

Die Entstehung des Nitrosamins bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Benzoylchlorid entscheidet nun zugunsten der Formel V. Das Nitrosamin wurde mit Äther abgehoben; es ist eine ölige Flüssigkeit mit einem spezifischen Geruch und gibt beim Erwärmen mit Phenol und Schwefelsäure die charakteristische Liebermannsche Reaktion auf Nitrosamine. Dieses Öl wird beim Stehen im Exsiccator krystallinisch und schmilzt nunmehr unterhalb 40°.

Demnach ist die Benennung »Glykosimin«, welche Lobry de Bruyn für diese Verbindung gibt, nicht mit ihrer Struktur in Einklang, und es wäre entsprechender, sie *i*-Glykosamin zu benennen, um sie von ihrem Isomeren, dem Glykosamin zu unterscheiden.

290. F. Krollpfeiffer und H. Schultze: Über Thiochromanone und Umwandlungsprodukte. (Vorläufige Mitteilung.)

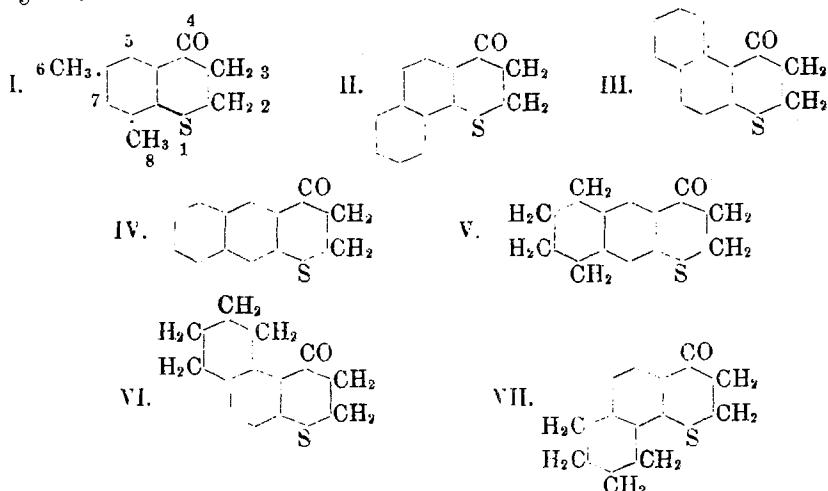
(Eingegangen am 14. Juni 1923.)

Die Veröffentlichung einer Arbeit des einen von uns mit W. Schäfer¹⁾ über Ringschlüsse von γ -Aryl-*n*-buttersäuren zu Derivaten des 1-Keto-tetrahydro-naphthalins hat F. Arndt²⁾ veranlaßt, in Heft 6 dieser »Berichte« einiges von den Ergebnissen seiner Arbeiten über Thioflavanone, Thio-chromanone und -chromonole mitzuteilen. Abgesehen von den Thioflavanonen beschäftigt sich Arndt mit Fragen, deren Bearbeitung auch wir uns seit Herbst vorigen Jahres zur Aufgabe gestellt haben. Obgleich wir ursprünglich unter Übertragung der von Schäfer und dem einen von uns für die Darstellung der Tetralone angewandten Methode auf die Synthese der Thiochromanone unsere Arbeit aus Interesse an den Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe 6-gliedriger, schwefel-haltiger Ringsysteme und ihrer Oxydationsprodukte begonnen hatten, sehen wir nach dem Erscheinen der Arndtschen Veröffentlichung von der Bearbeitung der darin angedeuteten Fragen ab, soweit sie nicht für unsere im Gange befindlichen Untersuchungen zur Aufklärung der Konstitution der von uns dargestellten Thiochromanone in Betracht kommen. Durch private Übereinkunft mit Hrn. Arndt, dem wir auch an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen danken möchten, haben wir gegenseitig unsere Arbeitsgebiete abgegrenzt. Wir werden uns deswegen in Zukunft hauptsächlich mit den aus den Thiochromanonen durch Einwirkung metallorganischer Verbindungen entstehenden Carbinolen und ihren Umwandlungsprodukten, sowie mit der Untersuchung der Reduktion der Thiochromanone befassen. Um auch unsererseits unsere Unabhängigkeit von F. Arndt nach außen hin zu wahren, veröffentlichen wir schon jetzt einiges von unseren bisherigen Resultaten.

¹⁾ B. 56, 620 [1923].

²⁾ B. 56, 1269 [1923].

Während aus den β -Phenoxy-propionsäuren unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure die entsprechenden Chromanone nur in sehr schlechter Ausbeute entstehen, gehen die β -Arylmercapto-propionsäuren schon in der Kälte beim Stehen mit konz. Schwefelsäure in guter Ausbeute in die Thiochromanone über. Versuche, die β -Arylmercapto-propionsäuren aus den nach Steinkopf³⁾) leicht zugänglichen ω -Halogenäthyl-aryl-sulfiden über ihre Nitrite zu gewinnen, führten ebenso wie Versuche, die Carboxylgruppe über die Grignard'schen Verbindungen in diese Sulfide einzuführen, nicht zum Ziel. Im ersten Fall wurde hauptsächlich die Bildung von Diarylättern des α, β -Dimercapto-äthans, im zweiten Fall die Bildung des entsprechenden Arylmercaptans beobachtet⁴⁾). Die β -Arylmercapto-propionsäuren können aber entsprechend der technischen Darstellung der Aryl-thioglykolsäuren leicht aus β -Brom-propionsäure und den aromatischen Mercaptanen gewonnen werden. Außer dem schon von Arndt beschriebenen einfachen Thiochromanon und dem 6-Methyl-thiochromanon haben wir auf diese Weise noch das 6,8-Dimethyl-thiochromanon (I) und das 7,8-Benzo-thiochromanon (II) dargestellt.



Auch β -Arylmercapto-propionsäuren, die beim Ringschluß verschiedene Thiochromanone, je nach der Art des Ringschlusses, liefern können, haben wir untersucht. So entsteht aus der β -[Naphthyl-2-mercapto]-propionsäure beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure lediglich ein Thiochromanon, dem, wie vorauszusehen und von uns später noch zu beweisen versucht werden soll, die Formel eines 5,6-Benzo-thiochromanons (III) zukommt. Für die gleichzeitige Bildung eines 6,7-Benzo-thiochromanons (IV) konnten keine Anhaltspunkte gefunden werden.

³⁾ B. 53, 1012 [1920].

⁴⁾ vergl. hierzu die Beobachtungen von Karvonen, B. 42, 692 [1909], über die Reaktionsfähigkeit des Halogens in ω -Halogen-alkyläthern und von Grignard, C. r. 138, 1048 [1904], bei der Einwirkung von Magnesium auf ω -Brom-phenetol.

Im Gegensatz hierzu scheint die β -[Tetralyl-2-mercaptopropiionsäure nach beiden möglichen Richtungen (V und VI) hin zum Ring zu schließen; denn aus dem entstandenen ölichen Thiochromanon könnten zwei verschiedene, höchstwahrscheinlich dem 6,7-Tetrahydrobenzo-thiochromanon (V) und dem 5,6-Tetrahydrobenzo-thiochromanon (VI) entsprechende Semicarbazone erhalten werden. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen und sollen nochmals unter Verwendung von reinstem Tetralin-2-sulfochlorid für die Darstellung des Tetralyl-mercaptans wiederholt werden, um einen Irrtum durch die Bildung eines 7,8-Tetrahydrobenzo-thiochromanons (VII) aus beigemengten Resten von β -[Tetralyl-1-mercaptopropiionsäure auszuschließen.

Die Konstitutionsbeweise für unsere Thiochromone der Naphthalin- und Tetralin-Reihe beabsichtigten wir durch Aufspaltung der entsprechenden Thiochromone zu Mercaptan-o-carbonsäuren zu führen⁵⁾. Als Vorstudien hierzu haben wir zurzeit die Bromierung des 6-Methyl-thiochromanons, die Darstellung des 6-Methyl-thiochromons und die Spaltung des letzteren begonnen. Auf Wunsch von Hrn. Arndt sehen wir aber von einer Mitteilung der bisherigen Resultate dieser Versuchsreihen bis auf weiteres ab.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der β -Arylmercapto-propionsäuren.

Diese Säuren wurden durch die Einwirkung von β -brom-propionsäurem Natrium auf die Natriumsalze der entsprechenden Mercaptane gewonnen. Zu diesem Zwecke setzt man eine Auflösung von β -Brom-propionsäure in der äquivalenten Menge eiskalter wäßriger Sodalösung dem in der berechneten Menge 2-n. Natronlauge gelösten Äquivalentgewicht des Mercaptans zu und erwärmt gelinde ca. $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten fällt man aus der zuvor filtrierten Lösung die gebildeten Mercapto-säuren durch Einlaufenlassen in Salzsäure. Ausbeute fast quantitativ. Die Reinigung der Säuren geschah für präparative Zwecke, nach Abtreiben von Spuren anhaftenden Mercaptans mit Wasserdampf, durch Destillation im Vakuum.

Die benötigten Mercaptane wurden durch Reduktion der Sulfochloride mit Zinkstaub in der Weise gewonnen, daß wir die Sulfochloride unter Zusatz von zerkleinertem Eis mit der doppelten Menge hochprozentigen Zinkstaubs anteigten und über Nacht kühl stehen ließen. Am nächsten Morgen wurden dann, unter ständigem Zutropfen von konz. Salzsäure zu dem gebildeten sulfinsauren Zink, die entsprechenden Mercaptane in reinem Zustand und mit guter Ausbeute mit Wasserdampf übergetrieben.

β -Phenylmercapto-propionsäure, $C_6H_5.S.CH_2.CH_2.COOH$: Aus Petroläther farblose Blättchen vom Schmp. 59° , Sdp.₁₀ 184° .

0.0997 g Sbst.: 0.1297 g BaSO₄.

$C_9H_{10}O_2S$. Ber. S 17.61. Gef. S 17.87.

β -p-Tolylmercapto-propionsäure, $CH_3^4.C_6H_4^1.S.CH_2.CH_2.COOH$: Schmp. $71-72^\circ$ (Delisle und Schwalm⁶⁾: $70-71^\circ$, Arndt: 70° .

β -[m-Xylyl (=2,4-Dimethyl-phenyl)-mercapto]-propionsäure, $(CH_3)_2^{24}C_6H_3.(S.CH_2.CH_2.COOH)^1$: Farblose Blättchen aus Petroläther, die nach vorhergehendem Erweichen bei $84-85^\circ$ schmelzen. Sdp.₁₂ $196-197^\circ$.

0.1076 g Sbst.: 0.1182 g BaSO₄.

$C_{11}H_{14}O_2S$. Ber. S 15.26. Gef. S 15.09.

⁵⁾ vergl. hierzu Simonis und Elias, B. 49, 771 [1916].

⁶⁾ B. 25, 2980 [1892].

β -[Naphthyl-1-mercaptopropiionsäure, $C_{10}H_7S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$: Aus Benzol-Petroläther farblose Schuppen vom Schmp. 89—90°.

0.1438 g Sbst.: 0.1432 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{12}O_2S$. Ber. S 13.81. Gef. S 13.68.

β -[Naphthyl-2-mercaptopropiionsäure, $C_{10}H_7S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$: Aus Benzol farblose Schuppen vom Schmp. 104—105°. Sdp.₁₂ 232°.

0.1510 g Sbst.: 0.1538 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{12}O_2S$. Ber. S 13.81. Gef. S 13.99.

β -[Tetralyl-2-mercaptopropiionsäure, $C_{10}H_{11}S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$: Das Tetralin-2-sulfochlorid wurde nach der Vorschrift von G. Schröter⁷⁾ aus umkristallisierter Tetralin-2-sulfinsäure gewonnen.

Die aus dem Mercaptan erhaltene Mercapto-säure schmolz nach dem Umkristallisieren unter vorhergehendem Erweichen bei 76°, Sdp.₁₂ 237°.

Darstellung der Thiochromanone.

Die β -Arylmercapto-propiionsäuren werden in der Kälte in etwa der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure gelöst. Da selbst bei vorsichtigem Erwärmen auftretendes Schwefeldioxyd auf Eintreten von gleichzeitiger Oxydation hindeutet, bleibt der Ansatz einige Stunden oder über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Die Farbe der Lösung entspricht der Lösungsfarbe der Thiochromanone, die zwischen gelbrot bis blaurot wechselt. Beim Aufgießen auf Eis scheiden sich die rohen Thiochromanone fest oder als Öle ab, wobei natürlich die Lösungsfarbe verschwindet. In allen Fällen wurde den rohen Thiochromanonen etwa beigemengte unveränderte Säure durch Behandeln mit verd. Natronlauge entzogen. Die mit Wasserdampf flüchtigen Thiochromanone besitzen einen minzen-ähnlichen Geruch, wie man ihn auch bei den Tetralonen und Chromanonen beobachtet.

Thiochromanon: Erstarrt beim Abscheiden nicht direkt und wird deshalb in Äther aufgenommen, mit Natronlauge durchgeschüttelt und nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert, Sdp.₁₂ 154°.

Das Destillat erstarrt beim Abkühlen. Farblose Blättchen aus Petroläther, Schmp. 29—30°. Ausbeute 71%.

0.1120 g Sbst.: 0.2691 g CO_2 , 0.0500 g H_2O . — 0.1050 g Sbst.: 0.1502 g $BaSO_4$, C_9H_8OS . Ber. C 65.80, H 4.91, S 19.51. Gef. C 65.60, H 5.00, S 19.64.

Semicarbazone: Aus Alkohol feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 219—220°.

0.0336 g Sbst.: 5.60 ccm N (17°, 740 mm, über Wasser).
 $C_{10}H_{11}ON_3S$. Ber. N 19.00. Gef. N 18.73.

6-Methyl-thiochromanon: Ausbeute 85%. Aus Petroläther große, farblose Tafeln vom Schmp. 41—42°, Sdp.₄₀ 174°.

0.1481 g Sbst.: 0.3651 g CO_2 , 0.0790 g H_2O . — 0.1200 g Sbst.: 0.1588 g $BaSO_4$, $C_{10}H_{10}OS$. Ber. C 67.36, H 5.66, S 18.00. Gef. C 67.23, H 5.97, S 18.18.

Semicarbazone: Aus Alkohol farblose Blättchen, die bei schnellem Erhitzen bei 235° schmelzen.

0.0880 g Sbst.: 14.10 ccm N (17°, 740 mm, über Wasser).
 $C_{11}H_{13}ON_3S$. Ber. N 17.87. Gef. N 18.00.

6,8-Dimethyl-thiochromanon (I): Ausbeute 80%. Aus Petroläther beim langsamen Verdunsten große, farblose Tafeln vom Schmp. 38—39°.

⁷⁾ A. 426, 111 (1922).

0.1005 g Sbst.: 0.1210 g BaSO₄.

C₁₁H₁₂O₈S. Ber. S 16.69. Gef. S 16.54.

Semicarbazone: Aus Alkohol farblose Nadeln, Schmp. 236—237° (bei schnellem Erhitzen).

0.0778 g Sbst.: 11.6 ccm N (14°, 727.5 mm, über Wasser).

C₁₂H₁₅ON₃S. Ber. N 16.86. Gef. N 16.74.

7.8-Benzothiochromanone (II): Das feste gelbe Rohprodukt wird zweimal mit verd. Natronlauge verrieben und nach dem Auswaschen mit Wasser aus Methylalkohol umkristallisiert (evtl. unter Zusatz von etwas Tierkohle). Derbe, gelblich-grüne Prismen, Schmp. 107°. Löst sich mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure.

0.1101 g Sbst.: 0.1213 g BaSO₄.

C₁₃H₁₀O₈S. Ber. S 14.98. Gef. S 15.13.

5.6-Benzothiochromanone (III): Ausbeute 85%. Nach dem Behandeln des Rohproduktes in der für das 7.8-Derivat beschriebenen Weise erhält man aus Methylalkohol derbe, sternförmig angeordnete, schwach gelblich-grüne Spieße, Schmp. 68—69°. In den Mutterlaugen konnte kein isomeres 6.7-Derivat (IV) aufgefunden werden.

0.1404 g Sbst.: 0.1554 g BaSO₄.

C₁₃H₁₀O₈S. Ber. S 14.98. Gef. S 15.20.

Semicarbazone, Schmp. 241—242° (bei schnellem Erhitzen).

0.1192 g Sbst.: 16.30 ccm N (12°, 739 mm, über Wasser).

C₁₄H₁₃ON₃S. Ber. N 15.50. Gef. N 15.71.

Versuche, das gleiche Thiochromanone durch die Einwirkung von β-Brom-propionylchlorid auf das Naphthyl-2-methyl-sulfid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Analogie zur Synthese des 5-Methyl-oxy-thionaphthens⁸⁾ aus Chlor-acetylchlorid und p-Thiokresol-methyläther zu erhalten, sind noch nicht abgeschlossen, scheinen aber wenig aussichtsvoll, während wir durch Einwirkung von Chlor-acetylchlorid auf das Naphthyl-2-methyl-sulfid das von Friedländer⁹⁾ beschriebene 1.2-Naphtho-oxy-thiophen, wenn auch nur in sehr schlechter Ausbeute, erhalten konnten.

Ringschluß der β-[Tetralyl-2-mercaptopropiionsäure].

Aus 11 g Mercapto-säure erhielten wir 9 g eines sehr viscosen, gelblichen Öles (Sdp.₁₂ 216°), das beim Abkühlen mit Äther-Kohlensäure nicht krystallin, sondern durchaus amorph erstarrte. Aus diesem Grunde wurde die ganze Menge mit Semicarbazid angesetzt. Die ersten Ausscheidungen lieferten ein Semicarbazone, das bei 255° schmolz, aus den späteren Ausscheidungen konnte eine geringe Menge Semicarbazone vom Schmp. 224° isoliert werden, das in Alkohol merklich leichter löslich ist als das hochschmelzende. Beide Semicarbazone zeigen mit konz. Schwefelsäure die für Thiochromanone charakteristische Lösungsfarbe.

Die Zersetzung des hochschmelzenden Semicarbazons lieferte ein Thiochromanone, das nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol in kleinen, farblosen Täfelchen vom Schmp. 60—61° erhalten wurde.

0.1209 g Semicarbazone vom Schmp. 255°: 16.60 ccm N (19°, 745 mm, über Wasser).

C₁₄H₁₇ON₃S. Ber. N 15.27. Gef. N 15.38.

Von einer Wiedergabe unserer Versuche über die Gewinnung des Chromanons und 6-Methyl-chromanons aus den entsprechenden β-Phenoxy-propionsäuren sehen wir auf Wunsch von Hrn. Arndt zurzeit noch ab.

⁸⁾ v. Auwers und F. Arndt, B. 42, 541 [1909].

⁹⁾ A. 388, 10 [1912].

Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, den Höchster Farbwerken und der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron danken wir für Überlassung von Materialien für unsere Arbeit aufrichtigst.

Marburg, Chemisches Institut, den 11. Juni 1923.

291. A. Karvonen: Das refraktometrische Verhalten des aus der Sulfitcellulose-Fabrikation stammenden Cymols.

(Eingegangen am 24. April 1923.)

In der Besprechung des molekularen Brechungskoeffizienten haben v. Auwers und Kolligs¹⁾ darauf hingewiesen, daß die Brechungsindices der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Proben von Cymol trotz sorgfältiger Reinigung bestimmte Unterschiede aufweisen und daß die aus Campher und Phosphorpentoxyd erhaltenen Präparate ein niedrigeres Brechungsvermögen besitzen.

Da die bei den verschiedenen Darstellungsweisen des *p*-Cymols zunächst in Betracht kommenden Verunreinigungen sämtlich den Brechungsindex des Körpers erhöhen würden, war es denkbar, daß die aus Campher gewonnenen Präparate besonders rein waren, und die Verfasser untersuchten daher, ob es gelingt, auch auf andere Weise Präparate von gleich niedrigem Brechungsvermögen darzustellen. Indessen zeigten die dargestellten Präparate ein größeres Brechungsvermögen als die Präparate aus Campher, bei denen n_D^{20} nach den Bestimmungen von v. Auwers²⁾ und Kolligs³⁾ kleiner als 1.489 ist. Weiter machten v. Auwers und Kolligs darauf aufmerksam, daß Wheeler⁴⁾ an einem aus Spruce-Terpinöl — einem Abfallsprodukt bei der Herstellung von Cellulose nach dem Sulfitverfahren — stammenden Cymol ein noch geringeres Brechungsvermögen beobachtet hat⁵⁾. Auch einige andere Forscher, Bogert und Tuttle⁶⁾ und Schorger⁷⁾ haben die Natriumlinie beim amerikanischen im Sulfitverfahren gewonnenen Cymol gelegentlich bestimmt. Die ersten geben $n_D^{20} = 1.4883 - 1.4897$ an und Schorger $n^{20} = 1.4908$. Die gefundene Molekularrefraktion berechnete der letztere zu 45.29 und den entsprechenden theoretischen Wert zu 44.85, woraus $E_M D = + 0.44$ werden würde. Berechnet man indessen mit den Eisenlohrschen Atomrefraktionen, so kommt man zu $E_M D = + 0.51$.

Im chemischen Laboratorium der hiesigen Technischen Hochschule ist das Cymol, das in größeren Mengen als Nebenprodukt bei der finnischen Sulfitcellulose-Fabrikation erhalten wird, seit einiger Zeit vielseitigen Untersuchungen unterworfen worden. Da dieses Produkt laut erhaltenen Mitteilungen bei der Oxydation, Nitrierung, Chlorierung usw. keine Spur von anderen Verbindungen wie *p*-Cymol aufgewiesen hat, habe ich auf Vorschlag von Prof. Dr. G. Komppa dasselbe refraktometrisch untersucht. Die erhaltenen Werte, welche auf die direkte Bestimmung bei 20.0° sich beziehen, sind in der Tabelle I mit den früheren für 20° umgerechneten Werten zusammengestellt worden.

¹⁾ B. 55, 21, 3872 [1922]. ²⁾ A. 419, 114 [1919]. ³⁾ B. 55, 33 [1922].

⁴⁾ Am. Soc. 42, 1844 [1920].

⁵⁾ Anm. 1. Aus Wheelers Angabe berechneten v. Auwers und Kolligs $n_D^{20} = 1.4874$. In der späteren von den zitierten Abhandlungen (B. 55, 3876 [1922]) steht, wahrscheinlich infolge eines Schreibfehlers: $n_D^{15} = 1.4905$ statt Wheelers Originalangabe (l. c.) $n^{12.5} = 1.4905$; die Verfasser verweisen auf C. 1921, I 78; Bericht von Schimmel & Co., Apr. 1921, S. 105.

⁶⁾ Am. Soc. 38, 1352 [1916]. ⁷⁾ ibid. 39, 2671 [1917].