

Autoxydierte Cycloguttapercha: Sinterungs-Anfang 140°, Verflüssigungs-Anfang 170°.

3.760 mg Sbst.: 11.340 mg CO₂, 3.550 mg H₂O.
[C₅H₈]₃O. Ber. C 81.8, H 10.9. Gef. C 82.25, H 10.56.

Molekulargewichts-Bestimmungen.

Autoxydierter Cyclokautschuk wie autoxydierte Cycloguttapercha geben, in Benzol gelöst, keine Depression. Das Molekulargewicht ist also sehr hoch.

Messungen der Ausflußzeit in 1-molarer Lösung (Benzol 46.4 Sek.)

	Ausflußzeit:	Relat. Viscosität:
Cyclokautschuk	135 Sek.	2.90
Cycloguttapercha	116 „	2.50

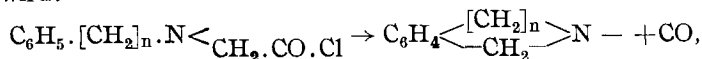
383. Julius v. Braun und Karl Weissbach: Über cyclische Sulfide (IV. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 5. August 1929.)

Die ringförmig gebauten Sulfide, die in der monocyclischen (Reihe R$\langle \rangle$S) und in der bicyclischen Benzoreihe (C₆H₄$\langle \begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix} \rangle$S) von J. v. Braun und Mitarbeitern in großer Vollständigkeit dargestellt und in den drei ersten Mitteilungen¹⁾ beschrieben worden sind, haben in letzter Zeit ein besonderes Interesse durch Versuche gewonnen, welche von uns auf dem Gebiete der Spaltung quartärer Amonium- und Sulfoniumhydroxyde ausgeführt worden sind²⁾; denn der Vergleich des Verhaltens der einander korrespondierenden Glieder R.N(CH₃)₃.OH und R.S(CH₃)₂.OH ließ es sehr wünschenswert erscheinen, diesen Vergleich auch auf einander entsprechende ringförmige Stoffe R$\langle \rangle$N(CH₃)₂.OH und R$\langle \rangle$S(CH₃)₂.OH, bzw. C₆H₄$\langle \begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix} \rangle$N(CH₃)₂.OH und C₆H₄$\langle \begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix} \rangle$S(CH₃)₂.OH auszudehnen.

In erster Linie interessierte uns das Verhalten des vom Iso-thiochroman (VIII) ableitbaren Methylhydroxyds und die Frage, ob es mit derselben Vollständigkeit wie das Dimethyl-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd eine Ringöffnung (unter Bildung der Styrol-Gruppierung) erleiden wird; da nun das Iso-thiochroman auf dem bisher von uns benutzten Wege, mit Hilfe des recht schwer zugänglichen *o*-Homo-xylylenbromids, nur äußerst mühsam in einer zur Untersuchung ausreichenden Menge zu beschaffen war, so sahen wir uns genötigt, uns nach anderen Darstellungs-Möglichkeiten umzusehen und wurden so zu den im folgenden beschriebenen Versuchen geführt.

Gemeinsam mit mehreren Mitarbeitern hat der eine von uns gezeigt³⁾, daß aus Derivaten des Glykokollchlorids mit fettaromatischen Resten C₆H₅. [CH₂]₂—, C₆H₅. [CH₂]₃— und C₆H₅. [CH₂]₄— am N, beim Ringschluß mit AlCl₃ in außerordentlich glatter Weise Kohlenoxyd herausgespalten wird:



¹⁾ B. 43, 545, 3220 [1910], 58, 2166 [1925].

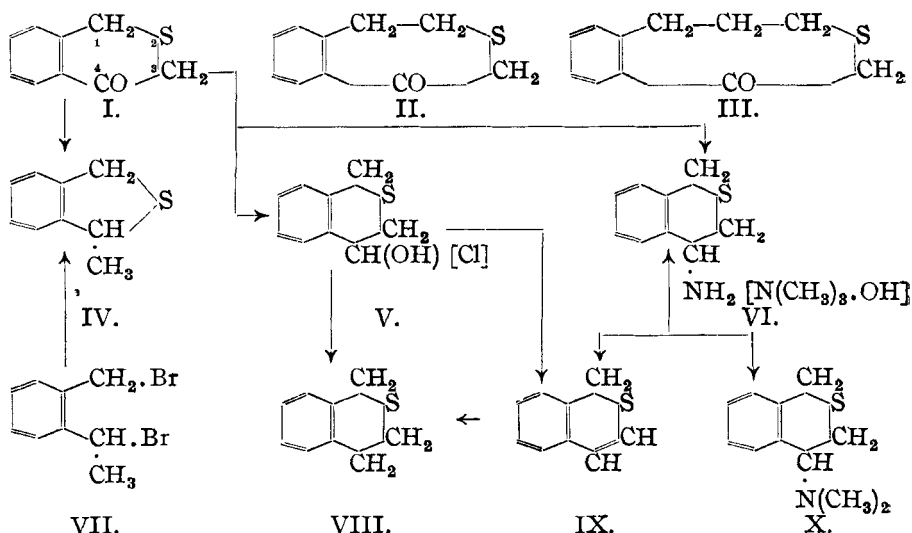
²⁾ A. 472, 121 [1929].

³⁾ B. 57, 908 [1924], 60, 102, 1257 [1927].

so daß man in das Gebiet des Tetrahydro-isochinolins ($n = 2$), *as*-Homotetrahydro-isochinolins ($n = 3$) und 7.8-Benzo-heptamethylenimins ($n = 4$) gelangt, während bei Anwesenheit des Benzylrestes am N zwar auch CO abgegeben wird, die Kette $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot Cl)$ — aber sich nicht zum Ring schließt und nach Zugabe von Wasser das Endglied $CH_2 \cdot Cl$ als Formaldehyd abspaltet⁴⁾. Im Gegensatz hierzu haben in der Schwefelreihe R. Lesser und A. Mehrländer⁵⁾ festgestellt, daß das Chlorid der *S*-Benzyl-thioglykolsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$ mit $AlCl_3$ ohne CO-Austritt einen Ringschluß zum 4-Keto-isothiochroman (I) erleidet, der allerdings nur mit 40% Ausbeute verläuft.

Es schien uns nun zweierlei möglich: entweder es findet auch in der Schwefelreihe neben Bildung von I noch in kleiner Menge CO-Austritt statt, der seines geringen Umfanges wegen der Aufmerksamkeit von Lesser und Mehrländer entgangen war, und von dem man erwarten konnte, daß er beim Übergang von der Benzyl- zur β -Phenyl-äthyl-Reihe $[C_6H_5 \cdot [CH_2]_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl]$ umfangreicher werden und das Iso-thiochroman (VIII) relativ glatt liefern würde, oder aber es handelte sich um eine prinzipielle Verschiedenheit zwischen den stickstoff- und schwefel-haltigen Verbindungen, und dann blieb als zweite Möglichkeit die offen, daß man von I durch Reduktion zu VIII gelangte.

Unsere Versuche zeigten uns nun zunächst, daß zwischen den N- und S-Derivaten in der Tat eine prinzipielle Verschiedenheit besteht: wohl entstehen aus den Chloriden der Benzyl-, [β -Phenyl-äthyl]- und [γ -Phenyl-propyl]-thioglykolsäure neben den Ketoverbindungen I, II und III auch niedriger siedende Stoffe, diese erweisen sich jedoch nur als Benzyl-, [Phenyl-äthyl]- und [Phenyl-propyl]-chlorid, kommen also durch Spaltung der S-haltigen Kette mit Hilfe von HCl zu stande; O-freie cyclische Sulfide bilden sich auch nicht spurenweise, so daß die gewünschte Gewinnung des Iso-thiochromans auf diesem Wege nicht verwirklicht werden konnte.



4) vergl. dazu auch Mannich und Kuphal, B. 45, 314 [1912].

5) B. 56, 1642 [1923].

Sie ließ sich auf dem Wege der Reduktion von I durchführen, dieser Weg lieferte aber Ergebnisse, die zunächst sehr überraschend waren. Bei der Behandlung nach Clemmensen resultierte nämlich ein O-freies Sulfid, das die Zusammensetzung von VIII besaß, sich aber von ihm sicher verschieden erwies. Die Aufklärung seiner Konstitution war verhältnismäßig leicht: es kam für das Isomere von VIII eigentlich nur die Struktur eines Methyl-thiophthalans IV in Frage, und die Vermutung, daß tatsächlich ein Übergang von I in IV stattgefunden hatte, konnte einwandfrei durch die Synthese erbracht werden, die in der Umsetzung des α -methylierten *o*-Xylylenbromids VII mit Kaliumsulfid bestand.

Weniger durchsichtig war zunächst der Weg, der von I zu IV führte; wir fanden schließlich eine Erklärung, als wir unser Augenmerk auf die Tatsache richteten, daß die Bindung zwischen $\text{CH}_2(\beta)$ und S wegen der β, γ -ständigen Doppelbindung (C:O) verhältnismäßig schwach sein muß; wird sie nun unter dem Einfluß von Wasserstoff mit genügend hohem Reduktionspotential aufgerissen, so ist für das entstehende Keto-mercaptan $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ die Möglichkeit gegeben, nach der Reduktion von CO zu $\text{CH}(\text{OH})$, bzw. weiterem Ersatz von OH durch Cl, unter intramolekularer H_2O - bzw. HCl-Abspaltung IV zu liefern.

Den experimentellen Beweis für diese Annahme konnten wir zunächst erbringen, als wir ein Gemisch von Acetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, und Thio-phenol, $\text{HS}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, und — was noch wichtiger war — das Phenacyl-phenyl-sulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, unter den gleichen Bedingungen wie I der Clemmensen-Reduktion unterwarfen: in beiden Fällen konnten wir das [α -Methyl-benzyl]-phenyl-sulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, fassen. Den zweiten Beweis lieferten wir dadurch, daß wir I durch Wasserstoff von weniger hohem Reduktionspotential glatt zu V reduzieren konnten, und daß sich aus diesem, bei fehlender C:O-Bindung, durch weitere Wasserstoff-Zufuhr nach Clemmensen VIII und nicht IV gewinnen ließ.

Wir stellten schließlich — außerhalb der Schwefelreihe — am Beispiel von Phenacyl-dimethyl-amin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, fest, daß bei der Clemmensen-Reduktion Dimethylamin auf der einen, Äthyl-benzol und — wie es scheint — [α -Chlor-äthyl]-benzol auf der anderen Seite gebildet werden, und glauben, daß noch in manchen anderen Fällen bei

Verbindungen $\text{Ar}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{X}$ bzw. $\text{Ar}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{X}$ mit Verhältnissen zu rechnen sein wird, die den von uns festgestellten analog liegen werden.

I sowohl wie V haben uns gestattet, die Iso-thiochroman-Reihe nach mehreren Richtungen auszubauen: von I aus konnten wir über das Oxim, als wir es wiederum einer gemäßigten Reduktion unterwarfen, zum Amino-Derivat des Iso-thiochromans (VI) gelangen und dessen quartäres Methylhydroxyd lieferte uns neben der Dimethylbase X das ungesättigte Iso-thiochromen IX, das wahre Ring-Homologe des Thionaphthens, das wir in sehr ergiebiger Weise auch aus dem Alkohol V durch Wasser-Austritt gewinnen konnten. Es ist charakterisiert einerseits durch seinen ungemein an Naphthalin erinnernden Geruch und andererseits durch seine leichte Polymerisierbarkeit, worin es sich nicht dem Dialin, sondern mehr dem Styrol anschließt. Im übrigen ist es weit reaktionsfähiger, als das Thionaphthen und als die lange Reihe der bisher bekannten, gesättigten cyclischen Sulfide und dürfte ein zu mannigfachen weiteren Umformungen geeignetes Material abgeben.

Beschreibung der Versuche.

4-Keto-isothiochroman (I).

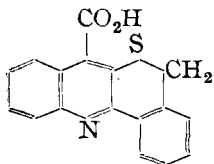
Der Ringschluß des *S*-Benzyl-thioglykolsäure-chlorids mit AlCl_3 , den Lesser und Mehrländer in Nitro-benzol-Lösung durchgeführt haben, liefert nach unseren Erfahrungen ein reineres Präparat, wenn man zu mit CS_2 (250 ccm) überschichtetem AlCl_3 (140 g) unter Eiskühlung und gutem Rühren eine Lösung des Säure-chlorids (168 g) in CHCl_3 (200 ccm) langsam zutropfen und das Ganze 15 Stdn. stehen läßt. Man versetzt mit Eiswasser, treibt die Lösungsmittel mit Wasserdampf ab und destilliert weiter, wobei erst Benzylchlorid, dann das in der Vorlage schnell erstarrende Keto-isothiochroman sich verflüchtigt und eine schwarze, harzartige Masse zurückbleibt. Das Destillat wird ausgeäthert und liefert unter 12 mm bei 75–80° eine aus reinem Benzylchlorid bestehende Fraktion (30 g), dann bei 160 bis 170° das gesuchte Ringprodukt (65 g), das bei nochmaligem Destillieren fast der ganzen Menge nach bei 164–165° siedet, schnell erstarrt und scharf bei 64° schmilzt (nach Lesser und Mehrländer bei 61° nach vorhergehendem Sintern).

Das Semicarbazon des Keto-isothiochromans scheidet sich beim Stehen der wäßrig-methylalkohol. Lösung der Komponenten in farblosen Kryställchen ab, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 236° schmelzen.

0.1246 g Subst.: 20.4 ccm N (21°, 759 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{S}$. Ber. N 19.00. Gef. N 18.72.

Mit Isatin in wäßrig-alkoholisch-alkalischer Lösung kondensiert sich das schwefel-haltige Keton genau so, wie das schwefel-freie α -Tetralon⁶⁾; es ist bemerkenswert, daß das nebenstehend formulierte Kondensationsprodukt, das durch Säuren als schwach gelbliches Pulver gefällt und durch wiederholtes Lösen in Soda und Fällen mit Essigsäure gereinigt wird (es färbt sich von 220° ab dunkel und schmilzt unter CO_2 -Abgabe bei 255–260°), sich in seinen pharmakologischen Eigenschaften (Erzeugung zentral ausgelöster Spasmen) sehr stark dem *S*-freien Tetraphan⁷⁾ mit einer gleichfalls zweigliedrigen Brücke zwischen dem Chinolin- und Benzolkern nähert.



0.1474 g Subst.: 0.3759 g CO_2 , 0.0543 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$. Ber. C 69.62, H 3.76. Gef. C 69.55, H 4.12.

1-Methyl-thiophthalan (IV).

Reduziert man das Keto-isothiochroman nach Clemmensen, so führt die anfangs sehr stürmisch verlaufende Reaktion zur Bildung eines mit Wasserdampf flüchtigen, farblosen Öls von starkem Sulfid-Geruch (A), während ein gelbliches, geruchloses, nicht unzersetzt siedendes Öl im Kolben zurückbleibt. A, dessen Menge etwa 30% d. Th. beträgt, siedet unter 16 mm einheitlich bei 115–116° und besitzt die genaue Zusammensetzung des Iso-thiochromans.

0.1180 g Subst.: 0.3128 g CO_2 , 0.0724 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{S}$. Ber. C 72.00, H 6.67. Gef. C 72.25, H 6.89.

Vom Iso-thiochroman unterscheidet es sich aber scharf durch seine Derivate. Das Jodmethylat, das sich aus den Komponenten beim Stehen

⁶⁾ J. v. Braun und P. Wolff, B. 55, 2675 [1922].

⁷⁾ vergl. A. 451, 1 [1926].

in Gegenwart von etwas Holzgeist bildet, stellt farblose Würfel vom Schmp. 137° (Iso-thiochroman-Jodmethylat: Schmp. 123°) dar:

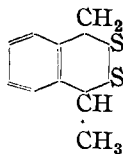
0.1663 g Sbst.: 0.2490 g CO₂, 0.0687 g H₂O.

C₁₀H₁₃JS. Ber. C 41.10, H 4.45. Gef. C 40.84, H 4.62.

Die in Alkohol mit Sublimat-Lösung sofort farblos ausfallende Mercurichlorid-Verbindung zeigt den Schmp. 121° (gegen 201° des Iso-thiochroman-Derivats).

Die Synthese des neuen Sulfids aus dem α -Methyl-*o*-xylylenbromid (VII)⁸⁾, aus der sich seine Konstitution eindeutig ergibt, erfolgt glatter als die des methyl-ärmeren Iso-thiophthalans (*o*-Xylylensulfids) aus *o*-Xylylenbromid⁹⁾: wenn man nach Zugabe von Kaliummonosulfid die erste heftige Reaktion sich abspielen läßt, dann noch kurz auf dem Wasserbade erwärmt und Wasserdampf hindurchtreibt, so verflüchtigt sich mit fast 70% Ausbeute ein halogen-freies Sulfid, das sich im Siedepunkt und in den Eigenschaften seiner Derivate in jeder Beziehung mit dem Keto-iso-thiochroman-Reduktionsprodukt identisch erweist.

Seine glatte Bildung aus dem methylierten Xylylenbromid veranlaßte uns, auch die Einwirkung von Alkalidisulfid auf das Bromid zu untersuchen; es zeigte sich, daß auch die Verbindung von nebenstehender Formel gefaßt werden kann, wenn man K₂S₂ verwendet, nur ist die Ausbeute schon viel geringer und erreicht knapp 10%. Das neue cyclische Disulfid ist mit Wasserdampf flüchtig, siedet unter 13 mm bei 145–150° als etwas gefärbtes Öl und erstarrt, wenn rein, leicht zu schönen, dicken Prismen vom Schmp. 40°.



0.1406 g Sbst.: 0.3018 g CO₂, 0.0706 g H₂O.

C₉H₁₀S₂. Ber. C 59.34, H 5.49. Gef. C 59.12, H 5.62.

Sein Geruch ist sehr schwach und seine Haltbarkeit gering; es färbt sich bald dunkel.

[α -Methyl-benzyl]-phenyl-sulfid, C₆H₅.CH(CH₃).S.C₆H₅.

Zu diesem Sulfid kann man vom Acetophenon aus auf 2 Wegen gelangen: indem man es in Gegenwart von Thio-phenol mit amalgamiertem Zink und Salzsäure reduziert, oder indem man es über das ω -Bromacetophenon in Phenacyl-phenyl-sulfid, C₆H₅.CO.CH₂.S.C₆H₅, verwandelt und dieses der Reduktion unterwirft. Auf dem ersten Wege ist die Bildung etwas ergiebiger. Wenn man nach 15-stdg. Reduktionsdauer ausäthert und fraktioniert, so erhält man unter 12 mm nach einem bedeutenden, nach Thio-phenol riechenden Vorlauf, um 170° in 20% Ausbeute ein Öl, das bei nochmaligem Fraktionieren unter 15 mm zwischen 167° und 170° destilliert, farblos ist, charakteristischen Sulfid-Geruch zeigt und die erwartete Zusammensetzung besitzt.

0.1130 g Sbst.: 0.3263 g CO₂, 0.0684 g H₂O.

C₁₄H₁₄S. Ber. C 78.51, H 6.54. Gef. C 78.85, H 6.78.

Ein Sulfid vom selben Siedepunkt und der gleichen Zusammensetzung gewinnt man in etwas schlechterer Ausbeute aus Phenacyl-phenyl-sulfid.

⁸⁾ Wegen der Darstellung des Bromids mit Isochinolin als Ausgangsmaterial vergl. J. v. Braun, B. 50, 46 [1917].

⁹⁾ B. 58, 2165 [1925].

Zur Identifizierung wurde je 1 g der Präparate mit 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff, 20 ccm Wasser und 1 g Kaliumpermanganat bis zur Entfärbung turbiniert, die CCl_4 -Schicht stark eingeengt, der gelbe, ölige Rückstand mit wenig Alkohol aufgenommen und mit Gasolin gefällt: in beiden Fällen resultierte das von Posner¹⁰⁾ bereits aus [α -Brom-äthyl]-benzol und benzol-sulfinsäurem Natrium erhaltene [α -Methyl-benzyl]-phenyl-sulfon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, vom Schmp. 114° .

Das isomere, bei 58° schmelzende [β -Phenyl-äthyl]-phenyl-sulfon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, das Posner (l. c.) gewann, indem er an Styrol Thio-phenol anlagerte und das nicht isolierte [β -Phenyl-äthyl]-phenyl-sulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, oxydierte, stellten wir aus reinem Sulfid dar. Dieses bildet sich leicht aus β -Phenyl-äthylbromid und Thio-phenol-Natrium in alkoholischer Lösung, siedet unter 16 mm bei 188° , ist farblos und besitzt nur ganz schwachen Geruch.

0.1209 g Sbst.: 0.3477 g CO_2 , 0.0739 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}$. Ber. C 78.51, H 6.54. Gef. C 78.43, H 6.84.

Das ihm entsprechende Sulfon ergibt mit der Sulfonverbindung vom Schmp. 114° eine Depression auf 50° .

Iso-thiochromen (IX) und Iso-thiochroman (VIII).

Von den zwei vom Keto-isothiochroman zum Iso-thiochromen und weiter zum Iso-thiochroman führenden Wegen, von denen der eine über das 4-Oxy-isothiochroman, der andere über das Keto-isothiochroman-oxim verläuft, ist der erste der kürzere und ergiebiger.

Das Iso-thiochromanol (V) läßt sich aus dem Keton bequem durch gemäßigte Reduktion erhalten. Man arbeitet am besten so, daß man 10 g Keton in 50 ccm $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ löst, 200 ccm H_2O zusetzt und ungeachtet der hierbei wieder partiell erfolgenden Abscheidung des Ketons, die auf 60° erwärmte Flüssigkeit langsam mit 400 g $2\frac{1}{2}$ -proz. Na-Amalgams unter Rühren versetzt. Man läßt das Amalgam bis zur Beendigung der H-Entwicklung einwirken, macht die Flüssigkeit salzsauer, äthert gut aus und fraktioniert den Äther-Auszug. Unter Zurücklassung eines geringen braunen Rückstandes geht das meiste wenig gefärbt unter 12 mm bei 170 – 175° über; beim nochmaligen Überdestillieren unter 0.1 mm verflüchtigt sich die Oxyverbindung als dickes, wasserhelles Öl zwischen 138° und 140° . Ausbeute 6 g.

0.1376 g Sbst.: 0.3267 g CO_2 , 0.0709 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{OS}$. Ber. C 65.06, H 6.02. Gef. C 64.75, H 5.77.

Das 4-Oxy-isothiochroman ist fast geruchlos und nimmt beim Stehen eine gelbe Farbe an. Versetzt man es in Chloroform-Lösung unter Eiskühlung vorsichtig mit 1 Mol. PCl_5 , läßt die sich vorübergehend rosa färbende Flüssigkeit einige Std. kalt stehen, erwärmt dann kurz auf 50° , versetzt mit Eiswasser und fraktioniert den Chloroform-Inhalt nach gutem Trocknen, so geht unter Zurücklassung eines geringen Rückstandes unter 0.4 mm bei 117° konstant das 4-Chlor-isothiochroman (V) als dünnflüssiges, erst farbloses, sich aber bald dunkel färbendes Öl über.

0.1310 g Sbst.: 7.15 ccm $n_{10}^2\text{-A}_3\text{NO}_3$ (Baubigny).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_3$. Ber. Cl 19.24. Gef. Cl 19.35.

¹⁰⁾ B. 38, 646 [1905].

Sowohl das Chlorid als auch die Oxyverbindung liefern, wenn man sie in der üblichen Weise mit amalgamiertem Zink und Salzsäure behandelt und die leichtflüchtigen Produkte mit Wasserdampf abtreibt, reines Iso-thiochroman, das mit Hilfe von Jodmethyl und von Sublimat leicht identifiziert werden konnte, aber die Ausbeute ist gering und übersteigt nicht 25%.

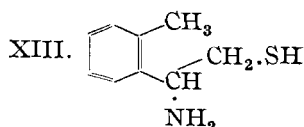
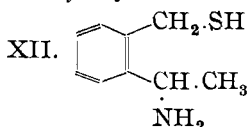
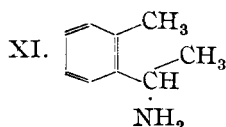
Ergiebiger ist die Bildung von ungesättigtem Iso-thiochromen aus der Oxyverbindung. Sie erfolgt schon in beträchtlichem Umfang, wenn man die letztere für sich kurz auf etwas über 200° erhitzt, vollständiger, wenn man sie mit etwa 1 Mol. KHSO_4 vermischt und im Vakuum überdestilliert. Das hellgelbe Destillat geht beim nochmaligen Fraktionieren fast der ganzen Menge nach farblos unter 13 mm bei 124° über und erweist sich um 2 Atome H ärmer als das Iso-thiochroman.

0.1309 g Stbst.: 0.3499 g CO_2 , 0.0662 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{S}$. Ber. C 72.97, H 5.41. Gef. C 72.90, H 5.66.

Das Iso-thiochromen ist dem gesättigten Iso-thiochroman gegenüber charakterisiert durch seinen nicht sulfid-, sondern naphthalin-artigen Geruch, es schließt sich darin also dem Thionaphthen an; unterscheiden tut es sich aber vom Thionaphthen durch seine geringe Haltbarkeit: schon nach wenigen Tagen verdickt sich das anfangs dünne Öl, wird gelb und ist nach 2 Wochen in eine braune, gummi-artige Masse verwandelt. Durch konz. Salzsäure wird dieser Polymerisationsprozeß gefördert: die Folge davon ist, daß beim Versuch, dem ungesättigten Sulfid mit Hilfe von Zink und Salzsäure 2 Atome H zuzuführen, der größere Teil in ein braunes, zähes Harz verwandelt wird und nur der kleinere Teil in ein leichtflüchtiges gesättigtes Sulfid $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{S}$ übergeht, das wir durch seine Derivate scharf als Iso-thiochroman charakterisieren konnten.

Der vom Keto-isothiochroman-oxim (das bereits Lesser und Mehrländer beschrieben haben) zum Iso-thiochromen führende Weg ist an eine gemäßigte Reduktion des Oxims geknüpft. Reduziert man mit Natrium und Alkohol, so geht der Prozeß viel zu weit, wie man schon am massenhaften Auftreten von Schwefelwasserstoff beim Ansäuern der alkoholisch-alkalischen Flüssigkeit erkennen kann. Wenn man den Alkohol vertreibt, wieder alkalisch macht, ausäthert und den Äther-Inhalt fraktioniert, so erhält man unter 14 mm als Hauptprodukt bei 89–91° eine schwefelfreie Fraktion von der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$ (ber. 80.00 C, 9.63 H; gef. 80.82 C, 9.87 H), die sich durch das bei 173° schmelzende Chlorhydrat und das bei 206° schmelzende Pikrat charakterisieren und als [α -Tolyl-äthyl]-amin (XI) erkennen ließ: denn ihr durch erschöpfende Methylierung gewonnenes quartäres Jodid (Schmp. 176°) lieferte beim Hofmannschen Abbau reines *o*-Methyl-styrol. Als Nebenprodukt erhält man in geringer Menge bei 144–146° eine S-haltige Base, die nach dem Zerreiben mit Äther fest und farblos wird, sich leicht in Alkohol, reichlich in heißem Wasser löst, die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NS}$ besitzt und aller Wahrscheinlichkeit nach die Sulphydrylbase XII oder XIII darstellt.



2.550 mg Stbst.: 6.000 mg CO_2 , 1.715 mg H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NS}$. Ber. C 64.67, H 7.78. Gef. C 64.25, H 7.52.

Das Pikrat der Base ist schön krystallisiert und schmilzt bei 168°, das Chlorhydrat scheidet sich in Äther fest und farblos ab, verschmiert aber bald.

Die Ringöffnung, bzw. die vollständige Herausspaltung von Schwefel läßt sich beim Keto-isothiochroman-oxim vermeiden, wenn man die Reduktion mit Natrium-amalgam durchführt. Als wir beispielsweise 9 g Oxim in 100 ccm Holzgeist und 5 ccm Eisessig lösten, zum Sieden erhitzen und langsam 300 g 2¹/₂-proz. Natrium-amalgam zusetzten, indem wir durch weiteres Zufügen von etwas Eisessig für das Sauerbleiben der Flüssigkeit sorgten, erhielten wir, als wir nach Beendigung der H-Entwicklung mit Wasser und verd. HCl stark verdünnten, die trübe Lösung ausätherten und stark alkalisch machten, ein Öl, das nach dem Ausäthern und gutem Trocknen, ohne Vorlauf und nur einen geringen Rückstand hinterlassend, unter 14 mm bei 153—155° in einer Menge von fast 6 g überging und sich als das gesuchte 4-Amino-isothiochroman (VI) erwies.

0.1284 g Sbst.: 0.3100 g CO₂, 0.0798 g H₂O. — 0.2067 g Sbst.: 0.2873 g BaSO₄.

C₉H₁₁NS. Ber. C 65.46, C 6.67, S 19.39. Gef. C 66.00, C 6.95, S 19.09.

Das Amino-isothiochroman stellt ein schwach gefärbtes, allmählich dunkelrot werdendes, in Wasser ziemlich leicht lösliches Öl dar, dessen Geruch kaum noch eine Sulfid-, sondern nur eine basische Nuance zeigt.

Das Chlorhydrat ist farblos, nicht hygroskopisch und schmilzt bei 229°, das feinkrystalline Pikrat zeigt den Schmp. 219°.

Die erschöpfende Methylierung führt, wenn man mit überschüssigem Jodmethyl arbeitet, zu einem dick-öligem Produkt, das höchstwahrscheinlich durch Angriff des Halogenalkyls auf den Stickstoff und Schwefel entsteht. Verwendet man nur 3 Mol. CH₃J, erwärmt kurze Zeit in Gegenwart von 2 Mol. KOH in wäßrig-methylalkohol. Lösung und fällt mit konz. Lauge, so läßt sich aus der dicköligem Fällung, wenn man sie in Chloroform aufnimmt und vorsichtig unter Kühlung und Reiben mit Äther versetzt, zunächst ein festes Produkt abscheiden, das das reine quartäre Monojodid mit an N gebundenem Jod darstellt. Es ist nicht leicht löslich in Wasser und schmilzt bei 162°. Die Ausbeute beträgt 37% der Theorie.

0.2817 g Sbst.: 0.1970 g AgJ.

C₁₂H₁₈NSJ. Ber. J 37.91. Gef. J 37.80.

Durch Umsetzung mit Silberoxyd und Destillation erhält man ein Öl, das mit verd. HCl in einen darin unlöslichen und einen löslichen Teil zerlegt werden kann. Der unlösliche ließ sich durch Siedepunkt, Geruch und Analyse als Iso-thiochromen charakterisieren. Der lösliche wurde mit Alkali in Freiheit gesetzt und stellte ein gelbliches, unter 13 mm bei 154—155° siedendes Öl von der erwarteten Zusammensetzung des 4-Dimethylamino-isothiochromans (X) dar.

0.1747 g Sbst.: 11.4 ccm N (21°, 759 mm).

C₁₁H₁₅NS. Ber. N 7.27. Gef. N 7.57.

Der Geruch der Base ist gleichfalls amin- und nicht sulfid-artig.

Das Chlorhydrat fällt in ganz trockenem Äther fest aus, zerfließt aber momentan an der Luft. Das Pikrat scheidet sich in Äther erst ölig ab, geht aber nach einigen Stunden in schöne, rotbraune Nadeln vom Schmp. 113° über.

symm. 1-Keto-6.7-Benzo-hexamethylensulfid (II).

Die als Ausgangsmaterial für das Ring-Homologe des Keto-isothiochromans dienende *S*-[β-Phenyl-äthyl]-thioglykolsäure, C₆H₅

$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, läßt sich leicht gewinnen, wenn man [β -Phenyl-äthyl]-mercaptan mit etwa 4 Mol. wäßriger NaOH (30-proz. Lösung) übergießt, eine konz. Lösung von 1 Mol. Chlor-essigsäure in wäßriger Natronlauge zusetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt; beim Abkühlen scheidet sich ein beträchtlicher Teil des Natriumsalzes der schwefelhaltigen Säure als Krystallkuchen ab. Man macht das Ganze sauer, schüttelt mit Äther aus und destilliert, wobei unter 4 mm nach einem geringen Vorlauf bei 185° konstant alles als farbloses, beim Erkalten schnell krystallisierendes Öl übergeht. Durch Ausfällen aus Benzol mit Petroläther erhält man die Verbindung farblos vom Schmp. 61° . Sie löst sich, außer in den meisten organischen Lösungsmitteln, auch gut in heißem Wasser. Die Ausbeute beträgt etwas über 60% der Theorie.

0.2184 g Sbst.: 0.4881 g CO_2 , 0.1171 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 61.22, H 6.12. Gef. C 60.95, H 6.00.

Das Chlorid der Säure entsteht leicht mit Thionylchlorid, erleidet aber beim Destillieren teilweise eine Zersetzung, so daß es nur in kleinen Mengen destilliert werden kann. Sdp.₁₅ $175-176^\circ$.

0.2334 g Sbst.: 10.65 ccm n_{10} -AgNO₃ (Baubigny).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OClS}$. Ber. Cl 16.55. Gef. Cl 16.18.

Behandelt man das Chlorid mit AlCl_3 in Gegenwart von CS_2 unter den beim Keto-isothiochroman geschilderten Bedingungen, so ist die Menge der gebildeten wasserdampf-flüchtigen Produkte weit geringer. Beim Fraktionieren des öligen Destillates erhält man unter 15 mm zunächst eine kleine Fraktion $85-90^\circ$, die sich als β -Phenyl-äthylchlorid erweist, dann bei $181-183^\circ$ eine um ein geringes größere, die das gesuchte cyclische Keton darstellt. Es bildet ein dickes, gelbliches, schwach riechendes, in Alkali kaum lösliches Öl.

0.1656 g Sbst.: 0.2149 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OS}$. Ber. S 17.98. Gef. S 17.83.

Das Oxim und Semicarbazon scheiden sich aus der wäßrig-methylalkohol. Lösung der Komponenten beim Stehen krystallisiert aus. Das erstere schmilzt nach der Reinigung bei $151-152^\circ$.

0.1000 g Sbst.: 6.3 ccm N (24° , 762 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ONS}$. Ber. N 7.25. Gef. N 7.16,

das letztere bei 244° .

0.1126 g Sbst.: 18.0 ccm N (24° , 752 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_3\text{S}$. Ber. N 17.88. Gef. N 18.18.

I-Keto-7.8-Benzo-heptamethylensulfid-3 (III).

Ganz entsprechend dem niederen Homologen und mit der gleichen Ausbeute läßt sich mit Hilfe von [γ -Phenyl-propyl]-mercaptan die *S*-[γ -Phenyl-propyl]-thioglykolsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, gewinnen. Sie ist dickölig, krystallisiert nicht und siedet unter 0.6 mm bei $187-188^\circ$.

0.1267 g Sbst.: 0.2932 g CO_2 , 0.0735 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 62.86, H 6.67. Gef. C 63.11, H 6.49.

Ihr Chlorid (gewonnen mit SOCl_2) ist auch nur in kleinen Mengen unzersetzt destillierbar. Sdp.₁₃ $193-195^\circ$.

0.3184 g Sbst.: 16.48 ccm n_{10} -AgNO₃ (Baubigny).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{OClS}$. Ber. Cl 15.52. Gef. Cl 15.72.

Der Ringschluß mit AlCl_3 lieferte nur eine sehr geringe Menge eines mit Wasserdampf flüchtigen Öls, dessen niedriger ($120-130^\circ$, 16 mm) siedender Teil sich als reines γ -Phenyl-propylchlorid erwies. Der höher ($200-205^\circ$) siedende Teil stellte ein rötlich-gelbes Öl dar, ging bei nochmaligem Fraktionieren unter 0.4 mm konstant bei 160° über und besaß die Zusammensetzung des Keto-Benzo-heptamethylensulfids.

0.2088 g Sbst.: 0.2568 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{OS}$. Ber. S 16.67. Gef. S 16.89.

Während aus 35 g des [β -Phenyl-äthyl]-thioglykolsäure über 3 g des Ringketons gefaßt werden können, sinkt bei der [γ -Phenyl-propyl]-thioglykolsäure die Ausbeute auf 1 g.

Phenacyl-dimethyl-amin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, das bis jetzt nur in Form des BrH -Salzes¹¹⁾ gefaßt worden ist, läßt sich leicht gewinnen, wenn man in Benzol (6-fache Menge) gelöstes ω -Brom-acetophenon unter Kühlung mit benzolischem Dimethylamin (2 Mol.) versetzt, 24 Stdn. bei Raum-Temperatur stehen läßt, die mit einem Krystallbrei erfüllte Flüssigkeit mit verd. Säure ausschüttelt und alkalisch macht. Die in Freiheit gesetzte Base geht, nur einen kleinen Rückstand hinterlassend, unter 18 mm bei $126-128^\circ$ in reiner Form als gelbes Öl über. Erwärmt man hingegen bei der Darstellung das Gemisch der Komponenten, so findet leicht eine weitere Veränderung des Reaktionsproduktes unter Bildung höher und nicht einheitlich siedender, N-ärmerer, basischer Verbindungen statt, die zweifellos unter Angliederung von mehr als einem Phenacylrest an den Stickstoff entstehen.

0.1363 g Sbst.: 10.1 ccm N (18° , 752 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. N 8.59. Gef. N 8.40.

Durch besonders gute Krystallisation zeichnet sich das Pikrat des Dimethylphenacyl-amins aus, das aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 150° herauskommt.

Beim Behandeln der salzsauren Lösung der Base mit amalgamiertem Zink beginnt die Flüssigkeit sehr bald sich zu trüben und scheidet, während in Lösung fast nur Dimethylamin bleibt, ein Öl ab, von dem der größte Teil bei $134-136^\circ$ als Äthyl-benzol übergeht. Ein kleiner Nachlauf enthält Chlor und dürfte aus [α -Chlor-äthyl]-benzol bestehen.

384. Heinz Ohle und Ladislaus v. Vargha: Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Derivate, XIV. Mitteil.: Iso-diaceton-glucose.

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

(Eingegangen am 5. August 1929.)

In der 10. Mitteilung dieser Reihe haben wir eine neue *p*-Toluol-sulfo-diaceton-glucose beschrieben¹⁾, die sich von einer mit der bekannten Diaceton-glucose vom Schmp. $109-110^\circ$ (I) isomeren Verbindung ableiten muß. Wir können nunmehr die Konstitution dieser Substanz, die wir kurz als Iso-diaceton-glucose bezeichnen möchten, in eindeutiger Weise ableiten.

¹¹⁾ vergl. H. Rumpel, C. 1897, I 494.

¹⁾ B. 61, 1208 [1928].