

Von anderer Seite⁹⁾ soll die 4,4'-Diäthoxy-benzilsäure bei der Einwirkung von Ätzkali auf 4,4'-Diäthoxy-benzil nach Liebig¹⁰⁾ — also ohne Luft-Abschluß — erhalten worden sein. Sie soll sich mit roter Farbe in Schwefelsäure auflösen. Ihr wird der Schmp. 202° nach vorhergehender Braunsfärbung zugeteilt. Vielleicht hat — Analysenangaben fehlen — *p*-Äthoxy-benzoësäure vorgelegen (Schmp. 195—196° unter Zersetzung), die mit geringen Mengen 4,4'-Diäthoxy-benzilsäure verunreinigt war und sich daher unter Halochromie-Erscheinung in konz. Schwefelsäure auflöste.

3,3'-Dimethoxy-benzilsäure: 3,3'-Dimethoxy-benzilsäure aus 3,3'-Dimethoxy-benzil¹¹⁾, wie 2,2-Dimethoxy-benzilsäure aus 2,2'-Dimethoxy-benzil (s. o.). Reinigung, wie beim *o*-Isomeren. Farblose Nadeln, Schmp. 105°. Schwefelsäure-Reaktion: blaßgrün, beim Erwärmen: tief laubgrün. Löslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Ligroin, schwer löslich in heißem Wasser.

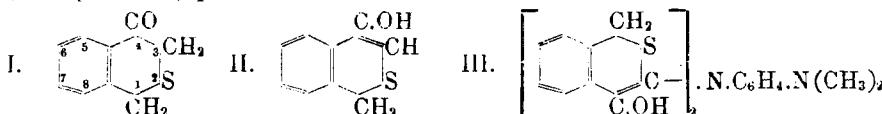
0.1861 g Sbst.: 0.4558 g CO₂, 0.0968 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₅. Ber. C 66.67, H 5.56. Gef. C 66.82, H 5.82.

248. Rudolf Lesser und Alice Mehrländer¹⁾: Über das Homo- β -oxy-thionaphthen (4-Keto-iso-thiochroman).

(Eingegangen am 27. April 1923)

Von schwefel-haltigen Verbindungen, die den Schwefel als einziges Heteroatom in naphthalin-ähnlichen Ringen enthalten, sind bisher nur wenige bekannt geworden, nämlich das von v. Braun und Trümpler entdeckte Thiochroman²⁾ und das Thiocumarin von Chmielewsky und Friedländer³⁾. Gemeinsam ist diesen beiden Körpern, daß sich das S-Atom in der α -Stellung befindet, daß sie also einem Tetrahydro-chinolin entsprechen, in dem die Imidgruppe durch Schwefel ersetzt ist. Verbindungen, in denen das S-Atom in der β -Stellung steht, die vom Tetrahydro-iso-chinolin abgeleitet werden können, sind noch nicht dargestellt worden. Es schien nun von Interesse, die Synthese des Homologen des bekannten β -Oxy-thionaphthens, das aus letzterem durch Einschiebung einer Methylengruppe zwischen das S-Atom und den Benzolkern unter Übergang des 5-Ringes in den 6-Ring hervorgeht, d. h. des Homo- β -oxy-thionaphthens (I bzw. II), zu versuchen. Sie gelang auf zwei Wegen, nämlich durch Ringschluß des Chlorids der schon bekannten *S*-Benzyl-thioglykolsäure, C₆H₅.CH₂.S.CH₂.CO.Cl, mittels Aluminiumchlorids und durch Kondensation der *S*-Benzyl-thioglykol-*o*-carbonsäure mittels Essigsäure-anhydrids, wobei im letzteren Fall die *O*-Acetylverbindung des Homo- β -oxy-thionaphthens entsteht.



Das Homo- β -oxy-thionaphthen verhält sich fast durchgängig anders als das β -Oxy-thionaphthen und reagiert meistens in der Keto-Form, wodurch die Bezeichnung als 4-Keto-iso-thiochroman in Anlehnung an

⁹⁾ B. 44, 2465 [1911]. ¹⁰⁾ B. 41, 1644 [1908].

¹¹⁾ Darstellung: Schönberg und Malchow, B. 55, 3752 [1922].

¹⁾ Infolge des leider frühzeitigen Todes meiner begabten Mitarbeiterin konnte die Untersuchung nicht so weit, wie ursprünglich beabsichtigt war, fortgeführt werden.

²⁾ B. 43, 3220 [1910]. ³⁾ B. 46, 1903 [1913].

Lesser.

die v. Braunsche Nomenklatur vielleicht mehr seinem Charakter entspricht. Es ist unlöslich in wässriger, löslich erst in alkohol. Kalilauge, zeigt keinerlei Neigung, durch Oxydation bzw. Kondensation in ~~indigoide~~ Farbstoffe überzugehen, und reagiert zwar mit Diazoverbindungen, nicht dagegen mit salpetriger Säure. Es bildet leicht mit Hydroxylamin und Phenyl-hydrazin das entsprechende Oxim bzw. Hydrazon und mit Hydrazinhydrat ein Ketazin. *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin wirkt in der Weise ein, daß 1 Mol. desselben sich mit 2 Mol. des Naphthens zur Verbindung III kondensiert. Mit 1 Mol. Brom erhält man ein gut charakterisiertes Monobromid, während das Dibromid so unbeständig ist, daß schon bei dem Versuch, es zu isolieren, totale Zersetzung eintritt.

Untersucht wurde ferner noch die durch Oxydation der Benzyl-thioglykolsäure mittels Wasserstoffsuperoxyds entstehende **Benzylsulfon-essigsäure**, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, bei der der Ringschluß zum entsprechenden Sulfon aber nicht gelang.

Beschreibung der Versuche.

Die als Ausgangsmaterial dienende, schon bekannte⁴⁾ **S-Benzyl-thioglykolsäure** wurde durch Kondensation von Benzylsulphydrat teils mit Chlor-essigsäure, teils in Form ihres Äthylesters (Sdp.₁₃ 156—157°) durch Kondensation mit Chlor-essigester bereitet. Die Säure zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin (Sdp. 80—90°) den Schmp. 62—63° nach Erweichen⁵⁾.

Es wurden noch dargestellt das **Bariumsalz** (perlmutterglänzende, farblose Täfelchen) und das **Cuprisalz** (schwach blaugrüne, zu Büscheln vereinigte Nadeln oder Stäbchen), die beide ziemlich leicht in heißem Wasser löslich sind und daraus mit 2 Mol. Wasser krystallisieren. Das wasserfreie Kupfersalz, das beim Stehen über Phosphorsäure-anhydrid oder Erwärmen in einem organischen Lösungsmittel wie Aceton, Chloroform, Benzol aus dem wasserhaltigen entsteht, bildet dunkelgrüne Täfeln.

0.2547 g Ba-Salz (lufttrocken): 0.017 g H_2O , 0.1107 g $BaSO_4$.
 $(C_9H_9O_2S)_2Ba$ (499) + 2 H_2O . Ber. 2 H_2O 6.73, Ba 27.45.
 Gef. » 6.67, » 27.14.

0.2391 g Cu-Salz verloren 0.0178 g H_2O . — 0.1931 g Cu-Salz verloren 0.0148 g H_2O . — 0.1811 g Cu-Salz (lufttrocken): 0.0316 g CuO .
 $(C_9H_9O_2S)_2Cu$ (425.5) + 2 H_2O . Ber. 2 H_2O 7.8, Cu 13.76.
 Gef. » 7.44, 7.66, » 13.91.

Erwärmen der Säure mit Thionylchlorid und nachherige Destillation des flüssigen Rückstandes im Vakuum liefert das Chlorid $C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot Cl$ als eine wasserhelle, dicke, ölige Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 144—145°. Es hat den bekannten Geruch der Säurechloride und färbt sich beim Stehen allmählich dunkel.

0.2352 g Sbst.: 0.1675 g Ag Cl.
 C_9H_9OClS (200.5). Ber. Cl 17.68. Gef. Cl 17.62.

Homo- β -oxy-thionaphthen (4-Keto-iso-thiochroman) (I bzw. II).

5.4 g **S-Benzyl-thioglykolsäure** werden mit 6.5 g Phosphorpentachlorid vermischt, wobei rasch unter Verflüssigung Reaktion eintritt, und zur Beendigung der Salzsäure-Entwicklung wird schwach erwärmt. Dann wer-

⁴⁾ Gabriel, B. 12, 1641 [1879]; Andreasch, M. 18, 88 [1907].

⁵⁾ Durch Umkristallisieren aus Wasser läßt sich die Säure nur schwierig ganz rein erhalten. Schmp. 58—59° (Gabriel), 60° (Andreasch).

den 50 ccm trocknes Nitro-benzol zugegeben und unter Kühlung — am besten mit Eis-Kochsalz-Mischung — allmählich 6.5 g subl. Aluminiumchlorid eingetragen. Man läßt die dunkelgefärbte Lösung bei möglichst niedriger Temperatur 20 Stdn. stehen, zersetzt mit Eis und destilliert mit Wasserdampf. Zunächst geht das Nitro-benzol über; sobald die im Kühler befindlichen Öltröpfchen krystallinisch erstarren, wechselt man die Vorlage und destilliert weiter, bis nichts mehr übergeht. Der im Destillat befindliche, aus perlmutterglänzenden Blättchen bestehende Niederschlag wird abgesaugt und ist für alle weiteren Versuche genügend rein. Die Verbindung ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Alkohol und Benzin vom Sdp. 50—60°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus letzterem erhält man farblose Blättchen von schwachem, aber charakteristischem Geruch, die nach vorherigem Erweichen bei 60—61° schmelzen und sich allmählich grau färben.

0.1771 g Sbst.: 0.4267 g CO₂, 0.0802 g H₂O. — 0.1628 g Sbst.: 0.2341 g Ba SO₄⁶⁾. — 0.1653 g Sbst.: 0.2370 g Ba SO₄.

C₉H₈OS (164). Ber. C 65.85, H 4.87, S 19.51.

Gef. » 65.73, » 5.06, » 19.75, 19.69.

Aus je 5 g Benzyl-thioglykolsäure wurden 1.6—2.4 g (durchschnittlich 2 g) mit Wasserdampf destilliertes Homo-oxy-thionaphthen erhalten. Die Ausbeute ist um so besser, je niedriger die Temperatur bei der Einwirkung des Aluminiumchlorids und bei dem nachherigen Stehen ist. Die Verbindung ist unlöslich in wäßriger, löslich in alkohol. Kalilauge, reagiert nicht mit salpetriger Säure und wird durch Ferricyankalium in wäßrig-alkohol. Kalilauge weder zu einem indigoiden Farbstoff oxydiert, noch mit Isatin bzw. α-Isatinanilid mittels Piperidins zu einem solchen kondensiert.

Das Oxim entsteht durch mehrstündigtes Kochen molekularer Mengen des Homo-oxy-thionaphthen mit Hydroxylamin-Chlorhydrat und wasserfreiem Natriumacetat in Alkohol unter Rückfluß und wird auf Zusatz von Wasser als schwachgefärbter, krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Durch Umkristallisieren aus benzol-haltigem Bezin (Sdp. 70—80°) erhält man hellgelbe Nadeln vom Schmp. 134—135°.

0.1741 g Sbst.: 0.3874 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 0.2117 g Sbst.: 15 ccm N (16°, 744 mm).

C₉H₉OONS (179). Ber. C 60.33, H 5.02, N 7.82.

Gef. » 60.50, » 5.80, » 8.04.

Das Oxim bildet ein in überschüssiger Natronlauge schwer lösliches Natriumsalz. Die in üblicher Weise dargestellte Benzoylverbindung krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 147—148°.

0.1726 g Sbst.: 0.4283 g CO₂, 0.0761 g H₂O.

C₁₆H₁₃O₂NS (283). Ber. C 67.80, H 4.59. Gef. C 67.70, H 4.89.

Das mit *p*-Nitro-phenylhydrazin in Eisessig-Lösung erhaltene Hydrazon krystallisiert aus 1,2-Dichlor-benzol in roten, bei 214° schmelzenden Nadeln.

0.1819 g Sbst.: 0.3998 g CO₂, 0.0734 g H₂O.

C₁₅H₁₃O₂N₃S (299). Ber. C 60.20, H 4.38. Gef. C 59.96, H 4.51.

Mit Hydrazinhydrat kondensiert sich das Homo-oxy-thionaphthen zu dem entsprechendem Ketazin C₉H₈S:N:N:C₉H₈S.

Zur Darstellung erhitzt man 3.3 g Naphthen und 0.6 g Hydrazinhydrat einige Zeit in Alkohol und fällt das gebildete Ketazin durch verd. Salzsäure als schwach

6) Die in anderen Fällen (Lesser und Gad, B. 56, 969 [1923]) mit bestem Erfolg angewandte Methode der S-Bestimmung nach Pringsheim durch Verbrennen der Substanz mit Natriumsperoxyd im Eisentiegel versagte hier; es wurden alle Verbindungen mit Salpetersäure nach Carius im Bombenrohr aufgeschlossen.

gelblich gefärbten, krystallinischen Niederschlag aus (Ausbeute 3 g). Das Ketazin ist ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol, Toluol. Aus letzterem unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, bildet es eigelbe, feine Nadeln, die nach Erweichen und Dunkelfärbung bei 229° schmelzen.

0.1820 g Sbst.: 0.4457 g CO₂, 0.0831 g H₂O. — 0.1731 g Sbst.: 12.1 ccm N (19°, 744 mm). — 0.1779 g Sbst.: 13.2 ccm N (21°, 759 mm).

C₁₈H₁₆N₂S₂ (324). Ber. C 66.67, H 4.94, N 8.64.

Gef. » 66.81, » 5.10, » 8.52, 8.60.

Die Darstellung des Benzolazo-[homo-β-oxy-thionaphthens] bereitete Schwierigkeiten. Zwar färbt sich die alkalische, wäßrig-alkohol. Lösung des Naphthens auf Zusatz von Diazobenzol-sulfonsäure oder Diazobenzolchlorid sofort intensiv rot, doch ist die in letzterem Fall entstehende Azoverbindung äußerst empfindlich. Folgendes Verfahren führte, wenn auch in schlechter Ausbeute, zum Ziel.

Zu einer Lösung von 0.8 g Naphthen in Alkohol setzt man die aus 0.46 g Anilin⁷⁾ in Alkohol unter Zusatz der berechneten Menge alkohol. Salzsäure mit Äthynitrit bereitete Diazobenzolchlorid-Lösung und dann unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung und Umschütteln alkohol. Kalilauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion. Die tiefrote Lösung (zweckmäßig setzt man eine größere Anzahl Portionen gleichzeitig an, da größere Mengen die Ausbeute verschlechtern, bzw. beim Nichtgelingen einen entsprechenden Substanzverlust bedingen) läßt man 20 Stdn. bei möglichst niedriger Temperatur stehen, gießt dann in Eiswasser und äthert die vereinigten Portionen sogleich aus. Der mit Chlormagnesium und Tierkohle behandelte ätherische Auszug hinterläßt nach dem Verdunsten des Äthers einen teils krystallinischen, teils schmierigen roten Rückstand. Er wird nach völligem Trocknen nochmals in Äther, der jetzt einen Teil der Verunreinigungen zurückläßt, aufgenommen, abermals mit Tierkohle behandelt und so in wesentlich reinerem Zustande gewonnen.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus einem Benzol-Benzin-Gemisch (Sdp. 60—70°), eventuell unter nochmaligem Zusatz von Tierkohle, erhält man schließlich hellrote zu Büscheln vereinigte Nadeln bzw. abgeschrägte Stäbchen vom Schmp. 139°. Die Ausbeute an reiner Verbindung beträgt bestenfalls 10% des angewandten Naphthens.

0.1571 g Sbst.: 0.3875 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.1058 g Sbst.: 0.0904 g BaSO₄.

C₁₅H₁₂ON₂S (268). Ber. C 67.17, H 4.51, S 11.94.

Gef. » 67.27, » 4.80, » 11.76.

Der Azofarbstoff löst sich in konz. und rauchender Schwefelsäure mit carminroter Farbe, aber nicht unzersetzt, da die Lösung bei dem Verdünnen mit Wasser sich gelbbraun färbt.

[*p*-Dimethylamino-phenyl]-bis-[homo-β-oxy-thionaphthyl]-amin (III).

Man löst 1.6 g Naphthen und 0.8 g *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin in wenig Alkohol und setzt unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung die 1 g Kaliumhydroxyd entsprechende Menge alkohol. Kalilauge hinzu, wobei die Flüssigkeit sich tiefrot färbt und bald die Ausscheidung eines orange-roten, krystallinischen Niederschlages beginnt. Nach 20-stdg. Stehen saugt man letzteren ab, wäscht mit wenig Alkohol und Wasser nach und krystallisiert ihn nach dem Trocknen aus Tetrachlorkohlenstoff um. Man erhält so orangefarbene Krystalle von Stäbchenform, die sich beim Erwärmen ziem-

⁷⁾ Praktisch zum Abmessen so kleiner Flüssigkeitsmengen sind Tropfflaschen, für die man die 1/100 Mol. entsprechende Tropfenzahl vorher festgestellt hat.

lich scharf bei 69° rot färben, d. h. Krystall-Tetrachlorkohlenstoff verlieren und bei 175—176° schmelzen. Bei dem Auswaschen des Niederschlages mit Wasser geht ein Teil als Natriumsalz in Lösung, der durch Zusatz von Essigsäure zurückgewonnen werden kann. Die Ausbeute beträgt im ganzen etwa 1 g Rohprodukt.

0.1821 g (bei 90—100° getr.) Sbst.: 0.1195 g CO₂, 0.0916 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: 0.1330 g BaSO₄.

C₂₆H₂₄O₂N₂S₂ (460). Ber. C 67.82, H 5.21, S 13.91.
Gef. » 67.35, » 5.63, » 14.05.

Die Verbindung ist sowohl in verd. Ätzalkalien wie Säuren unverändert löslich. Überschuß von Natronlauge fällt ein in orangefarbenen Nadeln krystallisierendes Natriumsalz. Das Calciumsalz bildet orangefarbene flache Tafeln.

Brom-[homo-β-oxy-thionaphthen].

Die Verbindung wird durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf das in Schwefelkohlenstoff gelöste Naphthen erhalten. Der nach vorsichtigem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wird aus Benzin vom Sdp. 60—70° mit Tierkohle umkristallisiert. Das Bromid bildet farblose, rhombenähnliche Krystalle vom Schmp. 89—90°.

0.1868 g Sbst.: 0.1438 g AgBr, 0.1819 g BaSO₄.

C₉H₇OBrS (243). Ber. Br 32.92, S 13.17. Gef. Br 32.76, S 13.37.

Der Körper, bei dem das Brom wahrscheinlich in die *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe eingetreten ist, zersetzt sich bei längerem Liegen vollständig.

Noch unbeständiger ist das bei weiterer Einwirkung von Brom auf das Bromnaphthen in der Wärme, oder der doppelten Menge Brom auf das Naphthen selbst entstehende Reaktionsprodukt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels (Schwefelkohlenstoff) hinterbleiben zwar farblose Nadeln, die aber dauernd Bromwasserstoff abspalten und nach kurzer Zeit unter Dunkelfärbung vollkommen zersetzt sind.

S-[*o*-Cyan-benzyl]-thioglykolsäure.

Man kocht eine möglichst konz. wäßrige Lösung von 9.5 g Thioglykolsäure und 1.2 g Kaliumhydroxyd mit einer Lösung von 15 g *o*-Cyanbenzylchlorid in etwa 100 ccm Alkohol unter Rückfluß, bis der Geruch nach Cyanbenzylchlorid verschwunden ist, gießt in Wasser, verteilt den größten Teil des Alkohols auf dem Wasserbade, äthert aus und säuert die ausgeätherte und wieder vom Äther befreite wäßrige Lösung mit Salzsäure an. Die ausgefallene Cyanbenzyl-thioglykolsäure wird aus Wasser, in dem sie schwer löslich ist, oder besser aus Benzol mit Tierkohle umkristallisiert und so in ganz schwach gefärbten, gut ausgebildeten Tafeln vom Schmp. 118—119° erhalten (Ausbeute an Rohprodukt 10 g).

0.2005 g Sbst.: 0.4273 g CO₂, 0.0810 g H₂O. — 0.2149 g Sbst.: 0.2416 g BaSO₄.

C₁₀H₉O₂NS (207). Ber. C 57.97, H 4.34, S 15.46.

Gef. » 58.13, » 4.52, » 15.44.

Das Amid der Säure, C₆H₄(CN).CH₂.S.CH₂.CO.NH₂, erhält man, indem man molekulare Mengen der letzteren und Phosphorpentachlorid umsetzt, das gebildete Chlorid in Benzol löst und trocknes Ammoniakgas einleitet. Das Amid ist ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und wird daraus durch mehrmaliges Umkristallisieren in farblosen Nadeln, bisweilen auch kompakteren Krystallen vom Schmp. 112—113° erhalten.

0.1829 g Sbst.: 0.3912 g CO₂, 0.0829 g H₂O. — 0.2129 g Sbst.: 25 ccm N (19°, 766 mm).

C₁₀H₁₀O₂NS (206). Ber. C 58.25, H 4.85, N 13.60.

Gef. » 58.35, » 5.07, » 13.54.

S-Benzyl-thioglykol-o-carbonsäure, $C_6H_4(CO_2H)^1 \cdot (CH_2S \cdot CH_2CO_2H)^2$.

Zur Darstellung der Säure kocht man die *o*-Cyanbenzyl-thioglykolsäure mit ca. 20-proz. wäßriger Natronlauge bis zur Beendigung der Ammoniak-Entwicklung und säuert mit Salzsäure an. Die ausgefallene Säure ist leicht löslich in Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser und krystallisiert aus letzterem in farblosen zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 146—147°. Die Säure reagiert auf Kongopapier.

0.1853 g Sbst.: 0.3590 g CO_2 , 0.0738 g H_2O .

$C_{10}H_{10}O_4S$ (226). Ber. C 53.10, H 4.46. Gef. C 52.84, H 4.46.

O-Acetyl-[homo- β -oxy-thionaphthen].

Man erwärmt ein Gemisch von 6.9 g *S-Benzyl-thioglykol-o-carbonsäure* mit ebenso viel geschmolzenem Kaliumacetat in ca. 50 ccm Essigsäure-anhydrid allmählich im Ölbad. Bei etwa 130° beginnt die Reaktion unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung. Wenn dieselbe beendet ist, zersetzt man das überschüssige Anhydrid mit Alkohol (bei größeren Mengen destilliert man es im Vakuum ab) und gießt in Wasser. Das zunächst ausgeschiedene Öl erstarrt bald zu einer Krystallmasse, die abgesaugt, getrocknet und aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, umkrystallisiert wird. Man erhält schwach gelblich gefärbte, gut ausgebildete Krystalle, die bei 94—95° schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in kalter wäßriger und alkoholischer Kalilauge. Ausbeute an Rohprodukt 5.5 g.

0.1876 g Sbst.: 0.4395 g CO_2 , 0.0841 g H_2O .

$C_{11}H_{10}O_2S$ (206). Ber. C 64.08, H 4.85. Gef. C 63.91, H 5.01.

Durch Kochen mit 10-proz. Natronlauge wird die Acetylverbindung verseift; das Homo-oxy-thionaphthen wird nach der Zersetzung durch Wasserdampf-Destillation in reinem Zustand gewonnen.

Benzylsulfon-essigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Eine Lösung von 4.5 g *S-Benzyl-thioglykolsäure* in 12 ccm Eisessig wird allmählich mit 7 g Perhydrol (von 30%) versetzt, wobei ziemlich starke Erwärmung stattfindet. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur gießt man in Wasser und engt auf dem Wasserbad ein, bis die Essigsäure größtenteils vertrieben ist. Der krystallinische, mit etwas Öl durchtränkte Rückstand wird in verd. Soda-Lösung aufgenommen, wobei das Öl ungelöst bleibt. Man gießt davon ab, wäscht mit Wasser nach und kocht die Soda-Lösung mit Tierkohle. Aus dem nötigenfalls eingengten Filtrat fällt Salzsäure einen farblosen, krystallinischen Niederschlag der Benzylsulfon-essigsäure. Ausbeute 3 g. Zur völligen Reinigung krystallisiert man sie aus Benzol um und erhält sie in flachen, perlmutterglänzenden Tafeln, die nach geringem vorherigem Erweichen bei 137—138° schmelzen.

0.1614 g Sbst.: 0.2972 g CO_2 , 0.0717 g H_2O . — 0.1337 g Sbst.: 0.1447 g $BaSO_4$.

$C_9H_{10}O_4S$ (214). Ber. C 50.47, H 4.67, S 14.97.

Gef. » 50.24, » 4.97, » 14.86.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol und reagiert auf Kongopapier. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte farblos ohne Veränderung; beim Erwärmen wird die Lösung unter Entwicklung von schwefliger Säure tiefgrün; in Wasser gegossen, entsteht eine gelbgrün fluoreszierende Lösung.

Von den über das Ammoniumsalz dargestellten Salzen bildet das Silbersalz farblose, in heißem Wasser leicht lösliche Nadeln (ohne Krystallwasser).

0.2066 g Sbst.: 0.0911 g AgCl. — 0.2017 g Sbst.: 0.0896 g AgCl.
 $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{S}$ Ag (321). Ber. Ag 33.64. Gef. Ag 33.19, 33.45.

Das Cuprisalz, aus Wasser krystallisiert, bildet schwach blau-grün gefärbte Nadeln oder flache Tafeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Beim Trocknen bei 110° oder auch beim Erwärmen z. B. in Xylool geht es in das tiefblau gefärbte wasserfreie Salz über.

0.2100 g Sbst.: 0.0131 g H_2O , 0.0322 g CuO.
 $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{S})_2\text{Cu} \xrightarrow{-2\text{H}_2\text{O}}$ (489.5). Ber. 2 H_2O 6.85, Cu 12.97.
Gef. » 6.24, » 13.06.

Das Amid und Anilid der Säure wurden über das mittels Thionylchlorids dargestellte, aber nicht näher untersuchte Chlorid (farblose, zu Drusen vereinigte Krystalle vom unscharfen Schmp. 95°) mit trocknem Ammoniakgas bzw. Anilin in Benzol-Lösung bereitet. Das Amid bildet, aus Wasser krystallisiert, farblose Blättchen vom Schmp. 177–178°.

0.1880 g Sbst.: 0.3475 g CO_2 , 0.0874 g H_2O . — 0.2048 g Sbst.: 11.8 ccm N (18.5°, 752 mm).
 $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$ (213). Ber. C 50.70, H 5.16, N 6.58.
Gef. » 50.43, » 5.20, » 6.62.

Das Anilid krystallisiert aus Alkohol in schwach gelblich gefärbten, feinen Nadeln vom Schmp. 171°.

0.1902 g Sbst.: 0.4330 g CO_2 , 0.0944 g H_2O .
 $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NS}$ (289). Ber. C 62.29, H 5.19. Gef. C 62.08, H 5.55.

Bei Versuchen, das mittels Phosphorpentachlorids dargestellte Chlorid in Nitro-benzol-Lösung durch Aluminiumchlorid zum entsprechenden Sulfon zu kondensieren, trat stets totale Zersetzung ein.

Bei der Darstellung der Benzylsulfon-essigsäure entstehen in geringer Menge noch zwei Nebenprodukte. Das in Soda unlösliche Öl (siehe oben) erstarrt nach kurzem Stehen und Abkühlen krystallinisch. Es wird nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 50–60°) in derben, zu Drusen verwachsenen farblosen Krystallen vom Schmp. 68–69° (durchschnittliche Werte: C 68.7, H 6.2, S 24.8) erhalten. Das zweite Nebenprodukt findet sich in der Benzol-Mutterlauge von der Krystallisation der Benzylsulfon-essigsäure und wird beim Einengen dieser gewonnen. Aus Benzin (Sdp. 80–90°) krystallisiert, bildet es perlmutterglänzende Blättchen, die nach Erweichen bei 107–108° schmelzen (durchschnittliche Werte: C 63.6, H 5.5, S 20.6). Erst eine genauere Untersuchung kann Aufklärung über die Konstitution der beiden Körper bringen, wobei einstweilen dahingestellt bleiben muß, ob hier einheitliche Verbindungen vorliegen.

Charlottenburg, Techn.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule.

249. Heinrich Wienhaus und Wilhelm Treibs: Ester der Chromsäure, II.: Ester der Chromsäure mit Alkoholen der aliphatischen und aromatischen Reihe.

[Aus d. Allgemein. chem. Laborat. d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 30. April 1923.)

In der 1. Mitteilung zu diesem Thema¹⁾ wurde über Ester tertärer Alkohole der Terpen- und Sesquiterpen-Gruppe berichtet. Es fragte sich, ob nicht einfachere tertäre Alkohole der aliphatischen und aromatischen Reihe oder Vertreter, die beiden Reihen angehören, ebenfalls Chromsäure-ester zu geben imstande sind und wie es mit der Beständigkeit dieser Ester aussieht. Zu Versuchen in dieser Richtung, die bereits 1913/14 ausgeführt²⁾ wurden, verwendeten wir teils bekannte, teils eigens aufgebaute Alkohole.

1) B. 47, 322 [1914].

2) vergl. Dissertat. W. Treibs, Göttingen 1917.