

Die Verbindungen I und II gehen beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure fast augenblicklich in Acridiniumnitrat über.

Da Schlenk und Bergmann für ihre Substanz den Schmp. 279° angeben und dabei ebenfalls Disproportionierung in Acridin und Acridan feststellen, widersprechen sich unsere Angaben. Wir möchten nicht in ein fremdes Arbeitsgebiet eindringen und überlassen es der weiteren Prüfung der genannten Autoren, ob hier ein Isomerie-Fall auf Grund ihrer neuen Anschauungen vorliegt.

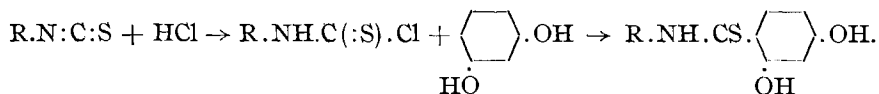
Schlenk und Bergmann haben ihr Tetrahydro-diacridyl für identisch mit dem „unlöslichen Hydro-acridin“ von C. Graebe und H. Caro<sup>3)</sup> erklärt, obwohl die von ihnen angenommene Formel  $C_{26}H_{20}N_2$  durch keine Analyse sichergestellt worden war. Nun haben wir kürzlich gefunden, daß das „unlösliche Hydro-acridin“ in außergewöhnlicher Wirkung des Natrium-amalgams aus dem *ms*-Dihydro-acridin durch Molekül-Verdoppelung unter gleichzeitiger Anlagerung eines Atoms Sauerstoff entsteht<sup>4)</sup> und der Formel  $C_{26}H_{22}ON_2$  entspricht. Unter bestimmten Bedingungen läßt sich aus dieser Substanz Wasser abspalten und das 9.10.9'.10'-Tetrahydro-10.10'-diacridyl (II) gewinnen, welches bei 220° unter Disproportionierung schmilzt. Das Präparat von Schlenk und Bergmann kann also schon wegen seiner abweichenden Bruttoformel nicht mit dem „unlöslichen Hydro-acridin“ identisch sein.

## 276. W. Borsche und J. Niemann: „Hoesch-Synthesen“ mit Rhodan-benzol.

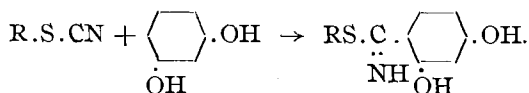
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 24. Mai 1929.)

Im letzten Heft der Schweizer Chemischen Zeitschrift berichten P. Karrer und E. Weiß<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Senfölen und Chlorwasserstoff auf mehrwertige Phenole, die sie zu Polyoxy-thiobenzoessäure-amiden geführt hat:



Eine ähnliche Reaktion geben nach unseren Feststellungen auch die Isomeren der Senföle, die normalen Thiocyanate. Sie lassen sich durch Chlorwasserstoff mit den gleichen mehrwertigen Phenolen leicht zu Estern von Polyoxy-imino-thiobenzoessäuren vereinigen:



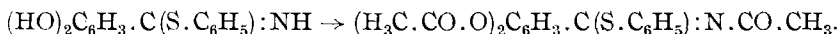
Im folgenden beschreiben wir einige Vertreter dieses neuen Verbindungstypus, die wir so schon vor längerer Zeit aus Rhodan-benzol mit Resorcin, Orcin und Phloroglucin erhielten. Sie sind schwache Basen, die

<sup>3)</sup> A. 158, 278 [1871].

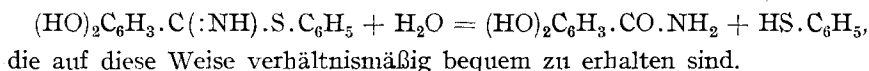
<sup>4)</sup> K. Lehmstedt, H. Hundertmark, B. 62, 414 [1929].

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 12, 554 [1929].

sich aus dem Reaktionsgemisch zunächst als Chlorhydrate abscheiden und daraus durch Natriumacetat oder Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt werden müssen. Zu ihrer Charakterisierung haben sich ihre Acetylderivate als recht brauchbar erwiesen, die man am einfachsten unmittelbar aus den Chlorhydraten durch Erwärmen mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid gewinnt. Dabei werden nicht nur die Hydroxyl-Wasserstoffe durch Acetyl ersetzt, sondern auch das Wasserstoffatom des Imins:



Die Chlorhydrate selbst lassen sich bei einiger Vorsicht unverändert aus verd. Salzsäure umkrystallisieren. Bei längerem Erwärmen damit werden sie in Thio-phenol und Polyoxy-benzamide gespalten:



### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Rhodan-benzol und Resorcin: Dioxy-2.4-benzimido-thiophenyläther-Chlorhydrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ , HCl.

5.4 g Rhodan-benzol wurden mit 4.4 g Resorcin in 40 ccm Äther gelöst, 1 g wasser-freies Chlorzink hinzugefügt und unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 24 Stdn. wurde mit Eis versetzt. Danach begann sich das Chlorhydrat des Imido-thiophenyläthers alsbald in farblosen Nadeln abzuscheiden. Als ihre Menge nicht mehr zunahm, wurden sie abfiltriert und aus verd. Salzsäure unter Vermeidung längeren Erwärmens umkrystallisiert. So bekamen wir den Stoff in feinen, weißen Nadelchen, die bei  $80-82^\circ$  im Krystallwasser schmolzen, dann wieder erstarrten und sich bei  $222^\circ$  zersetzten.

Zur Analyse wurden sie bei  $110^\circ$  im Vakuum getrocknet.

2.590 mg Sbst.: 5.230 mg  $\text{CO}_2$ , 1.005 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 2.955 mg Sbst.: 0.133 ccm N ( $20^\circ$ , 745 mm). — 0.0822 g Sbst.: 0.0404 g AgCl, 0.0673 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NSCl}$ . Ber. C 55.38, H 4.30, N 4.97, Cl 12.59, S 11.36.

Gef. „ 55.09, „ 4.34, „ 5.14, „ 12.16, „ 11.24.

#### Dioxy-2.4-benzimido-thiophenyläther, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ .

0.2 g des Chlorhydrats wurden in 100 ccm Äther aufgeschwemmt und mit einigen ccm Kaliumcarbonat-Lösung durchgeschüttelt. Die ätherische Schicht hinterließ nach dem Trocknen über Natriumsulfat beim Eindunsten die Base in flachen, gelblichen Nadeln vom Schmp.  $150-152^\circ$ .

0.670 mg Sbst. (exsiccator-trocken): 0.186 ccm N ( $22^\circ$ , 751 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ . Ber. N 5.72. Gef. N 5.80.

#### Triacetyl-dioxy-2.4-benzimido-thiophenyläther, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{NS}$ .

Aus 0.7 g Chlorhydrat durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit 7 ccm Acetanhydrid und 1 g wasser-freiem Natriumacetat auf dem Wasserbade. Farblose Nadelchen (aus Methanol), Schmp.  $115^\circ$ .

0.0972 g Sbst.: 0.0590 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{NS}$ . Ber. S 8.64. Gef. S 8.34.

#### 2. Rhodan-benzol und Orcin: Methyl-1-dioxy-3.5-benzimido-thiophenyläther-Chlorhydrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$ , HCl.

Aus 2.7 g Rhodan-benzol, 2.5 g Orcin und 0.5 g Chlorzink in 30 ccm Äther, wie unter 1.). Nach 2 Tagen wurde mit Eis versetzt. Nach einiger

Zeit waren reichlich farblose Nadelchen ausgefallen, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus salzsäure-haltigem Methanol nach vorherigem Sintern bei 220° schmolzen.

3.725 mg Sbst.: 0.155 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{14}H_{14}O_2NSCl$ . Ber. N 4.74. Gef. N 4.80.

### 3. Rhodan-benzol und Phloroglucin: Trioxy-2.4.6-benzimido-thiophenyläther-Chlorhydrat, $C_{13}H_{11}O_3NS$ , HCl.

5.4 g Rhodan-benzol und 5.1 g Phloroglucin ergaben nach 3-tägigem Aufbewahren (im Eisschrank) ihrer mit 1 g Chlorzink versetzten und mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung in 100 ccm Äther 7 g des salzsauren Imido-thiophenyläthers. Aus verd. Salzsäure krystallisierte er mit 1 Mol. Wasser in farblosen Nadeln, die sich beim Erhitzen gelb färbten und bei 232—233° unt. Zers. schmolzen.

2.540 mg Sbst. (exsiccator-trocken): 4.620 mg  $CO_2$ , 1.160 mg  $H_2O$ . — 4.215 mg Sbst.: 0.169 ccm N (22.5°, 749 mm). — 0.1105 g Sbst.: 0.0515 g AgCl, 0.0818 g  $SO_4Ba$ .

$C_{13}H_{11}O_3NS$ , HCl +  $H_2O$ . Ber. C 49.43, H 4.47, N 4.44, Cl 11.25, S 10.16.

Gef. „ 49.62, „ 5.11, „ 4.62, „ 11.53, „ 10.17.

Der freie Imido-thiophenyläther wurde aus seiner Lösung in warmer verd. Salzsäure durch konz. Natriumacetat-Lösung als gelbes, amorphes Pulver gefällt, das sich nicht zur Krystallisation bringen ließ und roh keine befriedigenden Analysenwerte lieferte.

### Tetraacetyl-trioxy-2.4.6-benzimido-thiophenyläther, $C_{21}H_{19}O_7NS$ .

1 g des Chlorhydrats wurde mit 10 ccm Acetanhydrid und 1 g Kaliumacetat bei Zimmer-Temperatur 24 Stdn. sich selbst überlassen, dann in Wasser eingetragen und das Reaktionsprodukt nach dem Erstarren aus Methanol umkrystallisiert. Es schied sich daraus in gelblichen Blättchen vom Schmp. 96—98° aus.

2.833 mg Sbst. (exsiccator-trocken): 6.145 mg  $CO_2$ , 1.200 mg  $H_2O$ . — 4.810 mg Sbst.: 0.149 ccm N (20°, 746 mm). — 0.2048 g Sbst.: 0.1113 g  $SO_4Ba$ .

$C_{21}H_{19}O_7NS$ . Ber. C 58.72, H 4.46, N 3.26, S 7.42. Gef. C 59.20, H 4.74, N 3.54, S 7.46.

### Phloroglucin-carbonsäure-amid aus Trioxy-2.4.6-benzimido-thiophenyläther.

2.97 g (0.01 Mol.) des Benzimido-thiophenoläther-Chlorhydrats wurden mit 60 ccm *n*-Salzsäure zum Sieden erhitzt und Wasserdampf durchgeleitet, während wir durch weitere Wärme-Zufuhr dafür sorgten, daß sich das Volumen der Lösung nicht wesentlich vermehrte. Als im Destillat mit Sublimat-Lösung kein Thiophenol mehr nachzuweisen war, filtrierten wir und ließen erkalten. Dabei schied sich das rohe Phloroglucin-carbonsäure-amid in bräunlichen, strahlig angeordneten Nadeln ab. Ausbeute etwa 0.9 g = 50% der Theorie; eine weitere Menge davon ließ sich durch Einengen der Mutterlauge gewinnen. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Wasser (+ Tierkohle) bildete es farblose, glänzende Blättchen, die 1 Mol. Wasser enthielten und sich nach vorherigem Sintern bei 255° zersetzten. Ihre wäßrige Lösung färbte sich mit Eisenchlorid tief rot.

0.2660 g Sbst., bis zur Gewichtskonstanz bei 120° im Vakuum über KOH getrocknet: 0.0261 g Verlust.

$C_7H_7O_4N + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  9.62. Gef.  $H_2O$  9.81.

2.650 mg Sbst.: 4.815 mg  $CO_2$ , 1.060 mg  $H_2O$ .

$C_7H_7O_4N$ . Ber. C 49.67, H 4.17. Gef. C 49.57, H 4.48.