

Offenbar liegt nicht das gewünschte Monohydrazon, sondern ein Ketazin der Formel $C_{10}H_{16}:N.N:C_{10}H_{16}$ vor.

Die Darstellung des gewünschten Monohydrazons wurde nun nach der Methode von Kishner¹¹⁾ versucht, indem eine alkohol. Lösung des Ketons (1 Mol) mit 50-proz. Hydrazinhydrat-Lösung ($1/2$ Mol) 6 Stdn. unter Rückfluß auf dem Ölbad erhitzt wurde; aber auch in diesem Falle wurde ein Produkt erhalten, das nach Schmelzpunkt und Drehung mit dem obigen Bishydrazon identisch war.

Hydrazon des Ketons III: Das gewünschte Monohydrazon konnte jedoch erhalten werden, indem eine Mischung von 20 g Keton mit 40 g 50-proz. Hydrazinhydrat-Lösung 18 Stdn. unter Rückfluß auf dem Ölbad erhitzt wurde. Die obere Schicht des Reaktionsproduktes wurde sorgfältig mit Wasser geschüttelt, in äther. Lösung getrocknet und destilliert. Bei 123° bis $125^{\circ}/7-8$ mm gingen 12 g über; $[\alpha]_D + 2.38^{\circ}$. Diese Fraktion gab ein Benzaldehyd-Derivat, Sdp.₃₋₄ $162-165^{\circ}$; $[\alpha]_D^{25} - 21.6^{\circ}$ (5-proz. Lösung in Alkohol).

$C_{17}H_{22}N_2$. Ber. N 11.02. Gef. N 10.82.

Der Rückstand nach Abdestillieren des Mono-hydrazons gab noch ungefähr 3 g des Bis-hydrazons vom Schmp. $78-79^{\circ}$.

Wir danken Hrn. S. Krishna Moorthy für seine Hilfe bei der Darstellung der Ausgangsmaterialien.

167. O. Hinsberg: Über β -Phenylsulfid (III. Mittel.).

(Aus Freiburg i. Br. eingegangen am 22. März 1937.)

Das β -Diphenylsulfoniumhydroxyd¹⁾ ist bisher nicht in reinem Zustand hergestellt worden. Es gelingt dies, wenn man die Wasserlöslichkeit der Verbindung und ihres Acetats, die bisher übersehen wurde, benutzt. Die nach der neuen Methode hergestellte Verbindung wird nach dem Trocknen über Schwefelsäure als dicke Flüssigkeit erhalten, welche leicht löslich in Wasser ist. Beim Erwärmen auf 90° geht sie unter Wasser-Abgabe in eine feste, glasige, stark hygroskopische Masse über. Beide Präparate verändern sich beim Aufbewahren und sind dann in Wasser nicht mehr klar löslich. Die Zusammensetzung der bei 90° getrockneten Substanz wird wahrscheinlich durch die Formel $(C_6H_5)_2SHOH + H_2O$ ausgedrückt. Sie ist übrigens nicht einheitlich, wie bisher angenommen wurde, sondern, wie im folgenden nachgewiesen wird, ein Gemisch von nahezu gleichen Teilen von α - und β -Sulfoniumhydroxyd.

Das basische Perchlorat des Diphenylsulfoniumhydroxyds²⁾ läßt sich durch Behandeln mit Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Essigsäure in ein sauerstoffreicheres Perchlorat überführen, welches durch Umlösen aus Wasser als farblose, nicht krystallisierte Masse vom Schmp. $76-78^{\circ}$ erhalten wird. Ihre Zusammensetzung ergibt sich beim Behandeln mit alkohol. Kalilauge,

¹¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1198 [1910].

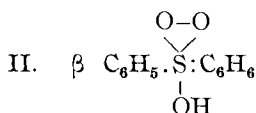
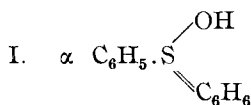
¹⁾ B. **62**, 131 [1929].

²⁾ B. **62**, 130 [1929].

welche gleichzeitig verseifend und wasser-anziehend wirkt. Man erhält als Reaktionsprodukt etwa gleiche Teile von α -Diphenylsulfid und β -Diphenylsulfon.

Die beiden Verbindungen sind nicht in freiem Zustand in dem Ausgangsmaterial vorhanden, denn dieses ist unlöslich in Petroläther, während jene darin löslich sind. Außerdem würde sich nicht gebundenes α -Phenylsulfid bei dem Oxydationsvorgang in α -Sulfon umwandeln, dieses läßt sich aber als Bestandteil der Substanz vom Schmp. 76—78° nicht nachweisen.

Beide Verbindungen müssen demnach als basische Perchlorate der Oniumformen I und II vorhanden sein.



Da die Annahme von achtwertigem Schwefel sich verbietet, ist man gezwungen, die Sulfongruppe als Dreiring zu formulieren.

Die Analyse der Verbindung vom Schmp. 76—78° läßt auf die Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2$, HClO_4 , $3 \text{H}_2\text{O}$ schließen.

Die angeführten Versuche erklären nun auf einfache Weise die Beobachtung, daß bei der Darstellung von β -Phenylsulfid, auch bei der Verwendung von sorgfältig gereinigtem basischen Perchlorat, als zweites Produkt α -Sulfid in etwa der gleichen Menge erhalten wird³⁾. Der Gesamtvorgang verläuft offenbar wie folgt. Bei der Herstellung des Perchlorats durch Erwärmen von α -Phenylsulfid mit Überchlorsäure bei Gegenwart von Propionsäure wird nur die Hälfte in β -Perchlorat umgewandelt, während die zweite Hälfte in α -Perchlorat übergeht, wobei sich anscheinend ein Gleichgewicht zwischen beiden Verbindungen herstellt. Die aufgewendete Energie wird zur Umwandlung der benzoiden Sulfidformen in die chinoiden Oniumformen verwendet.

Es zeigt sich dann weiter, daß bei der Oxydation mit Hydroperoxyd nur das basische Perchlorat des β -Sulfids in das Perchlorat des zugehörigen Sulfons übergeht, während α -Perchlorat unverändert bleibt.

Thianthren gibt bekanntlich mit konz. Schwefelsäure eine tiefblau gefärbte Lösung; eine ähnliche Färbung erhält man, wenn die Verbindung in 70-proz. Überchlorsäure einträgt. Die nähere Untersuchung hat ergeben, daß dabei ein wenig beständiges Thianthrenperchlorat entsteht; die blauviolette Lösung wird nämlich durch Zusatz von Wasser unter Abscheidung von unverändertem Thianthren entfärbt.

β -Phenylsulfid gibt sowohl beim schwachen Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wie mit starker Überchlorsäure bei Gegenwart von wenig Eisessig ganz ähnlich gefärbte Lösungen⁴⁾. Auch hier wird die blauviolette

³⁾ B. 69, 492 [1936].

⁴⁾ Auch bei der Darstellung des β -Phenylsulfidperchlorats durch Erwärmen von α -Phenylsulfid mit Überchlorsäure und Propionsäure tritt Blaufärbung ein; nur ist sie in diesem Falle weniger rein, da sich anscheinend bei der heftig eintretenden Reaktion störende Nebenprodukte in kleiner Menge bilden.

Perchlorat-Lösung durch Zusatz von Wasser entfärbt; nur wird in diesem Falle nicht das Ausgangsmaterial, sondern das basische Perchlorat, welches nicht mehr gefärbt ist, abgeschieden. Man kann aus diesen Versuchen schließen, daß Thianthren und β -Phenylsulfid insofern in naher Beziehung stehen, als sie beide der β -Reihe angehören.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, danke ich bestens für die Überlassung von Phenylsulfid.

Beschreibung der Versuche.

α - + β -Diphenylsulfoniumhydroxyd.

Die früher für die Darstellung der Verbindung gegebene Vorschrift⁵⁾ ist durch folgende zu ersetzen. 20 g des basischen Perchlorats werden unter Zusatz von 4.5 g Kaliumacetat in 60 ccm Methanol gelöst und 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Man läßt erkalten, filtriert von dem abgeschiedenen Kaliumperchlorat ab und verdunstet die Lösung bis zum Verschwinden des Methanols. Der Rückstand wird sodann mit kaltem Wasser verrieben, wobei ein kleiner Teil ungelöst bleibt. Der mit verd. Natronlauge und Kochsalz versetzten wäßrigen Lösung lassen sich die Oniumbasen durch Ausschütteln mit Chloroform entziehen. Man erhält ein dickes Öl, welches im Exsiccator nicht erstarrt; bei 90° geht es, wie schon erwähnt, in eine glasige, feste Masse über. Beim Zusammenbringen mit Mineralsäuren entstehen die entsprechenden Salze. So bildet sich durch Versetzen der wäßrigen Lösung mit Essigsäure und Kaliumbichromat ein in Wasser völlig unlöslicher, gelb gefärbter Niederschlag. Näher untersucht wurde das in Wasser leicht lösliche, in festem Zustand amorphe Chlorhydrat von der Formel α - + β -[(C₆H₅)₂S]₂,HCl.

0.075 g Sbst. (bei 90° getrocknet): 0.0276 g AgCl.

C₂₄H₂₁ClS₂. Ber. Cl 8.68. Gef. Cl 9.1.

Bei der Verbrennung der Sulfoniumbase wurden infolge ihrer leichten Veränderlichkeit keine für die Formel (C₆H₅)₂SHOH + H₂O scharf stimmenden Zahlen erhalten.

6.8 mg Sbst. (bei 90° getrocknet): 16.845 mg CO₂, 3.077 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₂S. Ber. C 64.85, H 6.30. Gef. C 65.26, H 5.04.

Oxydation des Diphenylsulfoniumperchlorats.

Das Rohprodukt α - + β -[(C₆H₅)₂S]₂HClO₄ wird durch 5-maliges Verrihren und Durchkneten mit warmem Petroläther von kleinen Mengen von α -Phenylsulfid befreit. 10 g der Verbindung werden dann unter Abkühlung mit 5 ccm Eisessig, 25 ccm Essigsäure-anhydrid und 15 ccm Hydroperoxyd (30%) versetzt. Die Mischung wird 4 Stdn. bei Raumtemperatur und dann 6 Stdn. bei Wasserbad-Temperatur gehalten. Man verdünnt hierauf mit Wasser, dampft bis zur Entfernung des größten Teils der Essigsäure auf dem Wasserbade ein, nimmt mit Chloroform auf und löst 2-mal aus Wasser um. Die neue Verbindung bildet eine amorphe, farblose Masse vom Schmp. 76—78°, welche schwer löslich in kaltem, mäßig löslich in heißem Wasser ist.

0.0878 g Sbst. (bei 90° getrocknet): 0.0216 g AgCl (Carius).

C₂₄H₂₇O₆ClS₂. Ber. HClO₄ 17.98. Gef. HClO₄ 17.33.

⁵⁾ B. 62, 131 [1929].

Die Verseifung und Dehydratisierung des neuen Perchlorats geht wie folgt vor sich: 10 g der Verbindung werden, in Methanol gelöst, mit einem starken Überschuß von Ätzkali versetzt. Man bringt dieses durch schwaches Erwärmen in Lösung und erwärmt dann weiter 4 Stdn. unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade. Die Reaktionsflüssigkeit, in welcher sich Krystalle abgeschieden haben, wird nun mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt und mit Petroläther ausgeschüttelt. Die in der wäßrig-alkohol. Flüssigkeit befindliche Substanz wird abfiltriert, bei Raumtemperatur getrocknet und 2-mal mit kaltem Petroläther gewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus wäßr. Methanol erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 81° , welche bei der Mischprobe mit β -Diphenylsulfon keine Depression zeigen und demnach mit dieser Substanz identisch sind. Die vereinigten Petroläther-Auszüge werden auf -5° abgekühlt, wobei sich wenig β -Sulfon abscheidet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein farbloses Öl, welches sich als α -Phenylsulfid erweist, denn es geht bei der Oxydation mit Hydroperoxyd in das α -Sulfon vom Schmp. 128° über. Beide Sulfone werden nach dem Umkrystallisieren in nahezu gleicher Menge erhalten.

168. Hans Ruhkopf: Über einige neue Abkömmlinge des Cyclotetramethylen-pyrazols sowie über deren Molekülverbindungen mit substituierten Barbitursäuren.

[Aus d. wissenschaftl. Laborat. d. Fa. P. Beiersdorf & Co. A.-G., Hamburg.]
(Eingegangen am 22. März 1937.)

A) Aus der Literatur sind Angaben bekannt über Pyrazolone, die den 5-Ring des Pyrazols in Kondensation mit dem 5-Ring des Cyclopentans enthalten¹⁾. Ihnen wird eine bemerkenswerte antipyretische Wirksamkeit zugeschrieben²⁾. Eine Kombination des Cyclohexan-Ringes mit dem Pyrazol-Ring ist gleichfalls schon beschrieben im 1-Phenyl-3.4-cyclotetramethylenpyrazolon-(5)³⁾⁴⁾. Dieser Stoff ist allerdings so schwer löslich, daß es erklärlich ist, wenn über ihn keinerlei Mitteilungen von pharmazeutischem Interesse vorliegen. Ferner werden noch erwähnt das 1-Phenyl-4-methyl-3.4-cyclotetramethylen-pyrazolon-(5)⁵⁾ sowie das 2-Phenyl-6-methyl-4.5.6.7-tetrahydroindazol⁶⁾ und der nicht alkylierte Grundkörper⁷⁾, jedoch sind auch in diesen Fällen keine Angaben über eine arzneiliche Verwendungsmöglichkeit gemacht worden.

Im folgenden wird die Darstellung von Substitutionsprodukten des 1-Phenyl-3.4-cyclotetramethylen-pyrazolons-(5) beschrieben, die abweichend von der Muttersubstanz sehr viel leichter in allen bekannten Lösungsmitteln löslich und in höchstem Maße geeignet sind, als neue Antipyretika Verwendung zu finden.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Verbindungen dient in allen Fällen der Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-äthylester (erhältlich nach den

1) Mannich, Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. **267**, 699 [1929].

2) Dtsch. Reichs-Pat. 453369.

3) Dieckmann, A. **317**, 102 [1901].

4) Dieckmann, B. **55**, 2486 [1922].

5) Dieckmann, A. **317**, 107 [1901].

6) Kötz, Hesse, A. **342**, 322 [1905].

7) Dieckmann, A. **317**, 104 [1901].