

1374, 1760, 1912 [1889]. — 23, 197, 213, 215, 291, 876, 885, 1124, 1139, 1561 [1890]. — 21, 1645, 2049, 2055, 2077, 2463, 2469, 2472, 2481, 2641, 2648, 2662 [1891]. — 26, 1205, 1285, 1291, 1833, 3068 [1893]. — 27, 1458, 1478, 1547 [1894]. — A. 257, 1 [1889]; 288, 74 [1895]. — J. pr. [2] 42, 188 [1890].

Zürich, Mai 1913.

243. Ch. Chmielewsky und P. Friedländer: Über *o*-Mercapto-zimtsäure.

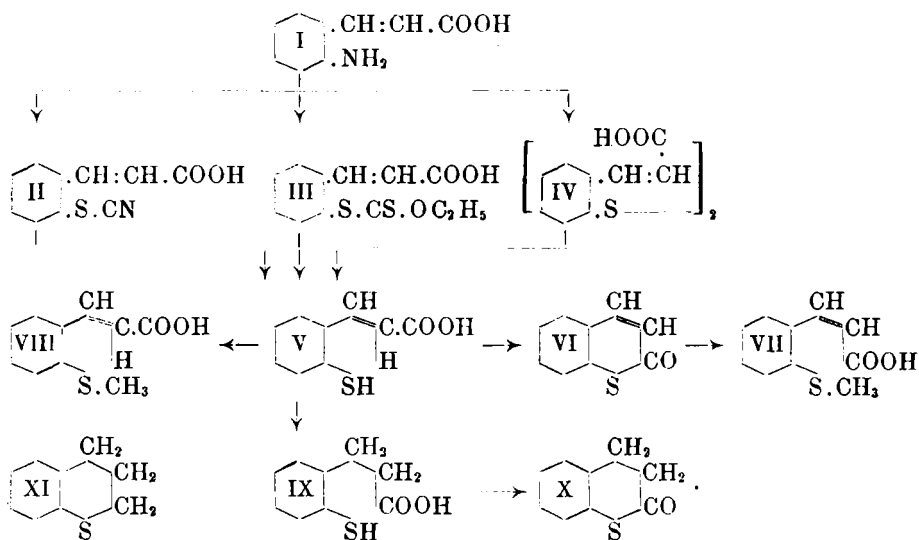
[Mitteilung aus dem organ.-chem. Institut der Techn. Hochschule zu Darmstadt.]
(Eingegangen am 24. Mai 1913.)

Die bisherigen Erfahrungen scheinen den Schluß zu rechtfertigen, daß sich sechsgliedrige ungesättigte Ringsysteme mit doppelter Bindung aus 5 Kohlenstoff-Atomen und 1 Schwefel-Atom, sogenannte Penthiophen-Derivate, schwieriger bilden und unbeständiger sind, als die entsprechenden 5-gliedrigen Thiophen-Verbindungen. Es war deshalb von vornherein nicht sicher, ob sich aus *o*-Mercapto-zimtsäure Wasser würde abspalten lassen unter Bildung eines dem Cumarin entsprechenden Penthiophen-Derivates, und es schien uns von Interesse, die bisher noch nicht beschriebene *o*-Mercapto-zimtsäure (V) daraufhin zu untersuchen.

Wir erhielten dieselbe leicht durch Überführen der *o*-Amino-zimtsäure (I) über die Diazo-Verbindung in Rhodan-zimtsäure (II) und Abspalten der Cyan-Gruppe. Ferner durch Verseifung des aus der Diazo-Verbindung erhältlichen Xanthogenesters (III); endlich durch Reduktion des Disulfids (IV), das sich in glatter Reaktion beim Eingießen der *o*-Diazo-zimtsäure in Na₂S₂-Lösung bildet. Die Untersuchung der Säure ergab, daß sie mindestens ebenso leicht in ihr inneres Anhydrid (VI) übergeht wie die *o*-Cumarsäure, und zwar erfolgt die Wasserabspaltung schon beim Erhitzen auf höhere Temperatur, glatter allerdings beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und nachheriger Destillation. Die entstehende Verbindung zeigt auch im Geruch eine überraschende Ähnlichkeit mit Cumarin; sie ist in kalten Alkalien unlöslich, geht aber beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge allmählich in Lösung, in welcher sich jedoch nicht das Natriumsalz der ursprünglichen Mercaptosäure befindet, sondern eine stereoisomere Modifikation, die sich zweifellos von der ersteren in derselben Weise unterscheidet wie die *o*-Cumarinsäure von der *o*-Cumarsäure (*cis-trans*-Isomerie). Auch hier gelang es nicht, die Thio-

cumarinsäure als solche zu isolieren, denn beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung scheidet sich auch in der Kälte wieder das Anhydrid aus; dagegen konnte durch Einwirkung von Alkali und Dimethylsulfat die [Methyl-mercapto]-zimtsäure (VII) isoliert werden, die sich von der auf demselben Wege erhältlichen *trans*-Verbindung (VIII) durch Schmelzpunkt und Krystallform scharf unterscheidet und sich durch dieselben Reaktionen, welche von der Allozimtsäure zur Zimtsäure führen, in dieselbe umwandeln läßt.

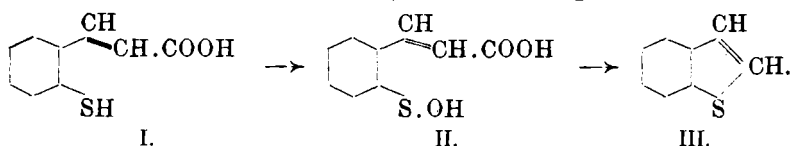
Nach diesem Verhalten der *o*-Mercapto-zimtsäure war ohne weiteres zu erwarten, daß auch ihr Dihydro-Derivat (IX), das sich glatt durch Einwirkung von Natriumamalgam erhalten läßt, leicht in ein inneres Anhydrid (X) überführbar sein würde; um so mehr, als eine analoge gesättigte cyclische Verbindung, das sogenannte Thiochroman (XI), sich nach den Angaben von J. v. Braun¹⁾ leicht aus Chlorpropyl-*o*-thiophenol erhalten läßt.



In dieser Hinsicht unterscheidet sich demnach die *o*-Mercapto-zimtsäure kaum von ihrem Sauerstoffanalogon. Dagegen zeigt sie bei der Oxydation unter bestimmten Bedingungen ein durchaus unerwartetes Verhalten. Während meistens hierbei in normaler Weise das Disulfid gebildet wird, wirkt Ferrichlorid oder Ferrisalze in neutraler Lösung, besonders glatt aber Ferricyankalium bei Gegenwart von Alkali, vollständig anders. Die alkalische Lösung der Säure

¹⁾ B. 43, 3225 [1910].

trübt sich damit schon in der Kälte milchig und die Bildung von Thionaphthen ist schon bei Anwendung von außerordentlich geringen Mengen durch den charakteristischen Geruch zu erkennen. Diese sehr glatt verlaufende Reaktion kann wohl nur so gedeutet werden, daß sich bei der Oxydation der *o*-Mercapto-zimtsäure zunächst eine Sulfoxyl-Verbindung (II) bildet, die spontan unter Wasser- und Kohlensäure-Verlust sich zu dem beständigen Thionaphthen (III) zusammenschließt, das hierbei in großer Reinheit gewonnen wird:



Neuere Beobachtungen haben es ja in nicht wenigen Fällen wahrscheinlich gemacht, daß derartige Sulfoxyl-Verbindungen, als die ersten Oxydationsprodukte, auch bei anderen Mercaptanen intermediär entstehen.

o-Rhodan-zimtsäure.

16 g *o*-Amino-zimtsäure, die in bekannter Weise durch Reduktion von synthetischer *o*-Nitro-zimtsäure (aus *o*-Nitro-benzaldehyd) erhalten wurde, wurden unter Zusatz von Wasser und 7 ccm konzentrierter Schwefelsäure warm gelöst und beim Erkalten das zum Teil auskrystallisierende Sulfat durch Zusatz einer Lösung von 7 g Nitrit in die leicht lösliche und ziemlich beständige Diazoniumverbindung übergeführt. Deren Lösung wurde in eine ca. 50° warme Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol. Kupferrhodanür in überschüssigem Rhodankalium unter Rühren eingetragen. Nach beendeter Stickstoff-Entwicklung saugt man den Niederschlag ab, entzieht ihm die gebildete Rhodansäure durch verdünnte Sodalösung und fällt die Säure aus dem alkalischen Filtrat mit Salzsäure als schwach gelben Niederschlag. Ausbeute 15 g. Zur Reinigung wurde die Verbindung aus heißer Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

0.1528 g Sbst.: 8.8 ccm N (14°, 732 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{SN}$. Ber. N 6.8. Gef. N 6.5.

o-Rhodan-zimtsäure ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwerer in Benzol und Xylol, aus welchem sie in zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 175° krystallisiert, schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Ligroin. Zur Überführung in die

o-Mercapto-zimtsäure

wurde die Rhodanverbindung mit etwas Natronlauge und der doppelten Menge Schwefelnatrium gelöst und die Lösung bis zur Trockne verdampft. Hierbei spaltet sich, wie üblich, die Cyan-Gruppe als Rhodan-natrium ab und aus der Lösung scheiden Säuren die *o*-Mercapto-

zimsäure ab, welche zur Trennung von etwas Schwefel aus kalter verdünnter Sodalösung umgelöst wird. Bequemer erhält man die Säure über ihr Dithio-Derivat, das sich beim Eingießen der *o*-Diazo-zimsäure in eine warme konzentrierte Lösung von überschüssigem Natrium-disulfid bildet. Die Säure wird nach dem Ansäuern durch Umlösen in kalter Sodalösung vom Schwefel befreit und krystallisiert aus Alkohol in feinen, schwach gelblichen Nadelchen vom Schmp. 221°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Dithiozimsäure ziemlich leicht löslich, sehr schwer in heißem Wasser.

0.1275 g Sbst.: 0.1686 g BaSO₄. — 0.1546 g Sbst.: 0.3410 g CO₂ und 0.0675 g H₂O.

C₁₈H₁₄S₂O₄. Ber. C 60.33, H 3.94, S 17.87.

Gef. » 60.15, » 4.89, » 18.17.

Durch Kochen der Dithio-zimsäure mit ca. 10-prozentiger Natronlauge und Zinkstaub läßt sie sich leicht in die Mercapto-Säure überführen, die auf diesem Wege schneller und reiner erhalten wird.

Die Säure ist in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich, schwerer in Benzol und heißem Wasser, aus dem sie in feinen, fast farblosen Nadeln krystallisiert. Ihr Schmelzpunkt liegt nicht ganz scharf bei ca. 165° und variiert je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, da sich die Säure hierbei teils in ihr Anhydrid verwandelt, teils durch Oxydation in die Dithio-Säure bzw. Thio-naphthen übergeht. In der wäßrigen Lösung erzeugt Bleiacetat einen unlöslichen gelblichen Niederschlag:

0.2420 g Sbst.: 0.3195 g BaSO₄. — 0.1466 g Sbst.: 0.3216 g CO₂ und 0.0604 g H₂O.

C₉H₆O₂S. Ber. C 60.0, H 4.48, S 17.8.

Gef. » 59.83, » 4.61, » 18.1.

Der Methylester der *o*-Mercapto-zimsäure (mittels Methylalkohol und Salzsäure dargestellt) bildet kleine Täfelchen vom Schmp. 114°. Wesentlich beständiger als die *o*-Mercapto-zimsäure ist ihr Methyl-Derivat (VIII), das sich leicht durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat erhalten läßt. Die Säure ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, leicht in Alkohol und Eisessig. Aus Benzol und verdünntem Alkohol krystallisiert sie in glänzenden Blättchen, welche bei 176° schmelzen. Die alkalische Lösung gibt mit Ferricyankalium keine Thio-naphthen-Reaktion.

0.2350 g Subst.: 0.2806 g BaSO₄.

C₁₀H₁₀O₂S. Ber. S 16.5. Gef. S 16.4.

Thio-cumarin.

o-Mercapto-zimsäure verliert unter verschiedenen Bedingungen verhältnismäßig leicht Wasser und geht dabei in eine neutrale Verbindung über, welcher zweifellos die Formel VI zukommt.

Geringe Mengen davon bilden sich bereits beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt. Kocht man sie mit Schwefelsäure 1:1, so entweicht die Verbindung mit Wasserdämpfen, doch findet hierbei eine beträchtliche Verharzung statt. Sehr viel glatter erhielten wir sie durch Kochen der *o*-Mercapto-zimtsäure mit Essigsäureanhydrid und Destillation im Vakuum, wobei sie als schwach gelbliches, schnell erstarrendes Öl übergeht.

Zur Reinigung krystallisiert man sie aus Ligroin um und erhält farblose Nadeln, die mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig sind, und bei 80—80.5° schmelzen und einen dem Cumarin außerordentlich ähnlichen Geruch besitzen. Die Verbindung ist in Wasser ziemlich schwer, in gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Soda fast unlöslich. In verdünnter Natronlauge wird sie durch Erwärmen glatt aufgenommen, scheidet sich aber beim Ansäuern als soda-unlöslicher Niederschlag fast unverändert aus. Bei längerem Erwärmen mit Natronlauge tritt anscheinend leichter als beim Cumarin eine Umwandlung der in Lösung befindlichen Thio-cumarinsäure in Mercapto-zimtsäure ein.

Schüttelt man die frisch hergestellte alkalische Lösung mit Dimethylsulfat, so fällt beim Ansäuern eine Säure aus, die einen ca. 40° niedrigeren Schmelzpunkt als die Methylmercapto-zimtsäure besitzt, aber nicht in reinem Zustande dargestellt wurde.

0.2028 g Sbst.: 0.2925 g BaSO₄.

C₉H₈OS. Ber. S 19.78. Gef. S 19.81.

Thio-naphthen.

Versetzt man die alkalische Lösung der Mercapto-zimtsäure mit Ferricyankalium, so trübt sie sich in der Kälte fast momentan, und die Bildung von Thio-naphthen ist schon bei sehr kleinen Mengen durch den charakteristischen Geruch zu erkennen. Seine Isolierung gelingt leicht und in guter Ausbeute durch Destillation mit Wasserdampf, wobei das Thio-naphthen in sehr reinem Zustande als schon im Kühler erstarrendes Öl übergeht. Die Identität wurde durch den Schmp. 32° und die charakteristische Pikrinsäure-Verbindung festgestellt.

o-Mercapto-Hydrozimtsäure.

Durch Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung wird die Mercapto-zimtsäure leicht reduziert. Sie bildet dann, aus Wasser krystallisiert, in dem sie in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, farblose Nadeln, die bei 118° schmelzen und in gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Schwefelsäure 1:1 geht sie in ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges, angenehm aromatisch riechendes Hydro-

cumarin über. Es konnte nicht fest erhalten werden, ist in Soda-lösung unlöslich und wird durch Erwärmen mit Natronlauge zu Mercapto-hydrozimtsäure aufgespalten.

0.1671 g Sbst.: 0.3620 g CO_2 , 0.0875 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 59.3, H 5.53.

Gef. » 59.1, » 5.86.

244. O. Gerngroß:

Über die Benzoylierung von Imidazol-Derivaten.

(Eingegangen am 28. April 1913.)

Es ist bekannt, daß Acylylgruppen nur schwierig in den Imidazolring einzuführen sind¹⁾ und so ist das Imidazol selber und, wie es scheint, nicht ein einziges seiner zahlreichen Homologen bisher acyliert worden.

Bei der im Folgenden mitgeteilten Arbeit benötigte ich das 1-Benzoyl-benzimidazol als Ausgangsmaterial. Bei der Darstellung dieser Verbindung nach dem von E. Bamberger und B. Berlé angegebenen Verfahren²⁾ zeigte es sich nun, daß dieses nur sehr geringe Ausbeuten und kein reines Material³⁾ liefert. Da die Benzoylierung des Benzimidazols mittels Pyridin und Benzoylchlorid, die G. Heller und H. Kühn⁴⁾ anwendeten, bei den Imidazol-Derivaten selber, wie schon diese Forscher feststellten, versagt, suchte ich nach einer allgemeiner Anwendung fähigen Benzoylierungsmethode.

Ich fand sie in einem Verfahren, das z. B. L. Knorr⁵⁾ bei der Benzoylierung des Pyrazols und F. R. Japp und J. Moir⁶⁾ bei der des Amarins verwendet haben. Sie besteht darin, daß man 2 Moleküle des Imidazol-Derivates in ätherischer oder benzolischer Suspension oder Lösung mit einem Molekül Benzoylchlorid schüttelt. Dabei wird die bei der Benzoylierung frei werdende Salzsäure von der überschüssigen Imidazolbase aufgenommen und in ein im Lösungsmittel

¹⁾ v. Richter, Organische Chemie, II. Band, S. 794 [1913]; E. Bamberger, A. 273, 288 [1892]. Naphthimidazol läßt sich sowohl nach Schotten-Baumann als auch nach der Deningerschen Reaktion benzoylieren. O. Fischer, B. 34, 930 [1901]; G. Heller, B. 37, 3112 [1904].

²⁾ A. 273, 360 [1892]. ³⁾ Vergl. diese Arbeit S. 1913.

⁴⁾ B. 37, 3116 [1904]. ⁵⁾ B. 28, 716 [1895]. ⁶⁾ Soc. 77, 636 [1900].