

Auch die bekannten *o*-Kondensationsprodukte<sup>1)</sup> mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid wurden mit den Reduktionsprodukten der Azoäther erhalten, so daß aller Zweifel an der *ortho*-Stellung der Amino- und Hydroxylgruppe in den Azomonoäthern behoben ist.

#### 434. Siegfried Ruhemann: Über die Thioflavone.

(Eingegangen am 13. Oktober 1913.)

Vor kurzem<sup>2)</sup> habe ich über eine allgemeine Methode berichtet, welche gestattet, die Flavone in bequemer Weise und in nahezu theoretischer Ausbeute zu gewinnen. Dieses Verfahren ließ sich auch mit Erfolg zur Synthese des Thioflavons verwenden. Seitdem ist eine Reihe von Homologen und Analogen dieses Körpers dargestellt worden, die im Folgenden beschrieben wird. Die zu ihrer Gewinnung erforderlichen Thiophenole wurden fast ausschließlich nach der von Gattermann ausgearbeiteten Methode<sup>3)</sup> dargestellt, die auf dem mit Hilfe von schwefliger Säure und metallischem Kupfer bewerkstelligten Ersatz des Diazo-Restes durch die Sulfingruppe und der Reduktion der Sulfinsäuren durch Zinkstaub und Schwefelsäure beruht. Wie die Natrium-Verbindung des Thiophenols, so vereinigen sich auch die entsprechenden Metall-Derivate seiner Homologen mit dem Phenylpropionsäureester, und die Additionsprodukte werden durch Säuren in die Arylthio-zimtsäureester übergeführt. In ihrem Verhalten ähneln sie den Aryloxy-zimtsäureestern<sup>4)</sup>; sie lassen sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren. Die Destillationsprodukte sind dickflüssige Öle und verharren in diesem Zustande meistens längere Zeit, ehe sie vollständig zu kristallinischen Massen erstarren, die alsdann

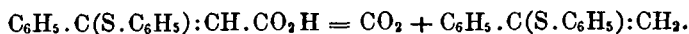
<sup>1)</sup> Vergl. F. Henrich und Schierenberg, J. pr. [2] **70**, 327.

<sup>2)</sup> B. **46**, 2188 [1913]. In Gemeinschaft mit Hrn. S. I. Levy habe ich kürzlich gefunden, daß sich die Flavone aus den Aryloxy-zimtsäuren auch ohne Anwendung von Aluminiumchlorid in recht guter Ausbeute darstellen lassen. Wird nämlich die durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die in Benzol suspendierte  $\beta$ -Phenoxy-zimtsäure entstehende Lösung ihres Säurechlorids unter vermindertem Druck vom Benzol und Phosphoroxychlorid befreit, so hinterbleibt ein grün gefärbtes Öl. Beim Erhitzen im Vakuum spaltet sich Salzsäure ab, und es destilliert bei 240–250° unter ca. 12 mm Druck ein gelbes Öl, das alsbald erstarrt. Eine einmalige Krystallisation aus Petroläther genügt, das Flavon völlig rein zu erhalten.

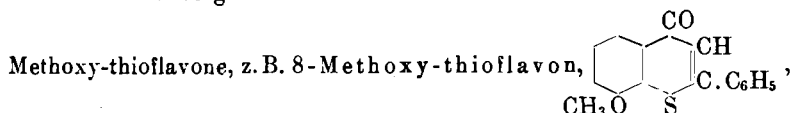
<sup>3)</sup> B. **32**, 1136 [1899].

<sup>4)</sup> Ruhemann und Beddow, Soc. **77**, 986 [1901].

erst bei höheren Temperaturen schmelzen. Die aus diesen Estern durch Hydrolyse erhältlichen  $\beta$ -Arylthio-zimtsäuren, welche durch ihr Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind, spalten beim Erhitzen Kohlensäure ab und liefern die Arylthio-styrole; z. B.:

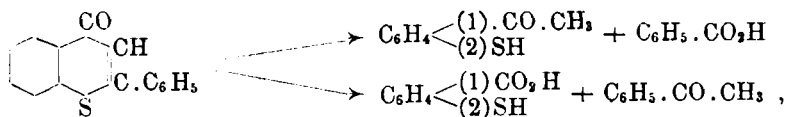


Unter dem Einflusse von Phosphorpentachlorid und darauffolgender Behandlung mit Chloraluminium werden sie fast quantitativ in die Thioflavone umgewandelt. Auf diese Weise lassen sich auch die



gewinnen, das, wie die entsprechende Verbindung der Flavon-Reihe, durch Jodwasserstoffsäure entmethyliert wird und das 8-Oxy-thioflavon liefert.

Die Thioflavone unterscheiden sich von den Flavonen wesentlich darin, daß ihre gelben Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure keine Fluorescenz zeigen. Sie sind ferner Alkalien gegenüber widerstandsfähiger als die Flavone: selbst mehr als 50-proz. Kalilauge greift sie erst nach andauerndem Erhitzen an. Diese Eigenschaft läßt sich für die Entfernung der gelben Färbung verwerten, die den Thioflavonen öfters anhaftet und die durch bloßes Behandeln mit Tierkohle nur recht schwer beseitigt werden kann. Durch kurzes Erhitzen dieser Körper mit starker Kalilauge wird der Farbstoff zerstört, und es genügt alsdann einmaliges Aufkochen ihrer alkoholischen Lösungen mit Tierkohle, um sie farblos zu erhalten. Durch 5–6-stündiges Kochen des Thioflavons mit einer konzentrierten, alkoholischen Lösung von Natrium auf dem Wasserbade tritt Zersetzung ein, die, abgesehen von reichlicher Harzbildung, in ähnlichem Sinne verläuft, wie dies von Feuerstein und Kostanecki<sup>1)</sup> für das Flavon ermittelt wurde. Unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser zerfällt das Thioflavon in zweierlei Richtung:

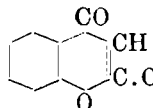


und liefert auf der einen Seite, neben Benzoesäure, *o*-Acetyl-thiophenol, auf der andren Acetophenon und *o*-Thio-salicylsäure.

Wie früher<sup>2)</sup> erwähnt, liegt der Gedanke nahe, das zur Gewinnung der Flavone erprobte Verfahren auch zur Darstellung der Chro-

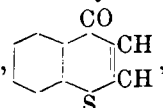
<sup>1)</sup> B. 31, 1760 [1898].    <sup>2)</sup> l. c.

mone aus den Aryloxy-fumarsäuren zu verwenden. Darauf abzielende, von Hrn. S. I. Levy angestellte Versuche waren jedoch bislang erfolglos. Bei der sukzessiven Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid auf die benzolische Suspension der Phenoxy-fumarsäure wurde ein harzartiges Produkt erhalten. Die Ursache dieses Mißerfolges liegt wohl darin, daß das zunächst entstandene Säurechlorid der Chromon-carbonsäure unter dem Einflusse des Aluminiumchlorids durch das vorhandene Benzol eine teilweise Umwand-

lung in das Keton, , erfahren hat. Es soll da-

her versucht werden, das Ziel unter Ersatz des Benzols durch Ligroin als Verdünnungsmittel zu erreichen.

Für die Synthese des dem Thioflavon entsprechenden Thiochromons,

, läßt sich die Methode nicht benutzen, weil der

Phenylthio-fumarsäureester,  $C_2H_5.CO_2.C(S.C_6H_5):CH.CO_2.C_2H_5$ , der sich leicht durch Einwirkung des Thiophenols (in der Form seiner Natrium-Verbindung) auf den Chlor-fumarsäureester darstellen läßt, nicht in die Säure übergeführt werden kann, sondern durch Alkalien, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig zersetzt wird<sup>1)</sup>.

### Experimenteller Teil.

#### $\beta$ -o-Tolylthio-zimtsäureester,

(1)  $(CH_3).C_6H_4$  (2).  $S.C(C_6H_5):CH.CO_2C_2H_5$ .

Dieser für die Darstellung des 8-Methyl-thioflavons erforderliche Ester entsteht aus dem o-Thiokresol unter denselben Bedingungen wie der  $\beta$ -Phenylthio-zimtsäureester, nämlich durch allmählichen Zusatz von Phenyl-propionsäureester (17.4 g), zu einer heißen Lösung von Natrium (2.3 g) in einem Überschuß von o-Thiokresol, das zuvor mit trockenem Toluol verdünnt wird. Die Reaktion vollzieht sich sofort unter Aufschäumen und wird durch kurzes Erhitzen beendet. Nach dem Erkalten wird das Produkt durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Äther in Lösung gebracht, die Äther-Toluol-Schicht alsdann von unangegriffenem Thiokresol durch Behandlung mit Alkali befreit und mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Äthers und darauffolgender Destillation des Toluols im Vakuum

<sup>1)</sup> Ruhemann und Stepleton, Soc. 77, 1182 [1900].

verbleibende Öl siedet bei 230° unter 12 mm Druck. Ausbeute 27—28 g.

Der *o*-Tolylthio-zimtsäureester stellt ein gelbliches, dickflüssiges Öl dar, das nach einigen Wochen krystallinisch erstarrt.

0.1970 g Sbst.: 0.5230 g CO<sub>2</sub>, 0.1100 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 72.48, H 6.04.

Gef. » 72.40, » 6.20.

Durch 1-stündiges Kochen des Esters (20 g) mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis auf dem Wasserbade wird er verseift und liefert die

### *β*-*o*-Tolylthio-zimtsäure.

Auf Zusatz von Schwefelsäure zu der vom Alkohol befreiten und mit Wasser verdünnten Lösung wird sie als bald erstarrendes Öl gefällt. Die Säure ist nur wenig löslich in Petroläther (Sdp. 60—80°), reichlich jedoch in kochendem Alkohol und scheidet sich aus der konzentrierten, alkoholischen Lösung in farblosen Nadeln ab, die bei 148° erweichen und unter Aufschäumen bei 160—161° schmelzen.

0.1950 g Sbst.: 0.5085 g CO<sub>2</sub>, 0.0908 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 71.11, H 5.19.

Gef. » 71.11, » 5.17.

Beim Erhitzen der *o*-Tolylthio-zimtsäure verliert sie Kohlensäure und wird quantitativ in das

*o*-Tolylthio-styrol, (1)CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(2)S.C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):CH<sub>2</sub>,

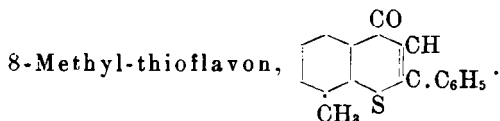
übergeführt. Es ist ein gelbes, bei 183—184° unter 12 mm Druck siedendes Öl, das einen eigentümlichen aromatischen Geruch besitzt.

0.1880 g Sbst.: 0.5490 g CO<sub>2</sub>, 0.1038 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>S. Ber. C 79.65, H 6.19.

Gef. » 79.64, » 6.13.

In seinem Verhalten gleicht es dem Phenylthiostyrol: durch verdünnte Schwefelsäure sowohl als durch Kalilauge wird es beim Kochen unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in Acetophenon und *o*-Thio-kresol gespalten.



Die Kondensation der *o*-Tolylthio-zimtsäure zu diesem Thioflavon läßt sich leicht in derselben Weise bewerkstelligen, wie dies für die Gewinnung des Repräsentanten dieser Gruppe aus der Phenyl-

thio-zimtsäure früher<sup>1)</sup> beschrieben wurde, nämlich durch Zusatz von Phosphorpentachlorid (6.2 g) zu der Suspension der Säure (8 g) in Benzol und durch allmähliches Hinzufügen von gepulvertem Aluminiumchlorid (15 g) zu der entstandenen Lösung. Die Reaktion vollzieht sich unter Wärme- und Salzsäure-Entwicklung; nach dem Erkalten wird die dunkle Flüssigkeit auf Eis gegossen, mit Äther extrahiert, die Äther-Benzol-Schicht mit verdünnter Kalilauge gewaschen und schließlich mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende, gelbgefärbte Produkt wird leicht von Äther, Benzol und heißem Alkohol aufgenommen, es ist mäßig löslich in kochendem Petroläther und krystallisiert aus dieser Lösung in schwach gelblichen Nadeln, die bei 124–125° schmelzen.

0.1915 g Sbst.: 0.5337 g CO<sub>2</sub>, 0.0825 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>OS. Ber. C 76.19, H 4.76.

Gef. » 76.00, » 4.79.

Das 8-Methyl-thioflavon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne wahrnehmbare Fluorescenz.

*β-p*-Tolylthio-zimtsäureester,  
(1)(CH<sub>3</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(4).S.C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):CH.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Das durch Reduktion von *p*-Toluol-sulfochlorid mittels Zinkstaub und Schwefelsäure in guter Ausbeute gewonnene *p*-Thiokresol vereinigt sich mit Phenyl-propionsäureester unter denselben Bedingungen wie sein Isomeres und liefert den *β-p*-Tolylthio-zimtsäureester in fester Form. Er ist reichlich löslich in siedendem Petroläther und krystallisiert aus der mit Tierkohle entfärbten Lösung in gelblichen Prismen, die bei 77–78° schmelzen; bei 240–242° unter ca. 12 mm Druck destilliert der Ester unzersetzt.

0.1978 g Sbst.: 0.5255 g CO<sub>2</sub>, 0.1090 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 72.48, H 6.04.

Gef. » 72.45, » 6.12.

Durch Kochen mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis auf dem Wasserbade wird der Ester verseift.

*β-p*-Tolylthio-zimtsäure.

Sie ist leicht löslich in heißem Alkohol und krystallisiert aus der konzentrierten und mit Wasser bis zu eintretender Trübung versetzten Lösung in farblosen Nadeln, die bei 167° unter Aufschäumen schmelzen, nachdem sie einige Grade vorher zu erweichen begonnen haben.

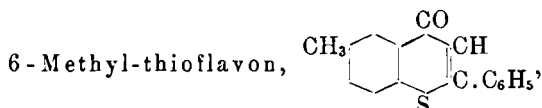
<sup>1)</sup> l. c.

0.1952 g Sbst.: 0.5080 g CO<sub>2</sub>, 0.0915 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 71.11, H 5.19.

Gef. » 70.96, » 5.20.

Durch sukzessive Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid wird die in trockenem Benzol suspendierte Säure in das

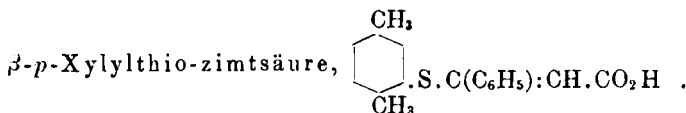


umgewandelt. Die aus dem Reaktionsprodukt in üblicher Weise isolierte Verbindung ist leicht löslich in Äther, kochendem Alkohol oder Benzol, von siedendem Petroläther wird sie recht schwer aufgenommen und krystallisiert daraus in farblosen, bei 153—154° schmelzenden Nadeln.

0.1897 g Sbst.: 0.5295 g CO<sub>2</sub>, 0.0810 g H<sub>2</sub>O. — 0.2542 g Sbst.: 0.2410 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>OS. Ber. C 76.19, H 4.76, S 12.82.

Gef. » 76.12, » 4.74, » 13.02.



Zu ihrer Darstellung wird das nach Gattermanns Methode gewonnene *p*-Thioxylenol — dessen Siedepunkt bei 211—212° (unkorr.) anstatt 207—208°, wie Gattermann angibt, gefunden wurde — in Toluol gelöst und mit Natrium versetzt. Das Metall löst sich beim Erhitzen ziemlich schnell unter Abscheidung der weißen Natrium-Verbindung des Thioxylenols. Zu dem warmen Magma wird alsdann die berechnete Menge Phenyl-propionsäureester allmählich hinzugefügt, der alsbald in Reaktion tritt unter Umschlag der weißen Farbe des Niederschlags in Gelb. Der aus dem erkalteten Produkt isolierte  $\beta$ -*p*-Xylylthio-zimtsäureester destilliert bei 242° unter 12 mm Druck als gelbes, dickflüssiges Öl.

Er wurde nicht analysiert, sondern sofort mittels alkoholischen Kalis hydrolysiert. Die durch Salzsäure ausgefällte Säure ist fast unlöslich in Wasser, von siedendem Alkohol wird sie jedoch leicht aufgenommen und scheidet sich aus der durch Tierkohle entfärbten und mit Wasser bis zur eintretenden Trübung versetzten Lösung in farblosen Prismen ab. Sie schmelzen recht unscharf bei 186—187° unter Entwicklung von Kohlensäure, die bereits weit unterhalb dieser Temperatur beginnt.

0.1900 g Sbst.: 0.5000 g CO<sub>2</sub>, 0.0960 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 71.83, H 5.63.

Gef. » 71.77, » 5.61.

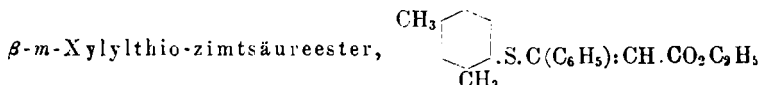


Diese Verbindung wird aus der eben beschriebenen Säure nach dem mehrfach geschilderten Verfahren durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid gewonnen. Sie ist leicht löslich in Benzol und siedendem Alkohol, mäßig in Äther; von kochendem Petroläther wird sie recht schwer aufgenommen und krystallisiert aus der mit Tierkohle behandelten Lösung in farblosen Nadeln, die bei 133—134° schmelzen.

0.1888 g Sbst.: 0.5320 g CO<sub>2</sub>, 0.0890 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.84, » 5.24.



Er wird aus dem *m*-Thioxylanol — dessen Siedepunkt gleichfalls einige Grade höher, nämlich bei 212—214° (unkorr.) gefunden wurde, als Gattermann angibt — durch Einwirkung seiner Natrium-Verbindung auf den Phenyl-propion-säureester gewonnen. Aus dem Kondensationsprodukte in üblicher Weise abgeschieden, erhält man den Ester als braunes Öl, das nach einigen Stunden erstarrt. Er ist leicht löslich in heißem Petroläther und krystallisiert aus der mit Tierkohle entfärbten Lösung in hellgelben Prismen, die bei 91—92° schmelzen; er destilliert unzersetzt bei 242—244° unter ca. 12 mm Druck.

0.1935 g Sbst.: 0.5195 g CO<sub>2</sub>, 0.1115 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 73.08, H 6.41.

Gef. » 73.22, » 6.40.

Durch einstündiges Kochen des Esters mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis und Zusatz von Salzsäure zu der von Alkohol befreiten Lösung erhält man die

#### *β*-*m*-Xylylthio-zimtsäure

in Gestalt eines teigartigen Niederschlags, der nach kurzer Zeit zu einer harten Masse erstarrt. Aus Alkohol, in dem sie mäßig löslich ist, krystallisiert sie in gelben Prismen, die unscharf bei 184° unter Aufschäumen schmelzen.

0.1947 g Sbst.: 0.5120 g CO<sub>2</sub>, 0.0980 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 71.83, H 5.63.

Gef. » 71.74, » 5.59.

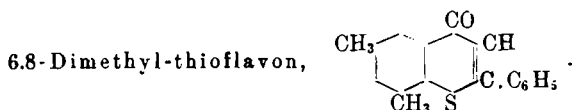
Das aus der Säure beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure entstehende

*m*-Xylylthio-styrol,  $(3.4) (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 (1) \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH}_2$ ,  
ist ein gelbes Öl, das bei 197–198° unter 14 mm Druck siedet und dasselbe Verhalten zeigt wie seine niederen Homologen.

0.1830 g Sbst.: 0.5358 g  $\text{CO}_2$ , 0.1085 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S}$ . Ber. C 80.00, H 6.67.

Gef. » 79.85, » 6.59.



Es entsteht durch sukzessive Behandlung der  $\beta$ -*m*-Xylylthio-zimtsäure in benzolischer Suspension mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid und läßt sich aus dem Reaktionsprodukt in derselben Weise isolieren wie die andren Thioflavone. In Petroläther ist es recht schwer löslich, reichlicher wird es von siedendem Alkohol gelöst und krystallisiert daraus in hellgelben Nadeln, die bei 152–153° schmelzen.

0.1955 g Sbst.: 0.5485 g  $\text{CO}_2$ , 0.0915 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{OS}$ . Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.52, » 5.20.

$\beta$ -[*o*-Methoxy-phenylthio]-zimtsäureester,

(1)  $(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (2) \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ .

*o*-Methoxy-thiophenol vereinigt sich mit Phenyl-propionlsäureester ebenso leicht wie die andren Thiophenole, wenn seine Natrium-Verbindung unter denselben Bedingungen mit dem Ester behandelt wird und liefert ein sehr dickflüssiges Öl, das bei 246–248° unter 12 mm Druck destilliert. Nach mehreren Tagen erstarrt es zu einer festen Masse, die von kochendem Petroläther leicht aufgenommen wird und daraus in farblosen, bei 67–68° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

0.2049 g Sbst.: 0.5170 g  $\text{CO}_2$ , 0.1070 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ . Ber. C 68.79, H 5.73.

Gef. » 68.81, » 5.80.

Die aus dem Ester durch Hydrolyse mittels alkoholischen Kalis entstehende

$\beta$ -[*o*-Methoxy-phenylthio]-zimtsäure

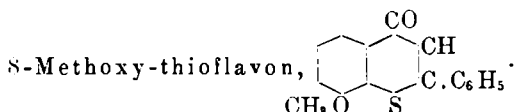
ist sehr wenig löslich in Petroläther, reichlich jedoch in siedendem Alkohol und scheidet sich aus der mit Tierkohle entfärbten Lösung in farblosen Nadeln ab, die bei 148° unter Verlust von Kohlensäure schmelzen.



0.1968 g Sbst.: 0.4898 g CO<sub>2</sub>, 0.0860 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 67.13, H 4.90.

Gef. » 67.19, » 4.80.

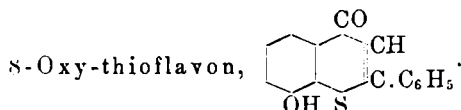


Diese Verbindung wird aus der eben beschriebenen Säure in üblicher Weise erhalten. Sie löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Äther; von kochendem Petroläther (Sdp. 60—80°) wird sie sehr schwer gelöst und krystallisiert daraus in farblosen, bei 129—130° schmelzenden Nadeln.

0.1912 g Sbst.: 0.5010 g CO<sub>2</sub>, 0.0780 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 71.64, H 4.48.

Gef. » 71.46, » 4.53.



Wie das Methoxy-flavon<sup>1)</sup>, so wird auch das Analoge des Thioflavons durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D. 1.7) im Einschlußrohr bei 140° entmethyliert. Die Reaktion ist nach 4-stündiger Dauer des Versuches nahezu beendet. Das Produkt ist nur wenig gefärbt und unterscheidet sich in dieser Beziehung von dem fast schwarzen Körper, welcher unter denselben Bedingungen aus dem o-Methoxy-thioflavon zunächst erhalten wird. Durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge wird es von einer geringen Quantität unangegriffenen Methoxyflavons befreit und das S-Oxy-thioflavon durch Salzsäure aus dem alkalischen Filtrat gefällt. Es ist recht schwer löslich in heißem Alkohol und krystallisiert daraus in gelben Prismen, die bei 292° unter Zersetzung schmelzen.

0.1965 g Sbst.: 0.5105 g CO<sub>2</sub>, 0.0695 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 70.87, H 3.94, S 12.60.

Gef. » 70.85, » 3.93, » 12.68.

Die warme, alkoholische Lösung der Substanz wird durch Eisenchlorid gelbrot gefärbt; von verdünnter Kalilauge wird sie mit tiefgelber Farbe aufgenommen, und auf Zusatz von konzentriertem Alkali zu dieser Lösung wird die Metall-Verbindung des S-Oxy-thioflavons in kleinen orangefarbenen Nadeln gefällt.

<sup>1)</sup> B. 46, 2196 [1913].

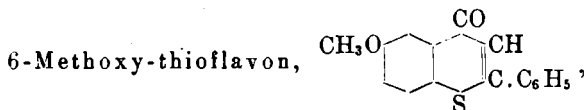
$\beta$ -[*p*-Methoxy-phenylthio]-zimtsäure,  
(4)  $(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (1) \text{S} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Der aus dem Additionsprodukte der Natrium-Verbindung des *p*-Methoxy-thiophenols an den Phenyl-propionlsäureester entstehende [*p*-Methoxy-phenylthio]-zimtsäureester destilliert bei 255—256° unter 14 mm Druck. Er wurde nicht analysiert, sondern alsbald durch Kochen mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade verseift. Beim Ansäuern der von Alkohol befreiten und mit Wasser verdünnten Lösung scheidet sich die  $\beta$ -[*p*-Methoxy-phenylthio]-zimtsäure als gelbes Pulver ab, das in kochendem Alkohol recht schwer löslich ist; beim Erkalten scheidet sich die Säure in farblosen Prismen ab, die bei ca. 214° erweichen und bei 217—218° unter stürmischer Kohlensäure-Entwicklung schmelzen.

0.1842 g Subst.: 0.4532 g  $\text{CO}_2$ , 0.0815 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ . Ber. C 67.13, H 4.90.

Gef. » 67.10, » 4.91.



Zu seiner Gewinnung wird die [*p*-Methoxy-phenylthio]-zimtsäure (2 g), suspendiert in Benzol, zunächst durch Phosphorpentachlorid (1.6 g) in ihr Chlorid übergeführt und alsdann die gelbe Lösung mit Aluminiumchlorid (6 g) behandelt. Das nach dem geschilderten Verfahren isolierte 6-Methoxy-thioflavon ist schwer löslich in Äther, wenig in Petroläther, leicht jedoch in heißem Benzol; von kochendem Alkohol wird es reichlich aufgenommen und krystallisiert daraus in farblosen Nadeln, die bei 155—156° schmelzen.

0.1894 g Subst.: 0.4970 g  $\text{CO}_2$ , 0.0755 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ . Ber. C 71.64, H 4.48.

Gef. » 71.56, » 4.43.

#### Alkalispaltung des Thioflavons.

Wie oben erwähnt, sind die Thioflavone sehr beständig, selbst gegen konzentrierte Kalilauge; sie können einige Zeit damit erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden, eine solche tritt erst ein bei andauerndem Erhitzen mit mehr als 50-prozentigem Alkali. Eingehend wurde in dieser Richtung das Thioflavon untersucht.

Nach 5—6-stündigem Kochen des Thioflavons (2 g) mit einer konzentrierten Lösung von Natrium (4 g) in Alkohol auf dem Wasser-

bade ist es völlig gespalten. Beim Einleiten von Wasserdampf in die alkalische Flüssigkeit geht mit dem Alkohol eine geringe Quantität eines durch den Geruch als Acetophenon erkennbaren Öls über. Die alsdann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung gibt bei der Dampf-Destillation ein aromatisch riechendes Öl, das zweifellos *o*-Acetyl-thiophenol,  $(2)HS.C_6H_4(1).CO.CH_3$ , ist. Es wird bereits durch den Sauerstoff der Luft oxydiert und liefert eine feste Substanz, die aus Alkohol in farblosen, bei 167—168° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Diese ist voraussichtlich der dem *o*-Acetyl-thiophenol entsprechende Di-thiokörper,  $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1)CO.CH_3 \\ (2)S \end{smallmatrix})_2$ . Zu einer Analyse reichte die gebildete Menge des Materials nicht aus. Die beiden letztgenannten Verbindungen sind in einem Patent der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning<sup>1)</sup> beschrieben, jedoch ohne Angabe des Schmelzpunkts für das Bis-*o*-thioacetophenon.

Nach Behandlung der Reaktionsmasse mit Wasserdampf befindet sich im Destillationskolben ein dunkelbraunes Produkt, dem durch Natriumcarbonat ein Gemisch von Benzoesäure, *o*-Thio-salicylsäure und Di-thiosalicylsäure entzogen wird, während eine reichliche Quantität Harz zurückbleibt. Aus dem Säuregemenge, das auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu dem alkalischen Filtrat gefällt wird, läßt sich durch Auskochen mit Wasser die darin unlösliche Di-thiosalicylsäure,  $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1)CO_2H \\ (2)S \end{smallmatrix})_2$ , leicht abscheiden: Nach der Krystallisation aus Alkohol schmolz sie bei 288°. In dem wäßrigen Auszug befinden sich — neben Benzoesäure — Spuren von *o*-Thiosalicylsäure, deren Gegenwart durch die vorübergehende Blaufärbung erkannt wurde, die durch Eisenchlorid hervorgerufen wurde.

Cambridge, Chem. Laboratorium der Universität.

<sup>1)</sup> D. R.-P. 198 509, siehe C. 1908, I, 2118.