

fraktioniert. Nach einem Vorlauf von 6-Methoxy-tetralon-(I) erhält man die Verbindung als gelbes, zähes Öl vom Sdp.₁ 214–216°, das beim Erkalten und Reiben erstarrt; Ausb. 13.5 g (46% d.Th.). Aus Petroläther farblose, perlmutterglänzende Krystalle vom Schmp. 51–52°.

$C_{20}H_{22}O_2$ (294.4) Ber. C 81.59 H 7.53 Gef. C 81.39, 81.55 H 7.51, 7.50.

6-Oxy-1-[β-(3-oxy-phenyl)-äthyl]-3.4-dihydro-naphthalin(XIIa): In einem 100 ccm-Schliffkolben, versehen mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr, werden 5.9 g 6-Methoxy-1-[β-(3-methoxy-phenyl)-äthyl]-3.4-dihydro-naphthalin und 7 g Pyridin-hydrochlorid 5–6 Stdn. im Ölbad auf 200–220° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit der 5fachen Menge Wasser versetzt, das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und die wäbr. Schicht einmal ausgeäthert; die äther. Auszüge werden vereinigt. Aus diesen wird das freie Phenol mit 10-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Durch Einleiten von Kohlendioxyd unter Außenkühlung mit Eis fällt das Phenol als halb feste Masse wieder aus. Man nimmt in Äther auf, trocknet über Natriumsulfat und kocht den Äther-Rückstand mit Benzol i. Ggw. von Tierkohle 1 Stde. unter Rückfluß. Nach dem Filtrieren krystallisiert aus der Lösung nach längerem Stehen das 6-Oxy-1-[β-(3-oxy-phenyl)-äthyl]-3.4-dihydro-naphthalin aus. Man krystallisiert entweder aus Benzol oder Methanol um. Schmp. 185–186°; Ausb. 2.2 g (41% d.Th.).

$C_{18}H_{18}O_2$ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 82.02, 81.76, 80.46 H 6.89, 6.91, 7.08.

40. Horst Böhme und Erich Schneider: Notiz über Thioketone; Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von H. Brintzinger und H.-W. Ziegler*).

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn.]
(Eingegangen am 8. Dezember 1948.)

Das von H. Brintzinger und H.-W. Ziegler (B. 81, 380 [1948]) erhaltene Einwirkungsprodukt $C_6H_{10}S_3$ von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff auf Monochloraceton ist identisch mit der auf die gleiche Weise schon von H. Böhme, H. Pfeiffer und E. Schneider (B. 75, 900 [1942]) dargestellten und durch Konstitutionsbeweis als 2.6-Dimethyl-[2.6-endo-sulfido]-dithian-(1.4) erkannten Verbindung.

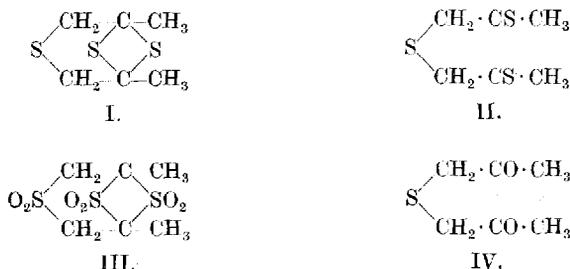
Durch Umsetzung von Monochloraceton in absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff erhielten wir¹⁾ vor einiger Zeit eine Verbindung der Bruttoformel $C_6H_{10}S_3$, die wir als gelbes Öl vom Sdp.₁₄ 116–118° beschrieben, das zu farblosen Krystallen vom Schmp. 50–51° (aus Alkohol) erstarrte. Eine Verbindung der gleichen Zusammensetzung gewannen H. Brintzinger und H.-W. Ziegler*) nun kürzlich gleichfalls durch Einwirkung von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff auf Monochloraceton in Form eines gelben Öles vom Sdp.₂₃ 100–102°.

Es ist wahrscheinlich, daß beide Stoffe identisch sind. Für das von uns dargestellte und durch Umkrystallisieren gereinigte Produkt konnten wir zeigen, daß es die Konstitution eines 2.6-Dimethyl-[2.6-endo-sulfido]-dithians-(1.4) haben dürfte (I) und nicht die des Bis-thioacetyl-sulfids (II), wie Brintzinger und Ziegler für ihr Produkt ohne Durchführung eines Konstitutionsbeweises annahmen. Abgesehen davon, daß wir für Thioketone charakteristische Reaktionen nicht erhalten konnten – es gelang weder ein Oxim, Phenyl-

*) B. 81, 380 [1948].

¹⁾ H. Böhme, H. Pfeiffer u. E. Schneider, B. 75, 900 [1942].

hydrazon oder *p*-Nitro-phenylhydrazon darzustellen, noch waren Umsetzungen mit Diazomethan, Organomagnesium-Verbindungen, Natriumamalgam in Alkohol oder Natrium in siedendem Äther zu beobachten –, gelang uns durch Oxydation mit Kaliumpermanganat die Darstellung eines Trisulfons $C_6H_{10}O_6S_3$,



dessen Konstitution der Formel III entsprechen dürfte. Auch das optische Verhalten spricht für die Formel I, wie wir durch Aufnahme des Absorptionsspektrums zeigen konnten, vor allem durch Vergleich mit dem des zu diesem Zweck erstmals in kristallinem Zustand dargestellten Diacetonyl-sulfids (IV). Die letztgenannte Verbindung zeigt die charakteristische Ketonbande bei $296 \mu\mu$, während die Substanz $C_6H_{10}S_3$ ein Absorptionsmaximum bei $270 \mu\mu$ hat. Diese Tatsache spricht stark gegen die Formulierung II als Thioketon, da nach allen bisherigen Erfahrungen ein Ersatz des Sauerstoffs der Carbonylgruppe durch Schwefel eine beträchtliche Rotverschiebung der Absorption zur Folge hat.

Auf Grund eines Briefwechsels hat sich Herr Brintzinger unserer Auffassung über die Konstitution der fraglichen Verbindung angeschlossen.

41. Hans Behringer und Hans Walther Stein*): Über die Umsetzung von Azlactonen mit Thiosäuren. (Vorläufige Mitteilung).

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität München.]
(Eingegangen am 7. Januar 1949.)

Bei der Einwirkung von Thiosäuren auf Aryliden-azlactone wird in diesen ein O-Atom durch Schwefel ersetzt. Für die in ihren Eigenschaften den Ausgangsverbindungen sehr ähnlichen Reaktionsprodukte wird die Struktur der noch nicht bekannten 4-Aryliden-thiazolone-(5) angenommen.

Einer Anmerkung in einer kürzlich erschienenen Abhandlung über synthetische Versuche in der Penicillin-Reihe¹⁾ entnehmen wir, daß sich auch O. Süss mit der Umsetzung von Azlactonen mit Thioessigsäure beschäftigt, auf welche wir in anderem Zusammenhang unlängst kurz verwiesen haben²⁾. Da die Arbeiten durch den Weggang des einen von uns eine zeitweilige Unterbrechung erfahren haben, sehen wir uns veranlaßt, über die bisherigen Befunde zu berichten.

*) Teil der Dissertat. H. W. Stein, München, Juni 1948.

1) O. Süss, A. **561**, 36 [1948]. 2) H. Behringer, B. **81**, 326 [1948].