Aus rechtsdrehendem Methyllactat gewonnenes Dimethylamid hat eine spezif. Drehung von —0.6°. Das Benzoat des Racemats schmilzt bei 106°, der aktiven Form bei 130°, wie die früher[38]) auf anderem Wege hergestellten Präparate.

Bei den optischen Versuchen, die in den letzten Jahren in diesem Institut ausgeführt wurden, hat uns der technische Assistent Hr. S. Lohr in erfindungsreicher und stets bereitwilliger Weise unterstützt. Wir sagen ihm für seine ausdauernde und wertvolle Hilfe unseren herzlichen Dank.

---

365. F. Arndt und Nadji Bekir: Eine Darstellungsweise für Thio-säuren, insbesondere Chlor-thioessigsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]
(Eingegangen am 14. August 1930.)

Die übliche Darstellungs-Methode für Thio-säuren — Destillation der Carbonsäure mit Phosphorpentasulfid — führte bei Chlor-essigsäure nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Behandlung des Säurechlorids mit Kaliumhydrosulfid ist zur Gewinnung von Chlor-thioessigsäure nicht anwendbar, weil beide Chloratome reagieren würden, siehe unten. Dagegen erhält man Chlor-thioessigsäure recht glatt aus Chlor-acetylchlorid, wenn man es bei tiefer Temperatur und in Gegenwart einer ganz kleinen Menge von Aluminiumchlorid mit Schwefelwasserstoff behandelt. Diese Methode scheint allgemeiner anwendbar zu sein, z. B., wenn auch in schlechterer Ausbeute, zur Gewinnung von Thio-essigsäure aus Acetylchlorid. In beiden Fällen, namentlich beim Acetylchlorid, ist für tiefe Temperatur zu sorgen, da andernfalls die gebildete Thiosäure mit einer zweiten Molekel Säurechlorid reagiert unter Bildung von Diacylsulfiden. Letztere werden besser durch nachträgliche Wechselwirkung von Thio-säure und Säurechlorid ohne Katalysator dargestellt. Das so erhaltene Dichlor-diacetylsulfid zeigt keine Spur der Giftwirkung des ähnlich gebauten β,β'-Dichlor-diäthylsulfids.

Die Konstitution $CH_2Cl.COSH$ war nach dem ganzen Verhalten des Stoffes sehr wahrscheinlich. Es mußte aber grundsätzlich festgestellt werden, welches der beiden Chloratome von Chlor-acetylchlorid mit freiem Sulfhydryl reagiert, weil nach einer bisher unwidersprochenen Angabe des Schrifttums es bei der Reaktion mit Mercaptanen das Chlor der Gruppe $CH_2.Cl$ sein soll; in Anbetracht der großen Neigung des Sulfhydryls zur Alkylierung war dies nicht ganz von der Hand zu weisen. v. Auwers und Arndt[1]) erhielten durch direktes Erhitzen von Chlor-acetylchlorid mit *p*-Thiokresol einen Stoff vom Schmp. 38°, den sie als Thiokresol-chloracetylester, $CH_3.C_6H_4.S.CO.CH_2.Cl$[2]), beschrieben. Fünf Jahre später erklärte Stollé[3]) den Stoff für das isomere Tolyl-thioglykolsäure-chlorid, $CH_3.C_6H_4.S.CH_2.CO.Cl$. Die ursprüngliche Formel ist aber die richtige; denn aus fertiger *p*-Tolyl-thioglykolsäure wird mit Phosphorpentachlorid das wirkliche Tolyl-thioglykolsäure-chlorid erhalten, welches flüssig ist, den

---

[38]) B. **60**, 2447 [1927].
[1]) K. Auwers u. F. Arndt, B. **42**, 544 [1909].
[2]) also = Chlor-thioessigsäure-*p*-tolylester.
[3]) R. Stollé, B. **47**, 2122 [1914].

typisch stechenden Geruch der Säurechloride zeigt und durch Wasser schnell zu Tolyl-thioglykolsäure verseift wird, während der Stoff vom Schmp. 38° gegen Wasser recht beständig ist und selbst durch heiße Lauge nur schrittweise gelöst wird. Aus solcher Lösung fällt dann allerdings beim Ansäuern Tolyl-thioglykolsäure aus. Dies Ergebnis, das Stollé zu seinem obigen Schluß veranlaßte, ist aber auch nach der ursprünglichen Formel zu erwarten, da die Spaltungsprodukte des Esters, nämlich Thio-kresol und Chlor-essigsäure, in der alkalischen Lösung zu Tolyl-thioglykolsäure zusammentreten. Das Produkt aus Chlor-acetylchlorid und Methylmercaptan ist demnach $CH_2Cl.CO.SCH_3$. Der gleiche Stoff entsteht aber auch aus der als Chlor-thioessigsäure angesprochenen Verbindung mit Diazo-methan, wodurch die Formel $CH_2Cl.COSH$ sichergestellt ist.

Es sollte versucht werden, von Chlor-thioessigsäure aus zum Thioglykolid (I) zu gelangen. Schon Klason[4]) suchte derartige cyclische Anhydride durch Destillation von Thioglykolsäure zu gewinnen und beschreibt einige in geringer Menge erhaltene Produkte von verschiedenen Schmelzpunkten. Chlor-thioessigsäure geht beim Behandeln mit wenig Sodalösung zunächst klar in Lösung, dann aber scheidet sich ein farbloses Öl von penetrantem, widerlichem Geruch aus. Bei einem solchen Versuche in kleinem Maßstab wurde durch Ausäthern ein Stoff von gleichem Geruch und Schmp. 86° erhalten, der mit einem der Klasonschen identisch sein könnte. In größerem Maßstab war der Versuch nicht reproduzierbar und die Ausscheidung zum größten Teil weder destillierbar noch krystallisierbar, oft sogar fest-amorph, zeigte aber stets den penetranten Geruch. Es scheint demnach daß die Selbst-Alkylierung der Chlor-thioessigsäure nur zum kleinsten Teil zu niedermolekularen cyclischen Produkten, größtenteils dagegen zu hochmolekularen Ketten führt.

I. $S<\begin{matrix}CO-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}>S$

Das mit Chlor-thioessigsäure isomere Thioglykolsäure-chlorid entsteht nicht aus Thio-glykolsäure und Thionylchlorid, vielmehr wurde hierbei von Holmberg[5]) Trisulfid-essigsäure $S_3[CH_2.COOH]_2$ erhalten. Auch die Einwirkung von Phosphortrichlorid führte uns nicht zu dem Chlorid, sondern zu einer farblosen, verhältnismäßig niedrig siedenden Flüssigkeit, die nach Analyse und Bildungsweise die Konstitution II besitzt. Der Stoff zeigt eigenartige Zersetzungs-Erscheinungen und wird von Wasser unter Bildung von Thioglykolsäure hydrolysiert.

II. $Cl.P-O-CO$
$\dot{S}-\dot{C}H_2$

Beschreibung der Versuche.

Chlor-thioessigsäure: In 50 g Chlor-acetylchlorid wird 1 g gepulvertes, wasser-freies Aluminiumchlorid gelöst und unter Eiskühlung 8—9 Stdn. trockner Schwefelwasserstoff in langsamem Strome eingeleitet. Dann wird das Gemisch im Vakuum destilliert: Geringer Vorlauf von Chloracetylchlorid; Hauptfraktion Sdp.$_{16}$ 46°, 24 g, nach Übergehen dieser Fraktion plötzliches Steigen des Siedepunktes und Zersetzung. Chlor-thioessigsäure ist eine hellgelbe Flüssigkeit, die in Wasser wenig löslich ist und, frisch destilliert, nicht raucht, aber nach einiger Zeit sich zu zersetzen beginnt.

[4]) P. Klason, B. **39**, 732 [1906]. [5]) B. Holmberg, A. **359**, 96 [1908].

In wenig Lauge oder Sodalösung zuerst klar löslich, dann übelriechende Ausscheidung, die in mehr Sodalösung sich löst.

0.1775 g Sbst.: 0.1427 g CO_2, 0.0480 g H_2O. — 0.1529 g Sbst.: 0.1988 g AgCl. — 0.0643 g Sbst.: 0.1348 g $BaSO_4$.

C_2H_3OClS. Ber. C 21.7, H 2.7, Cl 32.1, S 29.0. Gef. C 21.9, H 3.0, Cl 32.2, S 28.8.

Thio-essigsäure: Aus 100 g Acetylchlorid mit 2 g Aluminiumchlorid wie oben, aber anfangs bei —15°. Ausbeute 38 g = 40%, der ber. Sdp. 93°.

Chlor-thioessigsäure-*S*-methyläther: Aus Chlor-thioessigsäure mit ätherischer Diazo-methan-Lösung oder aus Methylmercaptan und Chlor-acetylchlorid[6]). Farblose Flüssigkeit von charakteristischem, unangenehmem Geruch; Sdp. 160°, $Sdp._{15}$ 58°.

0.1622 g Sbst.: 0.1860 g AgCl, 0.3040 g $BaSO_4$.

C_3H_5OClS. Ber. Cl 28.5, S 25.7. Gef. Cl 28.4, S 25.8.

Dichlor-diacetylsulfid. Äquimolare Mengen von Chlor-thioessigsäure und Chlor-acetylchlorid wurden im gleichen Raume Tetrachlorkohlenstoff am Rückfluß 1—1½ Stdn. gekocht, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Nach starker Abkühlung Ausscheidung tafelförmiger farbloser Krystalle, Schmp. 47°, $Sdp._{11}$ 130°. Ausbeute 65% der Berechnung. Der Stoff zersetzt sich auch im zugeschmolzenen Gefäß nach einigen Tagen, wobei er zuerst violett, dann dunkelbraun und schmierig wird.

0.1735 g Sbst.: 0.2676 g AgCl, 0.2146 g $BaSO_4$.

$C_4H_4O_2Cl_2S$. Ber. Cl 37.9, S 17.1. Gef. Cl 38.2, S 17.0.

p-Thiokresol-chloracetyl-ester[1])[2]): Schmp. 38°, $Sdp._{15}$ 164°. Die von den ersten Darstellern angegebene Reizwirkung auf der Haut wurde jetzt nicht stärker gefunden als bei Thio-kresol und beruht wohl nur auf Thio-phenol-Wirkung. Der Stoff wird von Wasser nur langsam angegriffen, von siedender Lauge ziemlich schnell gelöst; auf Ansäuern Ausfällung von *p*-Tolyl-thioglykolsäure, Schmp. 94°.

p-Tolyl-thioglykolsäure-chlorid: Reine Tolyl-thioglykolsäure (aus Benzol + Petroläther, Schmp. 94°) wurde mit ⅕ Gewicht Phosphorpentachlorid zuerst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung behandelt. Bei 16 mm wurde das Phosphoroxychlorid verjagt und der Rückstand 2-mal schnell rektifiziert. $Sdp._{16}$ 149° unter geringer Zersetzung. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die durch Wasser schon in der Kälte schnell zu Tolyl-thioglykolsäure verseift wird.

0.1290 g Sbst.: 0.0934 g AgCl, 0.1480 g $BaSO_4$.

C_9H_9OClS. Ber. Cl 17.7, S 16.0. Gef. Cl 17.9, S 15.8.

Stoff aus Thio-glykolsäure und Phosphortrichlorid: Zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 5 g Thio-glykolsäure in 30 ccm trocknem Chloroform wurden 7.5 g Phosphortrichlorid zugetropft und das Gemisch 3 Stdn. bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung gekocht. Nach eintägigem Stehen wurde schnell durch einen porösen Tiegel gesaugt und das Filtrat aus einem Paraffinbade von 115° im Vakuum destilliert. Nach Verjagen von Chloroform und Phosphortrichlorid destillierte das Produkt mit $Sdp._{13}$ 93°. Nach Übergehen der Hälfte — oder schon früher, wenn der Kolbeninhalt sich bräunt — wurde die Destillation unterbrochen und das Destillat

---

[6]) vergl. Arndt, Milde, Eckert, B. **56**, 1983—1984 und Fußnote 7 [1923]. Hier wurde statt des Phosgens Chlor-acetylchlorid verwendet, zuletzt mit Wasser durchgeschüttelt und mit Äther aufgenommen.

von der Apparatur getrennt. Farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht und mit Wasser unter Zischen Salzsäure entwickelt. Bei Aufbewahren in zugeschmolzenem Gefäß tritt nach einigen Tagen Zersetzung zu gelatinösen Massen ein. Bei Erwärmen auf ca. 120°, oder auch bei Berührung mit konz. Salpetersäure, erfolgt Explosion unter Bildung sehr voluminöser, schwammig-kohleartiger Massen.

0.1377 g Sbst.: 0.1318 g AgCl. — 0.1591 g Sbst.: 0.2237 g $BaSO_4$. — 0.7954 g Sbst. (mit Wasser hydrolysiert, mit konz. Salpetersäure stark eingeengt, mit NH_3 und Magnesium-Lösung gefällt): 0.5707 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_2H_3O_2ClSP$. Ber. Cl 22.7, S 20.5, P 19.8. Gef. Cl 23.7, S 20.3, P 20.0.

---

366. F. Arndt und Nadji Bekir: Über 1-Thio-γ-pyron und Derivate.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]
(Eingegangen am 14. August 1930.)

Von Apitzsch[1]) wurden 2.6-Dithiole des 1-Thio-pyrons, z, B. III, durch Kondensation von substituierten Acetonen mit Schwefelkohlenstoff und Alkali gewonnen. Als funktionell einfacheres Thio-pyron-Derivat wurde von Arndt und Mitarbeitern[2]) das 2.6-Diphenyl-1-thiopyron durch Dehydrierung von 2.6-Diphenyl-penthianon dargestellt, welches seinerseits aus Dibenzal-aceton und Schwefelwasserstoff erhalten wurde. Dies Diphenyl-thiopyron gab Aufschlüsse über die Funktion des Ring-Schwefels, und damit auch des Ring-Sauerstoffs in den Pyronen und Pyron-Salzen[3]). In der Zwischenzeit ist das einfache Penthianon (II) von Bennet[4]) beschrieben worden, der es durch innere Claisen-Kondensation von Thio-dihydracrylsäure-ester und nachfolgende „Keton-Spaltung" erhielt. Aus diesem Penthianon läßt sich durch Dehydrierung mit Phosphorpentachlorid unter bestimmten Bedingungen in leidlicher Ausbeute das einfache 1-Thio-pyron (I) darstellen.

Das Thio-pyron gleicht dem γ-Pyron weitgehend, schmilzt aber viel höher, krystallisiert besser und ist in organischen Mitteln etwas weniger löslich. In Wasser löst es sich spielend, im Gegensatz zu dem darin wenig löslichen Penthianon, was wieder für die betain-artige Natur des (nicht acidifizierend substituierten) Pyron-Systems spricht. Das Hydrochlorid ist beständig, die basische Funktion also ausgesprochen. Ein schwerlösliches Salz entsteht mit Ferrocyanwasserstoffsäure; hierin gleicht das Thio-pyron nicht dem Pyron, sondern dem Pyridin.

Während Penthianon sehr leicht zum Sulfon oxydiert wird, setzt Thiopyron einer Oxydation am Schwefel großen Widerstand entgegen; durch anhaltende Einwirkung von Perhydrol tritt Spaltung unter Bildung von

---

[1]) H. Apitzsch, B. **41**, 4028 [1908].

[2]) Arndt, Nachtwey, Pusch, B. **58**, 1633 [1925]. Dehydrierung von Flavanon zu Flavon: A. Löwenbein, B. **57**, 1515 [1924].

[3]) a. a. O., S. 1636 und Fußnote 10. Weiteres im vorliegenden Text.

[4]) G. M. Bennet u. Scorah, Journ. chem. Soc. London **1927**, 194. Wenn Bennet nach Erwähnung der Apitzschschen Arbeiten fortfährt: „Simple substituted derivatives of penthian have not hitherto been prepared by smooth ring-closure from open-chain compounds", so hat er die in Fußnote 2 angezogene Arbeit wohl übersehen.