und Verdünnen mit Wasser fiel nichts aus. Ein Teil der Lösung gab beim Ansäuern Fällung von Oxy-3-thionaphthen und Geruch nach Blausäure; ein anderer Teil mit Kaliumferricyanid-Lösung Thioindigo. Kochen von Rhodan-acetophenon mit Zinkstaub und Salzsäure gab Thionaphthen.

Oxy-3-thionaphthen-sulfon (3-Oxy-thionaphthen-1-dioxyd) (V): Oxydation von Oxy-3-thionaphthen mit Eisessig-Perhydrol in der Hitze nach Lanfry<sup>8)</sup> gibt nach unseren Erfahrungen viel Thioindigo und hochoxydierte Nebenprodukte. Besser erhält man das Sulfon wie folgt: 10 g Oxy-thionaphthen werden mit 45—50 ccm Eisessig und 15 ccm Perhydrol in der Kälte übergossen und zunächst über Nacht stehengelassen, wobei das Oxy-thionaphthen in Lösung geht und etwas Thioindigo sich aus-

scheidet, von dem abfiltriert wird. Nach 3—4 Tagen ist das Sulfon in derben Nadeln auskrystallisiert; manchmal wird durch Wasser-Zusatz noch etwas mehr davon ausgeschieden. Ausbeute 5—8 g. Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 136°; auch aus Wasser krystallisierbar, in welchem es sich in der Hitze ziemlich leicht mit gelblicher Farbe löst. Leicht löslich in Laugen, schwerer in Sodalösung ohne Entwicklung von Kohlendioxyd. Das reine Sulfon ist farblos; die auf diesem Wege gewonnenen Präparate behalten aber oft eine schwach rötliche Färbung. Darstellung aus Benzoyl-essigester oder aus dem Dimethylester von VIII siehe unten. Nach 8-stdg. Kochen mit 20-proz. Salzsäure wurde das Sulfon, neben geringen Mengen bräunlicher Verharzungsprodukte, unverändert fast vollständig zurückgewonnen, ebenso nach 5-stdg. Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure.

0.1342 g Sbst.: 0.2594 g CO<sub>2</sub>, 0.0403 g H<sub>2</sub>O, 0.1729 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 52.7, H 3.3, S 17.6. Gef. C 52.7, H 3.4, S 17.7.

Phenyl-methyl-sulfoxyd-*o*-carbonsäure: *S*-Methyl-thio-salicylsäure (aus Essigester, Schmp. 169—170°) wurde in der eben ausreichenden Menge siedenden Eisessigs gelöst und bei etwas tieferer Temperatur Perhydrol zugetropft, bis die heftige Reaktion ausblieb, dann mit dem doppelten Raumteil Wasser verdünnt und gekühlt, wobei das Sulfoxyd auskrystallisierte. Aus Essigester farblose Blättchen, Sintern bei 175°, Schmp. unter Zersetzung bei 176—178° (abhängig vom Erhitzungstempo). Stehen mit Eisessig-Perhydrol führt zum unten beschriebenen Sulfon.

0.1579 g Sbst.: 0.3028 g CO<sub>2</sub>, 0.0648 g H<sub>2</sub>O, 0.2010 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 52.1, H 4.4, S 17.4. Gef. C 52.3, H 4.6, S 17.5.

#### Phenyl-methyl-sulfon-*o*-carbonsäure (VI).

a) Aus *S*-Methyl-thio-salicylsäure: Zuerst wie beim Sulfoxyd, nach Mäßigung der Reaktion weiter Perhydrol zugetropft, im ganzen das Volum des Eisessigs. Nach 4 Tagen im Vakuum über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd eingedunstet. Roher Rückstand: Schmp. 135°. Aus wenig Wasser farblose Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser (ber. H<sub>2</sub>O 8.2, gef. 8.2), die gegen 75° schmelzen, bei 80—85° wieder fest werden, bei 122—125° abermals schmelzen. Nach Entwässern im Vakuum über Phosphorpentoxyd (bei 77°, dann bei 100—105°) aus trockenem Toluol krystallisiert: Farblose Blätter, Sintern 135°, Schmp. 138—140°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol, mäßig in siedendem Toluol, ziemlich leicht in Chloroform.

b) Aus Oxy-3-thionaphthen-sulfon: 3.2 g des Sulfons in 20 ccm 2-*n*. Natronlauge wurden 1½ Stdn. gekocht, nach Erkalten mit konz. Salzsäure angesäuert und bei 0° durch Ankratzen die Säure zur Ausscheidung gebracht, die aus Wasser krystallisiert wurde. Dies Produkt verhielt sich völlig wie das nach a) gewonnene. Nach Entwässern wie bei a) Umkrystallisieren aus Toluol: Es wurden die gleichen Blätter vom Schmp. und Misch-Schmp. 138—140° erhalten.

0.1152 g Sbst.: 0.2039 g CO<sub>2</sub>, 0.0440 g H<sub>2</sub>O, 0.1337 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 48.0, H 4.0, S 16.0. Gef. C 48.3, H 4.3, S 15.9.

Methylester: Farblose Prismen aus viel Petroläther mit wenig Äther. Schmp. 63—64°. Äußerst löslich in Methylalkohol, wenig in Wasser und Ligroin.

0.1071 g Sbst.: 0.1978 g CO<sub>2</sub>, 0.0443 g H<sub>2</sub>O, 0.1177 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 50.4, H 4.7, S 15.0. Gef. C 50.4, H 4.7, S 15.1.

Phenylsulfoxyd-essigsäure-*o*-carbonsäure: 5 g Phenyl-thioglykol-*o*-carbonsäure wurden in 30 ccm Eisessig heiß gelöst und unter Ableitung der Reaktionswärme 10 ccm Perhydrol zugetropft. Nach Stehen über Nacht waren farblose Tafeln

ausgeschieden, die aus Wasser umkrystallisiert wurden. Wasserfreie Krystalle, Sintern bei 165°, Schmp. 167° unter starker Zersetzung, daher abhängig vom Erhitzungstempo.

0.2213 g Subst.: 0.3844 g CO<sub>2</sub>, 0.0695 g H<sub>2</sub>O, 0.2254 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>S. Ber. C 47.3, H 3.5, S 14.1. Gef. C 47.4, H 3.5, S 14.0.

Phenylsulfon-essigsäure-*o*-carbonsäure (VIII): 5 g *S*-Phenylthioglykol-*o*-carbonsäure wurden in 40 ccm Eisessig warm gelöst, 20 ccm Perhydrol zugesetzt und nach 3 Tagen im Vakuum über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd eingedunstet, Rückstand aus sehr wenig Wasser umkrystallisiert. Derbe, farblose Kryställchen mit 1 Mol. Krystallwasser (ber. H<sub>2</sub>O 6.9, gef. 6.9), die bei 70° sintern, bei ca. 100° schmelzen, bei 105° wieder fest werden und dann bei 160–162° unter Aufschäumen schmelzen. Besser aus verd. Salzsäure krystallisierbar. Nach Entwässern (im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 77–105°) Schmelzpunkt, nach Sintern, 166–168° unter Aufschäumen. Äußerst löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser und Essigester, unlöslich in Benzol, Toluol, Chloroform.

0.1987 g Subst.: 0.3204 g CO<sub>2</sub>, 0.0620 g H<sub>2</sub>O, 0.1872 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>S. Ber. C 44.2, H 3.3, S 13.1. Gef. C 44.0, H 3.5, S 12.9.

Dimethylester: 1 g der Säure VIII mit 1 g konz. Schwefelsäure und 15 ccm Methylalkohol 5 Stdn. gekocht, eingeengt, mit etwas Eis versetzt, Äther-Auszug mit Sodälösung entsäuert, Äther-Rückstand zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose, glasglänzende, derbe Kryställchen, Schmp. 103–104°. Analyse siehe unten.

„Anhydro-benzoylessigester-*o*-sulfonsäure“ (Oxy-3-thionaphthensulfon-carbonsäure-2-äthylester) (II). Darstellung nach Feist (a. a. O., S. 2313), jedoch wurden die ersten 3 g Benzoyl-essigester ohne Kühlung in 60-proz. Oleum eingetropt, der Rest innerhalb 5 Min. unter Kühlung mit Kältemischung. Wir erhielten nicht 10%, sondern über 60% vom Gewicht des Benzoyl-essigesters an Anhydroverbindung II. Eigenschaften übereinstimmend mit Feists Angaben. Das aus der alkohol. Mutterlauge gewonnene Nebenprodukt ist Oxy-3-thionaphthensulfon, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt 136°.

Saure Verseifung zu Oxy-3-thionaphthensulfon: Die Anhydroverbindung wurde in der nötigen Menge konz. Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst, nach Abkühlen das gleiche Gewicht Wasser zugesetzt, wobei lebhaftere Entwicklung von Kohlendioxyd eintrat; dann wurde noch einige Minuten gekocht, bis keine Gasbläschen mehr entwichen, der gleiche Raumteil Wasser zugesetzt, gekühlt und die Ausscheidung aus Wasser umkrystallisiert. Reines, farbloses Oxy-3-thionaphthensulfon, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt 136°. Auf diese Weise ist Oxy-3-thionaphthensulfon gut darstellbar.

Alkalispaltung der Anhydroverbindung II: 3 g Anhydroverbindung wurden in 17 g ca. 20-proz. Kalilauge gelöst, 3 Stdn. am Rückfluß gekocht, dann mit konz. Salzsäure angesäuert und im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit siedendem Essigester extrahiert und der Essigester im Vakuum völlig verjagt. Der ölige Rückstand wurde mit 50 ccm Toluol 1/2 Stde. gekocht, derart, daß entweichende Dämpfe das noch vorhandene Wasser mitführten; von dem öligen Rückstand wurde abdekantiert. Die Toluol-Lösung gab nach Einengen, Kühlen und Ankratzen eine farblose Krystallisation, die nach Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° nochmals aus Toluol krystallisiert wurde: Farblose Krystallblätter

der wasserfreien Säure VI, Schmp. und Misch-Schmp. 138—140°. Der in heißem Toluol unlösliche Rückstand krystallisierte beim Verreiben mit Chloroform. Er wurde aus verd. Salzsäure krystallisiert und wie oben entwässert: Phenylsulfon-essigsäure-*o*-carbonsäure (VIII), Schmp. und Misch-Schmp. 166—168°. Die aus Wasser gewonnenen Krystalle zeigten ebenfalls genau das gleiche Verhalten wie die entsprechenden, aus *S*-Phenylthioglykol-*o*-carbonsäure gewonnenen.

Spaltung von II mit methylalkoholischer Schwefelsäure: Nach Vorschrift von Feist. Bei Einengen und Eis-Zusatz reichliche Krystallisation, siehe unten. Äther-Auszug des Filtrats mit Sodalösung entsäuert, Äther-Rückstand zweimal aus Methylalkohol krystallisiert: Dimethylester der Säure VIII, Schmp. und Misch-Schmp. 103—104°, auch sonstiges Verhalten völlig wie bei dem aus der Säure gewonnenen.

0.0946 g Sbst.: 0.1686 g CO<sub>2</sub>, 0.0350 g H<sub>2</sub>O, 0.0833 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S. Ber. C 48.5, H 4.4, S 11.8. Gef. C 48.6, H 4.1, S 12.1.

Oxy-3-thionaphthensulfon-carbonsäure-2-methylester. Die wie oben beschrieben entstandene Krystallisation wurde zweimal aus viel Methylalkohol krystallisiert. Sintern von 185° an, Schmp. 190—191°. Verhalten wie bei II.

0.1361 g Sbst.: 0.2481 g CO<sub>2</sub>, 0.0413 g H<sub>2</sub>O, 0.1330 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>S. Ber. C 50.0, H 3.4, S 13.4. Gef. C 50.1, H 3.4, S 13.5.

Der Dimethylester der Säure VIII wurde mit 20-proz. Salzsäure ca. 15 Min. gekocht, bis alle Öltröpfchen verschwunden waren. Beim Abkühlen zuerst schwache ölige Trübung, dann farblose Nadeln, die als Oxy-3-thionaphthen-sulfon identifiziert wurden. Diese Reaktion eröffnet einen Weg von der *S*-Phenylthioglykol-*o*-carbonsäure über ihr Sulfon und dessen Ester zum Oxy-3-thionaphthensulfon.

## 182. Julius v. Braun, Martin Kühn und Salim Siddiqui: Ungesättigte Reste in chemischer und pharmakologischer Beziehung (V.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 7. April 1926.)

Kodein-Derivate, in welchen das *N*-Methyl des Kodeins C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O(OCH<sub>3</sub>)(OH) > N.CH<sub>3</sub>, durch Allyl —CH<sub>2</sub>.CH:CH<sub>2</sub>, β:γ-Butenyl —CH<sub>2</sub>.CH:CH.CH<sub>3</sub> oder Cinnamyl —CH<sub>2</sub>.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ersetzt ist, zeigen eine sehr bemerkenswerte, gemeinsame Eigenschaft: Sie wirken dem Morphin (resp. Kodein) direkt entgegengesetzt, so daß sie als deren Antagonisten aufgefaßt werden können. Diese Wirkung verschwindet restlos, wenn die Doppelbindung mit Wasserstoff abgesättigt wird, und es wurde daher früher der Schluß gezogen, daß das in β:γ-Stellung zum Stickstoff in einem Kohlenwasserstoffrest befindliche ungesättigte Zentrum und die dadurch bedingte, sehr schwache Bindung dieses Restes an den Stickstoff mit der eigenartigen pharmakologischen Wirkung zusammenhängen müssen; sie sinkt auf Null auch dann schon herab, wenn wie im Benzylrest

<sup>1)</sup> J. v. Braun, B. 49, 977 [1916]; J. Pohl, Ztschr. f. exp. Path. u. Ther. 17, Heft 3 [1915]; J. v. Braun und G. Lemke, B. 55, 3536 [1922]; J. v. Braun und W. Schirmacher, B. 56, 538 [1923].