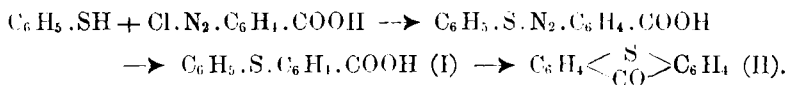


169. Fritz Mayer: Thiosalicylsäure und Thioxanthon.

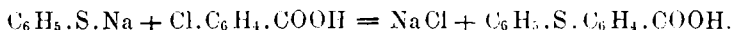
[Aus dem Chemischen Laboratorium des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 17. März 1909.)

Das Thioxanthon (II) ist zuerst von Ziegler¹⁾ dargestellt worden. Seine nähere Untersuchung verdanken wir Graebe und Schultbess²⁾, welche ebenso wie Ziegler das Thiophenol mit *o*-Diazobenzoesäure kuppelten, das Reaktionsprodukt verkochten und aus der entstandenen Phenylthiosalicylsäure (I) mit konzentrierter Schwefelsäure Wasser abspalteten.



Später hat Irma Goldberg³⁾ gezeigt, daß man Alkylthiosalicylsäuren auch auf einem anderen Wege, ausgehend vom Thiophenol, erhalten kann, indem man das Natriumsalz des Thiophenols auf *o*-chlorbenzoesaures Kalium in Gegenwart von Kupferpulver bei etwa 200° wirken läßt:



Da das Thioxanthon als schwefelhaltiger Ringkörper als ein dem Xanthon und Anbrachinon analoges Gebilde ein interessantes Arbeitsfeld bietet, habe ich ein erneutes Studium des Thioxanthons, seiner Ausgangs-, Umwandlungs- und Substitutionsprodukte in Angriff genommen. Diese erste Mitteilung handelt von der Thiosalicylsäure und dem Thioxanthon, die schon weit fortgeschrittene Untersuchung ihrer Derivate bitte ich mir noch einige Zeit vorbehalten zu dürfen.

Bei den bekannten Methoden zur Darstellung des Thioxanthons war stets das Thiophenol eine der beiden ringschließenden Komponenten gewesen. Um letzteres seiner unangenehmen Eigenschaften halber zu umgehen, lag der Gedanke nahe, Schwefel- und Carboxylgruppe an einem und demselben Benzolkern zu verankern. Für diesen Zweck bot sich die Thiosalicylsäure, $(\text{SH})(\overset{(1)}{\text{COOH}})\text{C}_6\text{H}_4$, dar, welche jetzt infolge ihrer Beziehungen zum Thioindigo ein technisches Produkt geworden ist. Für ihre Überführung in Thioxanthon konnte die Xanthon-Synthese⁴⁾ aus Salicylsäure vorbildlich sein. Die Über-

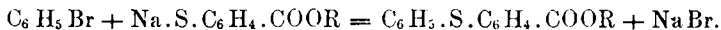
¹⁾ Diese Berichte **23**, 2471 [1890]. ²⁾ Ann. d. Chem. **263**, 1.

³⁾ Diese Berichte **37**, 4526 [1904].

⁴⁾ Perkin und Goldschmidt, Wiener Monatsh. **4**, 123. Seifert, Journ. für prakt. Chem. [2] **31**, 478. Graebe, Ann. d. Chem. **254**, 280. Auch Strohbach, diese Berichte **34**, 4136 [1901].

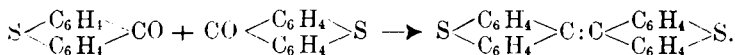
tragung der Synthese auf das Thioxanthon gelang, jedoch wurde infolge der geringeren Beständigkeit der Thio-salicylsäure die Ausbeute erheblich herabgedrückt. Sowohl die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Thiosalicylsäure, wie auch die Destillation des zu diesem Zwecke dargestellten Thiosalols, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OOC})(\text{SH})\text{C}_6\text{H}_4$, ergab Thioxanthon.

Zu einem brauchbaren Verfahren gelangte man erst, als Thio-salicylsäureester (die freie Carboxylgruppe war der Reaktion offenbar hinderlich) mit Brombenzol in Gegenwart von Natriumalkylat und Kupferpulver behandelt wurde:



Die Phenyl-thiosalicylsäure kann dann nach bekannten Methoden in Thioxanthon verwandelt werden.

Zwei Moleküle Thioxanthon vermögen sich, genau wie St. v. Kostanecki und G. Gurgenzan¹⁾ für das Xanthon fanden, unter Verlust zweier Sauerstoffatome zu verketten:



Ich bezeichne diesen Körper als Dithioxanthylen.

Das Thioxanthydrolyl, $\text{S} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{CH}(\text{OH})$, von Werner²⁾ kurz erwähnt, wurde durch Reduktion des Thioxanthons erhalten. Weder es, noch, wie ich mich dann überzeugt habe, das Xanthydrolyl vermag sich nach Analogie des Anthranols durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure in ein benzanthronähnliches Gebilde zu verwandeln.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Thiosalicylsäure.

25 g Thiosalicylsäure wurden mit 25 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden am Rückflußkühler im Ölbade auf 140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde der Destillation unterworfen.

Bis 140° gingen Essigsäureanhydrid und Essigsäure über. Das Thermometer stieg dann auf etwa 210°, wobei eine zu gelben Nadeln erstarrende Fraktion I abdestillierte. Die weitere Destillation war nur unter teilweiser Verkohlung des Kolbeninhaltes möglich. Zwischen 390° und 400° ging die Fraktion II über. Der Rückstand im Kolben war vollkommen verkohlt.

Fraktion I erstarrte sofort. Der Körper zeigte, aus Eisessig umkrystallisiert, den Schmp. 60–61°. Er erwies sich als Phenyldisulfid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

¹⁾ Diese Berichte **28**, 2310 [1895]. ²⁾ Diese Berichte **34**, 3310 [1901].

Fraktion II bestand aus einer gelben, sofort erstarrenden Masse, welche auf Ton abgepreßt wurde. Sie zeigte den Schmp. 173°. Der Schmelzpunkt stieg nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig, zweimaligem Ausziehen mit heißem Ligroin und nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig auf 209°. Eine Mischprobe mit Thioxanthon anderer Herkunft schmolz ebenso, die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluorescierte grün, die Oxydation mit Chromsäure ergab Benzophenonsulfon. Somit kann das entstandene Produkt, welches der Menge nach nur wenige Gramme betrug, als Thioxanthon angesprochen werden.

Die Auszüge mit Ligroin erthielten einen in äußerst geringer Menge entstandenen schwefelhaltigen Körper vom Schmp. 173°, welcher dem Thioxanthon hartnäckig anhaftete.

Er krystallisiert in glänzenden Blättchen und sublimiert leicht. Die vorhandene Menge reichte nur für die Elementaranalyse aus. Die gefundenen Zahlen (C 71.99 %, H 4.38 %) liegen denen des Thioxanthons (C 73.55 %, H 3.77 %) äußerst nahe.

Thiosalicylsäure-phenylester (Thiosalol),
 $\text{SH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

39 g Thiosalicylsäure wurden mit 24 g Phenol bei 135° zusammengeschmolzen, allmählich 14 g Phosphoroxychlorid hinzugefügt und die Temperatur nach Eintritt der Salzsäure-Entwicklung etwas gemäßigt. Nach 15 Minuten war die Umsetzung beendet, das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen, wo es zu einer halbfesten Masse erstarrte. Sie wurde beim Verreiben mit Sodalösung ganz fest und aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde auf Ton gestrichen und mit möglichst wenig Äther gewaschen. Nach dieser Behandlung krystallisierte das Thiosalol aus Methylalkohol in prächtigen lanzenförmigen Krystallen vom Schmp. 91°.

Es ist leicht in Methyl- oder Äthylalkohol und Äther, schwerer in Ligroin löslich. In konzentrierter Schwefelsäure wie auch in Natronlauge löst es sich mit rotbrauner Farbe.

0.1417 g Sbst.: 0.3497 g CO_2 , 0.0562 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 67.87, H 4.34.

Gef. » 67.31, » 4.40.

Darstellung des Thioxanthons aus Thiosalol.

10 g Thiosalol wurden in einem Fraktionierkölbchen im Ölbad eine Stunde zum schwachen Sieden erhitzt. Es destillierte eine gelbfärbte Flüssigkeit (A) über, welche nach Mercaptan, wie auch nach

Phenol roch. Sodann wurde der Rest des Kolbeninhalts mit der freien Flamme unter teilweiser Verkohlung übergetrieben. Dieses Destillat erstarrte sofort, wurde auf Ton abgepreßt, aus Eisessig umkrystallisiert, zweimal mit heißem Ligroin ausgezogen und wiederum aus Eisessig umkrystallisiert. Es erwies sich durch Schmelzpunkt, Fluoreszenz, Krystallform und Mischprobe mit Thioxanthon anderer Herkunft als Thioxanthon. Die Ausbeute war äußerst schlecht. Die gelbgefärbte Flüssigkeit (A) schied beim Schütteln mit Natronlauge Krystalle aus, welche als Phenyldisulfid identifiziert wurden. Das entstandene, in der Natronlauge gelöste Phenol wurde sowohl durch die Eisenchlorid-Reaktion wie auch durch Isolierung nachgewiesen.

Darstellung von Phenyl-thiosalicylsäure bezw. Thioxanthon aus Brombenzol und Thiosalicylsäure-methylester.

4.0 g Brombenzol, 4.5 g Thiosalicylsäuremethylester¹⁾, 0.6 g Natrium, in wenig Methylalkohol gelöst, und etwas Kupferpulver (Naturkupfer C) wurden in wenig Xylollösung im Rohr etwa 4 Stunden auf 160° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Der Rückstand im Destillierkolben wurde mit Natronhydrat bis zur Lösung gekocht. Die filtrierte alkalische Lösung wurde angesäuert; es fiel eine weiße Masse aus, welche filtriert und getrocknet wurde. Eine Probe davon schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 165—166°.

Graebe gibt für die Phenylthiosalicylsäure den gleichen Schmelzpunkt an.

Die Ausbeute betrug etwas über 50%. Die Verwandlung des gewonnenen Produkts in Thioxanthon konnte leicht mit konzentrierter Schwefelsäure unter den von Graebe angegebenen Bedingungen erfolgen.

Thioxanthidrol, $C_{13}H_{10}SO$.

5 g Thioxanthon wurden in einer Lösung von 20 g Kalium in 200 ccm gewöhnlichem Alkohol suspendiert und auf dem Wasserbad erwärmt. In kleinen Portionen wurde Zinkstaub zugegeben; die Flüssigkeit färbte sich vorübergehend rotviolett. Nach dreistündigem Erhitzen war die Farbe in Grün umgeschlagen. Die heiße Flüssigkeit wurde filtriert, in Wasser gegossen und zur Krystallisation beiseite gestellt. Das ausgeschiedene Rohprodukt wurde mit Ligroin ausgezogen. Die Extrakte enthielten das Thioxanthidrol, welches aus Ligroin um-

¹⁾ Gattermann, diese Berichte **32**, 1150 [1899]; Friedländer, Ann. d. Chem. **351**, 401.

krystallisiert werden konnte. Es ist in Alkohol, Benzol, Eisessig und Äther leicht löslich und bildet lange, weiße Nadeln.

Die Lösung des Thioxanthydrols in konzentrierter Schwefelsäure ist hellrot. Es schmilzt bei $97\frac{1}{2}^{\circ}$ konstant, doch wurde bei schnellem Erhitzen der Schmelzpunkt bei $102^{\circ 2)}$ gefunden.

0.1836 g Sbst.: 0.4913 g CO_2 , 0.0794 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{SO}$. Ber. C 72.90, H 4.67.

Gef. » 72.90, » 4.80.

Vergeblicher Versuch der Kondensation des Thioxanthydrols mit Glycerin und Schwefelsäure.

1 Tl. Thioxanthydrol und 15 Tle. Schwefelsäure (62 Bé.) wurden mit einem Teil Glycerin gemischt. Die Mischung färbte sich rot und wurde im Ölbad erhitzt. Bei $160\text{--}170^{\circ}$ trat unter Braunfärbung Reaktion ein. Nach 10 Minuten ließ man erkalten; die Schmelze wurde in Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Flocken filtriert und getrocknet. Der getrocknete Niederschlag wurde sodann mit Benzol ausgezogen und das Benzol verdunstet. Der Rückstand ließ sich aus Eisessig umkrystallisieren und hatte den Schmp. $209\text{--}210^{\circ}$. Durch die Analyse wurde das Produkt als Thioxanthon identifiziert:

0.1968 g Sbst.: 0.5302 g CO_2 , 0.0679 g H_2O . — 0.1267 g Sbst.: 0.3438 g CO_2 , 0.0445 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{SO}$. Ber. C 73.55, H 3.77.

Gef. » 73.48, 74.00, » 3.83. 3.90.

Auch die Mischprobe mit Thioxanthon anderer Herkunft bestätigte den analytischen Befund.

Das sauerstoffhaltige Analogon des Thioxanthydrols, das Xanthydrol, geht bei der Behandlung mit Glycerin und Schwefelsäure ebenfalls in Xanthon über.

Die Identifikation erfolgte durch den Schmelzpunkt und die Mischprobe mit Xanthon anderer Herkunft.

Thioxanthydrol konnte weder mit Benzaldehyd noch mit Isatinchlorid kondensiert werden.

Dithioxanthylen, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{S}_2$.

Thioxanthon wurde heiß in Eisessig gelöst und mit wenig Zinkstaub versetzt. Sodann wurde tropfenweise etwas Salzsäure zugefügt

²⁾ A. Werner gibt diese Berichte **34**, 3310 [1901] den Schmelzpunkt mit 150° an. Einer freundlichen Privatmitteilung desselben entnehme ich, daß diese Angabe auf einem Druckfehler beruht und in 105° abzuändern ist. Die Verbindung ist inzwischen auch in Zürich genauer untersucht worden. Die Darstellung weicht, wie ich aus dem mir freundlichst zur Verfügung gestellten Bericht ersehen habe, von der meinen nur unwesentlich ab. Die Differenz im Schmelzpunkt von 3° läßt sich wohl aus der Erhitzungsart erklären.

und etwa eine Stunde am Rückflußkühler erwärmt. Allmählich schied sich ein hellbraunes Pulver aus. Nach dem Erkalten wurde filtriert, der Rückstand mehrfach mit heißer Salzsäure (1.19) zur Entfernung des Zinks ausgekocht. Das zurückbleibende, schwach gelbgefärbte Krystallpulver ließ sich aus Nitrobenzol umkrystallisieren.

Das Dithioxanthilen bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, welche in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löslich sind. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 346° unter vorherigem Erweichen.

Die Analyse bot große Schwierigkeiten. Der Körper ist sehr schwer verbrennlich und scheint beharrlich etwas Zink zurückzuhalten. Deshalb wurden für Kohlenstoff etwas niedrige Zahlen gefunden.

0.1037 g Sbst.: 0.2979 g CO_2 , 0.0399 g H_2O . — 0.0851 g Sbst.: 0.2456 g CO_2 , 0.0338 g H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{S}_2$. Ber. C 79.59, H 4.08.
Gef. » 78.35, 78.71. » 4.27, 4.41.

170. Henrik Ramsay: Neue Darstellung der Glykocyamine oder Guanidosäuren II.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. März 1909.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ habe ich gezeigt, daß die Guanidosäuren leicht aus den Halogenfettsäuren durch Behandlung mit einer konzentrierten Lösung von Guanidin dargestellt werden können. Es lag nahe, diese Methode auf die optisch-aktiven Halogenfettsäuren auszudehnen. Ich habe solche Versuche mit der *l*- α -Brompropionsäure, sowie mit den *d*- und *l*- α -Bromisocaprönsäuren ausgeführt. Die Bedingungen waren im wesentlichen dieselben, wie bei der Darstellung der inaktiven Substanzen, nur wurde die Temperatur niedriger gehalten, um der Gefahr der Racemisierung zu begegnen. Trotzdem war diese bei der α -Brompropionsäure und ihrem Äthylester so groß, daß das erhaltene Produkt fast gar keine Drehung zeigte. Etwas bessere Resultate erzielte ich bei den beiden α -Bromisocaprönsäuren. Die aus diesen gewonnenen Guanidosäuren zeigten nämlich in salzsaurer Lösung eine spezifische Drehung von $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +4.54^{\circ}$, resp. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -4.08^{\circ}$.

¹⁾ Diese Berichte 41, 4385 [1908].