

Thermische Zersetzung des  $\psi$ -Anhydrids VIb.

1 g  $\psi$ -Anhydrid hat man in einem Kugelröhren bei 14 mm Druck langsam auf 220° (Ölbad) erhitzt und ½ Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten erhielt man nach dem Umlösen aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther 400 mg des bei 120°<sup>1)</sup> schmelzenden n-Anhydrids der o-Benzoylbenzocsäure (VIII).

Thermische Zersetzung des n-Anhydrids aus 2,5-Diphenyl-3-benzoylfuran-carbonsäure-(4) und Essigsäure<sup>2)</sup> (X).

0,1578 g des im Titel genannten Anhydrids hat man wie oben angegeben erhitzt. Die beobachtete Gewichtsabnahme betrug 18,3 mg (berechnet für 0,5 Mol Essigsäureanhydrid 19,6 mg). Der Rückstand gab aus Aceton-Petroläther farblose, bei 174—175° schmelzende Krystalle, die im Gemisch mit dem n-Anhydrid der 2,5-Diphenyl-3-benzoylfuran-carbon-säure-(4)<sup>2)</sup> (XI) unverändert schmolzen.

## Zusammenfassung.

Von der Benzil-o-carbonsäure haben wir die gemischten n- und  $\psi$ -Anhydride mit Essigsäure hergestellt und ihre U.V.-Spektren aufgenommen. Beide Anhydride erleiden beim Erhitzen auf 200—220° keine Veränderung.

Dem einzigen bisher bekannten Essigsäure-Anhydrid der o-Benzoylbenzoësäure kommt auf Grund spektrographischer Untersuchungen die  $\psi$ -Struktur zu. Dieses Anhydrid wird beim Erhitzen ebenso wie die entsprechenden n- und  $\psi$ -Anhydride der 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure-(4) in das n-Anhydrid der aromatischen  $\gamma$ -Ketocarbonsäure und Essigsäureanhydrid gespalten.

Physikalisch-Chemisches Institut und Chemisches  
Institut der Universität Zürich.

## 57. Über Thiophanverbindungen IX.

## Das Thiophan-Analogon der Hydnocarpussäure

von H. Schmid und E. Grob.

(12. I. 48.)

Substituierte Thiophan-3-one, deren Synthese in früheren Arbeiten beschrieben worden ist<sup>3)</sup>, stellen ein geeignetes Material zur Herstellung von 2-substituierten Abkömmlingen des Thiophans selbst dar, wenn es gelingt, die 3-ständige Ketogruppe zu reduzieren. Nach den Erfahrungen, die wir bei anderen Reduktionen an Derivaten des Thiophan-3-ons gemacht haben<sup>4)</sup>, war das Gelingen dieser Reaktion

<sup>1)</sup> B. 14, 1865 (1881). <sup>2)</sup> Helv. 30, 1135 (1947).

<sup>3)</sup> P. Karrer und H. Schmid, Helv. 27, 116, 124 (1944); P. Karrer und F. Kehrer, Helv. 27, 142 (1944); P. Karrer, R. Keller und E. Usteri, Helv. 27, 237 (1944).

<sup>4)</sup> H. Schmid, Helv. 27, 127 (1944); P. Karrer und H. Schmid, Helv. 27, 1275 (1944).

nicht von vorneherein zu erwarten. Die Prüfung dieser Frage war einer der Gründe, weshalb wir die Synthese des 2-( $\omega$ -Carboxy-n-decyl)-thiophans (VIII) ausgeführt haben. Der Verbindung VIII kommt als Thiophan-Analogon der Hydnocarpussäure gewisses Interesse zu.

Zur Herstellung von VIII haben wir  $\beta$ -Mercaptopropionsäure-methylester mit  $\alpha$ -Brombrassylsäuredimethylester (IV) zum Sulfid-( $\alpha$ -brassylsäuredimethylester)-( $\beta$ -propionsäuremethylester) (V) umgesetzt. Die Gewinnung des  $\alpha$ -Brombrassylsäuredimethylesters (IV) liess sich am besten auf dem folgenden Weg erreichen: Brassylsäure (I), durch Oxydation von Erucasäure hergestellt, wurde mit Thionylchlorid in das Disäurechlorid II umgewandelt, dieses mit 1 Mol Brom zu III bromiert und schliesslich mit Methanol zum gewünschten bromierten Ester IV umgesetzt. Dabei war es nicht notwendig, die Zwischenprodukte zu isolieren.

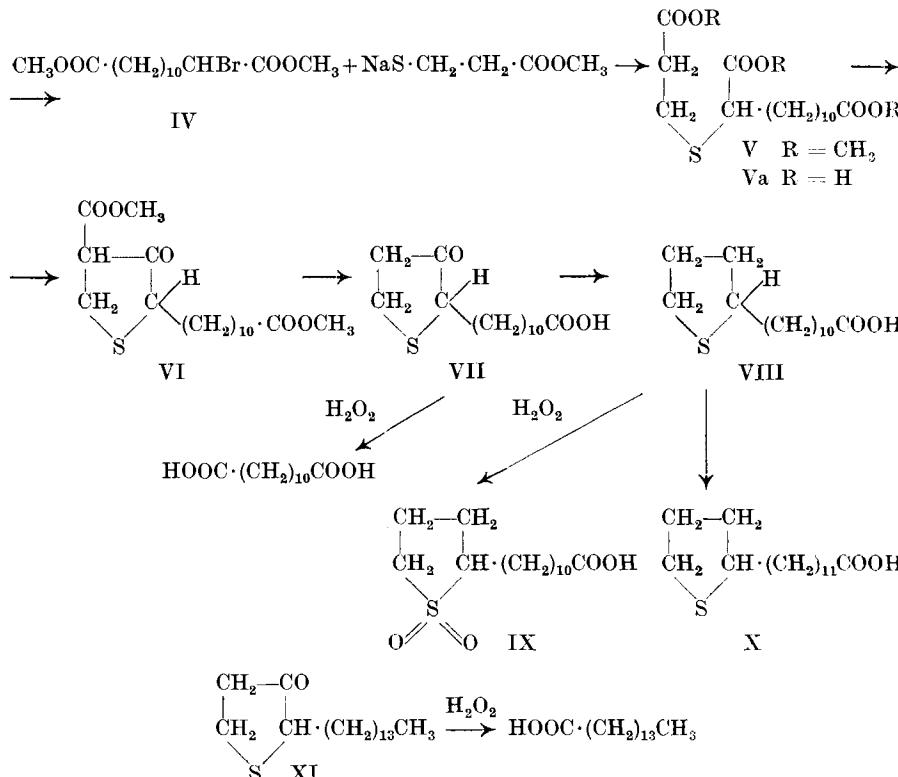
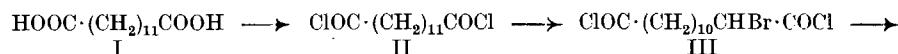
Das Sulfid V (Schmelzpunkt der freien Tricarbonsäure Va 83°) liess sich mit amorphem Natriumäthylat in Toluol glatt zum Ketoester VI cyclisieren, der sich bei der Hochvakuumdestillation zersetzte und daher nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Decarboxylierung und Verseifung lieferte das 2-( $\omega$ -Carboxy-n-decyl)-thiophanon-(3) vom Smp. 72—72,5° (VII). Sein Semicarbazone besass den Smp. 153—153,5°.

Das Thiophanon-(3)-derivat VII konnte nun nach einer von *Huang-Minlon*<sup>1)</sup> beschriebenen Modifikation der Reduktion nach *Wolff-Kishner* mit Hydrazinhydrat in Diäthylenglykol in 76-proz. Ausbeute in das gesuchte 2-( $\omega$ -Carboxy-n-decyl)-thiophan (VIII) vom Smp. 65,5° übergeführt werden. Mit Perhydrol in Eisessig entstand daraus das krystallisierte Sulfon IX, während bei der gleichen Reaktion mit dem Thiophanabkömmling VII der S-haltige Ring gesprengt und als Oxydationsprodukt die 1,10-Decandicarbonsäure vom Smp. 127° erhalten wurde. Aus VIII haben wir schliesslich nach dem Aufbau von *Arndt-Eistert* die homologe Säure X nur in schlechter Ausbeute gewinnen können.

In der Reaktionsstufe, bei der VII erhalten worden ist, fiel in geringer Ausbeute ein in Alkali unlösliches Nebenprodukt vom Smp. 45,5° an (Schmelzpunkt des Semicarbazons 158°). Die Substanz besitzt die Summenformel  $C_{18}H_{34}OS$  und gab bei der Oxydation mit Perhydrol Pentadecansäure. Dem Nebenprodukt muss daher die Konstitution des 2-(n-Tetradecyl)-thiophanons-(3) (XI) zukommen. Die Bildung dieses alkylierten Thiophanons-(3) ist offenbar einer kleinen Menge von in unserer Brassylsäure mitgeführten Palmitinsäure zuzuschreiben, die aber nicht bemerkt wurde, da sowohl der Schmelzpunkt der als Ausgangsmaterial verwendeten Erucasäure, wie auch

<sup>1)</sup> Am. Soc. 68, 2487 (1946).

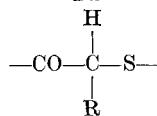
derjenige der erhaltenen Brassylsäure die in der Literatur angegebenen Werte zeigten.



Am Beispiel von VII ist oben gezeigt worden, dass sich die Reduktion von Thiophan-3-on-Derivaten zu 2-substituierten Thiophanen nach *Wolff-Kishner* glatt vollziehen lässt. Ein anderes Resultat liefert dagegen die Reduktion nach *Clemmensen*, die wir am 2-(4'-Methoxy-butyl)-thiophanon-(3)<sup>1</sup> (XII) untersucht haben. Beim längeren Kochen dieses Stoffes mit amalgamiertem Zink in Salzsäure-Toluol entstand unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in etwa 25–30-proz. Ausbeute eine Verbindung vom Smp. 56–57°, die sich im Hochvakuum bei 170–180° destillieren liess. Auf Grund von Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen besitzt die Verbindung die Summenformel C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S. Das Schwefelatom liegt in Thioätherbindung vor, da Reaktionen auf Thiolgruppen negativ verliefen und mit Perhydrol ein krystallisiertes Sulfon C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>S entstand. In dem

<sup>1)</sup> H. Schmid, Helv. 27, 127 (1944).

Dimerisierungsprodukt sind die  $\delta$ -Methoxybutylseitenketten erhalten geblieben. Mit Carbonylreagentien trat Reaktion ein; es konnten bisher aber keine krystallisierten Derivate gewonnen werden; die Anwesenheit einer Ketogruppe folgt aus dem in Fig. 1 wiedergegebenen Absorptionsspektrum, welches ein für  $>\text{C}=\text{O}$ -Gruppen charakteristisches Maximum bei  $283 \text{ m}\mu$  und  $\log \epsilon = 2,10$  zeigt. In gleichem Sinne spricht die intensive, rotviolette Farbreaktion, welche der  $\text{C}_{18}$ -Körper, ebenso wie die Ausgangsverbindung XII, in verdünnter alkoholischer Lauge mit Nitroprussidnatrium gibt. Anderseits kann aber die in XII vorhandene Gruppierung



in dem Reduktionsprodukt nicht mehr vorliegen, da wir sonst bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd kein  $\text{C}_{18}$ -Sulfon, sondern ein stärker verändertes Abbauprodukt erhalten hätten. Vgl. die Wasserstoffsuperoxyd-Oxydation von VII und XI. Die Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium ist beim  $\text{C}_{18}$ -Sulfon orange und weniger intensiv.

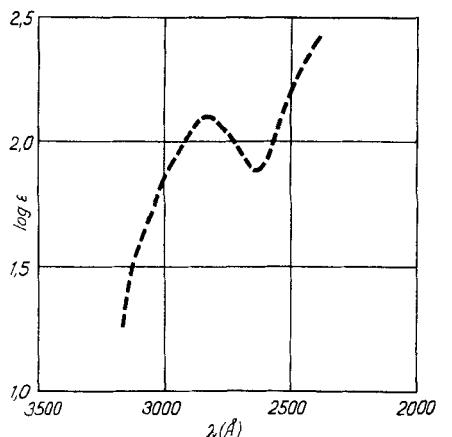


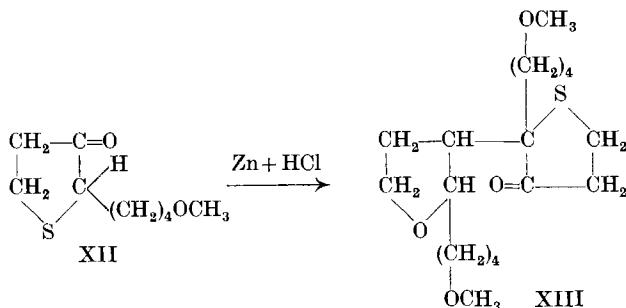
Fig. 1.

Dimeres Reduktionsprodukt aus 2-( $\delta$ -Methoxybutyl)-thiophanon-(3) in Alkohol.

Das Dimerisierungsprodukt liess sich nicht acetylieren; da auch die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach *Zerevitinoff* ein negatives Resultat zeitigte, ist das Fehlen einer Hydroxylgruppe erwiesen. Das vierte Sauerstoffatom muss daher unter Berücksichtigung der Summenformel  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{S}$  in ätherartiger Verknüpfung vorkommen.

Mit grosser Wahrscheinlichkeit darf man ferner annehmen, dass bei der Bildung der  $\text{C}_{18}$ -Verbindung zwei Moleküle von XII nicht in symmetrischer Weise miteinander reagieren, da sonst die Eliminierung nur eines Schwefelatoms unverständlich wäre.

Die Formel XIII, die wir für das Reaktionsprodukt aus XII vorschlagen, vermag die oben geschilderten Befunde gut zu erklären, bewiesen ist sie aber nicht.



### Experimenteller Teil.

#### 1. $\beta$ -Mercapto-propionsäuremethylester.

19,2 g  $\beta$ -Mercaptopropionsäure wurden in  $192 \text{ cm}^3$  absolutem Methanol gelöst,  $3,8 \text{ cm}^3$  konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und die Mischung unter Durchleiten von Kohlendioxyd 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann gab man 6,1 g Natriumhydrogenkarbonat zu und destillierte den Methanolüberschuss unter leichtem Unterdruck über eine *Widmer*-Kolonne ab. Der Rückstand wurde mit peroxydfreiem Äther und eiskaltem Wasser versetzt, die wässrige Schicht abgetrennt und noch dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit einer gesättigten Lösung von Natriumhydrogenkarbonat und gesättigter Kochsalzlösung mehrmals gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers destillierte man den Rückstand über einen *Widmer*-Aufsatz in Kohlendioxyd-Atmosphäre. Man erhielt 15,2 g (70%)  $\beta$ -Mercapto-propionsäuremethylester vom Sdp.  $67-68^\circ/20 \text{ mm}$ .

#### 2. $\alpha$ -Brombrassylsäuredimethylester (IV).

18 g Brassylsäure (I) (Smp. 111%), durch Oxydation von Erucaßäure hergestellt<sup>1)</sup>, wurden mit 19,5 g Thionylchlorid und 19,5 g Chloroform übergossen und auf dem Wasserbad am Rückflusskühler bis zur Beendigung der Gasentwicklung (1 Stunde) erhitzt. Nach tropfenweiser Zugabe von 12,8 g Brom zur eisgekühlten Lösung des Säurechlorids erhitzte man solange am Rückflusskühler, bis die Braunkärbung der Lösung verschwunden war (3 bis 4 Stunden). Nach Kühlung auf Raumtemperatur wurden  $20 \text{ cm}^3$  absolutes Methanol unter Umschütteln so zugetropft, dass dauernd leichter Rückfluss stattfand. Schliesslich wurde noch 15 Minuten kräftig unter Rückfluss gekocht, worauf die Salzsäureentwicklung beendet war. Das Reaktionsgemisch verdünnte man hierauf mit Äther, wusch mehrmals mit Wasser, destillierte das Lösungsmittel ab und fraktionierte den Rückstand im Hochvakuum. Neben 5,7 g Vorlauf, bestehend aus Brassylsäuredimethylester, liessen sich 13,0 g (50,2%)  $\alpha$ -Brombrassylsäuredimethylester vom Sdp.  $150-170^\circ/0,07 \text{ mm}$  als schwach opalescente, gelbliche Flüssigkeit erhalten. Vor der Weiterverarbeitung wurde der  $\alpha$ -Brombrassylsäuredimethylester nochmals im Hochvakuum destilliert, Sdp.  $145-152^\circ/0,03 \text{ mm}$ . Das Produkt enthielt, wie aus der Brombestimmung hervorgeht, noch eine geringe Menge des Brassylsäuredimethylesters, was aber die weitere Verarbeitung nicht störte.

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{Br}$ (351,13)	Ber. Br 22,76%
	Gef. Br 20,36%

In etwas besserer Ausbeute, aber umständlicher, konnte der  $\alpha$ -Brombrassylsäuredimethylester auch auf dem folgenden Weg erhalten werden: Brassylsäuredimethylester

<sup>1)</sup> A. Müller, B. 67, 295 (1934).

wurde partiell zum Monoester<sup>1)</sup> verseift, dieser mit Thionylchlorid in das Monoestersäurechlorid umgewandelt, welches bromiert und verestert den  $\alpha$ -Brombrassylsäuredimethylester in 63-proz. Ausbeute (bezogen auf Brassylsäuremonomethylester) lieferte.

### 3. Sulfid-( $\alpha$ -brassylsäuredimethylester)-( $\beta$ -propionsäuremethylester) (V).

Unter völligem Ausschluss von Feuchtigkeit und Durchleiten von reinem Stickstoff wurden zu einer eisgekühlten Lösung von 1,26 g Natrium in 25 cm<sup>3</sup> absolutem Methanol 7,9 g  $\beta$ -Mercapto-propionsäuremethylester in 5 cm<sup>3</sup> absolutem Methanol zugetropft. Unter Kühlung auf  $-20^\circ$  liess man dann 19,3 g  $\alpha$ -Brombrassylsäuredimethylester in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Methanol unter Rühren tropfenweise zufließen. Nach vierstündigem Verrühren in der Kältemischung wurde die Reaktion durch einstündiges Erhitzen zur Siedetemperatur zu Ende gebracht. Alle folgenden Operationen wurden soweit als möglich in Kohlendioxyd-Atmosphäre durchgeführt. Das Reaktionsgemisch vom  $p_H \sim 8$  wurde durch Zugabe von wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure neutral gestellt und dann im Vakuum vom Methylalkohol befreit. Den Rückstand nahm man in peroxydfreiem Äther und wenig Wasser auf, wusch die ätherische Schicht mit gesättigter Natriumhydrogenkarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der ölige Rückstand zunächst im Wasserstrahlvakuum vom überschüssigen  $\beta$ -Mercapto-propionsäuremethylester befreit und schliesslich im Hochvakuum in einer Kugelröhre destilliert. Ausbeute 17,8 g vom Sdp. 160—170°/0,03 mm. Zur Weiterverwendung haben wir den Sulfid-( $\alpha$ -brassylsäuredimethylester)-( $\beta$ -propionsäuremethylester) nochmals im Hochvakuum in einer Kugelröhre destilliert; Sdp. 168—173°/0,03 mm, 16,75 g (78,2%), schwach gelblich gefärbtes Öl.

Zur Analyse wurde eine Probe nochmals in einer Kugelröhre fraktioniert.

$C_{19}H_{34}O_6S$ (390,33)	Ber. C 58,41	H 8,78%
	Gef. , , 58,86	, 8,59%

### 4. Sulfid-( $\alpha$ -brassylsäure)-( $\beta$ -propionsäure) (Va).

1 g des Esters V wurde mit 1 g Natriumhydroxyd in 10 cm<sup>3</sup> Äthanol und 5 cm<sup>3</sup> Wasser im Stickstoffstrom auf dem Wasserbad verseift. Der Alkohol wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Aus der getrockneten ätherischen Lösung konnten nach dem Abdestillieren des Äthers 0,7 g rohe Tricarbonsäure gewonnen werden. Die rohe Sulfid-( $\alpha$ -brassylsäure)-( $\beta$ -propionsäure), aus Äther-Petroläther und Methanol-Wasser bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkristallisiert, schmolz bei 83°.

$C_{18}H_{28}O_6S$ (348,28)	Ber. C 55,13	H 8,10	S 9,21%
	Gef. , , 55,20	, 8,05	, 8,69%
	, , 54,95	, 8,11%	

### 5. 2-( $\omega$ -Carboxy-n-decyl)-thiophanon-(3) (VII).

Zu amorphem Natriumäthylat, zubereitet aus 2,0 g Natrium und 4,0 g Äthylalkohol in 50 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Toluol, liess man unter Feuchtigkeitsausschluss, Röhren und Durchleiten von reinem Stickstoff 16,95 g Tricarbonsäureester V in 10 cm<sup>3</sup> Toluol innerhalb 45 Minuten zutropfen. Nach je dreistündigem Verrühren bei 50° und bei 60° wurde die braune Lösung mit 60 g Eiswasser und 6,2 g Eisessig versetzt und mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Der Ätherextrakt wurde mit eiskalter, gesättigter Natriumhydrogenkarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abdestillieren des Äthers verbleibende ölige Rückstand von Ketoester VI zersetzt sich bei der Destillation im Hochvakuum und wurde daher ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet. Er gab mit Eisen(III)-chlorid in alkoholischer Lösung eine tief rot-violette Färbung.

1) L. Ruzicka und M. Stoll, Helv. 16, 493 (1933).

Zur Verseifung und Decarboxylierung haben wir 15,8 g des rohen Ketoesters VI mit 40 cm<sup>3</sup> Wasser, 40 cm<sup>3</sup> Eisessig und 8 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure unter Durchleiten von Stickstoff 4½ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit 15,9 g wasserfreiem Natriumkarbonat versetzt, die Essigsäure durch Abdestillieren im Vakuum entfernt, und der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung konnte durch mehrmaliges Waschen mit gesättigter Natriumchloridlösung von Essigsäureresten befreit werden. Zur Trennung der entstandenen Ketosäure VII von alkaliunlöslichen Begleitstoffen haben wir den gewaschenen Ätherextrakt dreimal mit je 25 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge ausgeschüttelt. Im Äther blieben die alkaliunlöslichen Anteile der Reaktionsprodukte zurück, deren Aufarbeitung und Identifizierung unten beschrieben wird. Die alkalischen Waschlösungen versetzte man sofort mit der äquivalenten Menge verdünnter Salzsäure und schüttelte mit Äther aus. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit gesättigter Natriumchloridlösung, Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurde das erhaltene Rohprodukt aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 9,8 g 2-( $\omega$ -Carboxy-n-decyl)-thiophanon-(3), Smp. 69°. Zur weiteren Reinigung wurde die einmal umkristallisierte Säure im Hochvakuum in einer Kugelröhre im Luftbad destilliert. Ausbeute 8,3 g (68%), Sdp. 178—185°/0,03 mm, Smp. 70—71°, nebst geringem Vorlauf und beträchtlichem Rückstand, der von Zersetzung beim Destillieren herrührte. Eine Probe des Destillates haben wir bis zur Konstanz des Schmelzpunktes aus Äther-Petroläther und Methanol-Wasser umkristallisiert, Smp. 72—72,5°.

Die farblosen Krystalle färben sich bei längerem Stehen an der Luft leicht gelblich. In verdünnter, alkalischer Lösung erhielt man mit Natriumnitroprussidlösung eine intensiv rot-violette, aber wenig beständige Färbung.

$C_{15}H_{26}O_3S$  (286,26)      Ber. C 62,88    H 9,15    S 11,20%  
    Gef. , , 62,66    „ 9,07    „ 10,55%

#### 2-( $\omega$ -Carboxy-n-decyl)-thiophanon-(3)-semicarbazone.

Aus einer alkoholischen Lösung der Ketocarbonsäure VII wurde in üblicher Weise mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung von gleichen Teilen Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat das Semicarbazone bereitet, welches nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dioxan-Petroläther bei 153—153,5° schmolz.

$C_{16}H_{28}O_3N_3S$  (343,31)      Ber. N 12,24%  
    Gef. , , 12,53%

#### Oxydation des 2-( $\omega$ -Carboxy-n-decyl)-thiophanons-(3).

0,5 g der Ketocarbonsäure VII haben wir mit 2,0 cm<sup>3</sup> reinem Eisessig und 0,5 cm<sup>3</sup> 30-proz. Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 20 Minuten wurden nochmals 0,5 cm<sup>3</sup> und nach weiteren 20 Minuten noch 0,2 cm<sup>3</sup> 30-proz. Wasserstoffperoxyd zugesetzt und wieder 20 Minuten erwärmt. Gesamt-Reaktionsdauer: 1 Stunde. Beim Abkühlen fiel ein farbloser Niederschlag aus. Zur völligen Ausfällung wurden 7,5 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt. Den abgesaugten, mit Wasser nachgewaschenen und schliesslich über festem Kaliumhydroxyd getrockneten Niederschlag krystallisierte man bis zur Konstanz des Schmelzpunktes aus Aceton, dem wenig Petroläther zugesetzt war, um. Smp. 127°, farblose Krystalle.

Im Gemisch mit authentischer 1,10-Decandicarbonsäure (Smp. 126,5—127°) trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

$C_{12}H_{22}O_4$  (230,17)      Ber. C 62,56    H 9,63%  
    Gef. , , 62,67    „ 9,39%

#### Aufarbeitung der in Alkalien unlöslichen Begleitstoffe.

Die ätherische Lösung, aus der die Ketocarbonsäure VII durch Ausschütteln mit 2-n. Natronlauge entfernt worden war, wurde eingedampft. Es blieben 1,9 g eines gelben Öles zurück, das rasch erstarrte. Die schmierige Krystallmasse krystallisierte man zweimal aus Äthanol um und destillierte sie dann im Hochvakuum in einer Kugelröhre. Sdp.

138—145°/0,03 mm, Smp. 45,5°, farblose Krystalle. Zur Analyse wurde die Verbindung nochmals im Hochvakuum destilliert. Die Analysenwerte stimmen für ein 2-(n-Tetradecyl)-thiophanon-(3) (XI).

$C_{18}H_{34}OS$ (298,33)	Ber. C 72,40	H 11,49	S 10,75
	Gef. „ 72,63	„ 11,46	„ 10,69

#### 2-(n-Tetradecyl)-thiophanon-(3)-semicarbazon.

Das in üblicher Weise hergestellte Semicarbazon wurde nach gründlichem Waschen mit Wasser und Äther zweimal aus absolutem Äthanol umkristallisiert und schmolz dann bei 158°.

$C_{19}H_{37}ON_3S$ (355,37)	Ber. C 64,16	H 10,49	N 11,83%
	Gef. „ 64,69	„ 10,09	„ 11,94%

#### Oxydation des 2-(n-Tetradecyl)-thiophanons-(3).

Eine Lösung von 0,2 g XI in 1,6 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzte man mit 0,2 cm<sup>3</sup> 30-proz. Wasserstoffperoxyd und erwärmt auf dem Wasserbad 20 Minuten. Dann wurden wieder 0,2 cm<sup>3</sup> Wasserstoffperoxyd zugesetzt und nach weiteren 20 Minuten nochmals 0,2 cm<sup>3</sup>. Nachdem man im ganzen 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt hatte, verdünnte man mit 8 cm<sup>3</sup> Wasser und nutzte ab. Das erhaltene Oxydationsprodukt wurde bis zur Konstanz des Schmelzpunktes aus Aceton umkristallisiert und vor der Analyse im Wasserstrahlvakuum in einer Kugelröhre destilliert, Sdp. 185—193°/11 mm, Smp. 52°, farblose, blättrige Krystallmasse. Analysenwerte und Schmelzpunkt stimmen für Pentadecansäure (Lit. Smp. 51°, 53°). Die Mischschmelzprobe mit der bei gleicher Temperatur schmelzenden Myristinsäure (Smp. 53°) gab eine Schmelzpunktserniedrigung von 6,5°.

$C_{15}H_{30}O_2$ (242,23)	Ber. C 74,31	H 12,48%
	Gef. „ 74,49	„ 12,57%

#### 6. 2-( $\omega$ -Carboxy-n-decyl)-thiophan (VIII).

Zu 2,7 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 17,5 cm<sup>3</sup> Diäthylenglykol, wurden 3,5 g der Ketocarbonsäure VII und 1,75 cm<sup>3</sup> 85-proz. Hydrazinhydrat gegeben. Unter Durchleiten von reinem Stickstoff erwärmt man die gelbe Lösung im Ölbad unter Rückfluss auf 165 bis 170°. Nach einer Stunde wurde der Kühler entfernt und überschüssiges Hydrazinhydrat und Wasser solange abgedampft, bis bei einer Ölbadtemperatur von 205° die Temperatur in der Reaktionsmischung auf 195—200° gestiegen war, worauf bei dieser Innen-temperatur weitere 4 Stunden erhitzt wurde. Nach Abkühlung verdünnte man mit 25 cm<sup>3</sup> Wasser, setzte bis zur Blaufärbung von Kongopapier Salzsäure zu und schüttelte mit Äther aus. Die ätherische Lösung wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, und der nach dem Abdestillieren des Äthers verbliebene Rückstand im Hochvakuum in einer Kugelröhre destilliert. Nach wenig Vorlauf ging die Hauptmenge bei 160—165°/0,02 mm als in der Kälte erstarrendes Öl über. Ausbeute 2,32 g. Aus dem grösstenteils krystallisierenden Vorlauf konnten durch Umkristallisieren aus Petroläther nochmals 0,2 g der Säure VIII erhalten werden. Gesamtausbeute 2,52 g 2-( $\omega$ -Carboxy-n-decyl)-thiophan (75,7%), Smp. 60—62,5°. Durch Umkristallisieren aus Äther-Petroläther oder Aceton erhielten wir die Verbindung in blättchenförmigen Krystallen vom Smp. 65,5°.

$C_{15}H_{28}O_2S$ (272,27)	Ber. C 66,11	H 10,36	S 11,78%
	Gef. „ 65,80	„ 10,44	„ 11,55%

#### Sulfon des 2-( $\omega$ -Carboxy-n-decyl)-thiophans (IX).

0,3 g der Carbonsäure VIII wurden mit 1,2 cm<sup>3</sup> Eisessig und 0,3 cm<sup>3</sup> 30-proz. Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 20 Minuten wurden nochmals 0,3 cm<sup>3</sup>, nach weiteren 20 Minuten noch 0,15 cm<sup>3</sup> 30-proz. Wasserstoffperoxyd zugegeben. Nach der letzten Zugabe erwärmt man noch 20 Minuten weiter. Beim Abkühlen schied sich

ein wenig festes Sulfon aus. Die Ausfällung liess sich durch Zugabe von 8 cm<sup>3</sup> Wasser vervollständigen. Nach Absaugen des Niederschlags, Waschen mit Wasser und Trocknen über festem Kaliumhydroxyd erhielt man 0,26 g Sulfon IX, Smp. 77—77,5°. Es schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton-Petroläther bei 78°.

$C_{15}H_{28}O_4S$ (304,27)	Ber. C 59,16	H 9,28%
	Gef. , , 59,36	, 9,37%

#### 7. 2-( $\omega$ -Carboxy-n-undecyl)-thiophan (X).

Zur Darstellung des Säurechlorids der Carbonsäure VIII wurden 1,75 g VIII mit 1,75 g Thionylchlorid und 2 cm<sup>3</sup> Chloroform im Wasserbad auf 35—40° erwärmt, bis nach etwa 3 Stunden die Gasentwicklung völlig beendet war. Die Reaktionsmischung war dunkelgrün gefärbt. Der Überschuss an Thionylchlorid wurde im Vakuum abdestilliert und ein eventuell noch zurückgehaltener Rest durch dreimalige Vakuumdestillation mit wenig absolutem Benzol entfernt. Nach Verdünnung mit 15 cm<sup>3</sup> absolutem Äther liess man das Säurechlorid unter Rühren zu einer eisgekühlten Diazomethanlösung langsam zutropfen, rührte die Mischung noch 2 Stunden bei 0° und liess sie dann 15 Stunden im Kührraum bei —15° stehen. Nun wurde der Äther im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Methanol aufgenommen, mit einer Suspension von 0,17 g frisch gefälltem Silberoxyd in 4 cm<sup>3</sup> absolutem Methanol versetzt und zuerst ½ Stunde auf 50° erwärmt und schliesslich noch 1 Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Durch Filtration entfernte man hierauf das Silberoxyd, destillierte den Methanolüberschuss im Vakuum ab, löste den ölichen Rückstand in Äther und wusch die ätherische Lösung nacheinander mit verdünnter Salzsäure, Natriumhydrogenkarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung. Das aus dem Äther gewonnene, gelbe Öl wurde im Hochvakuum in einer Kugelröhre destilliert. Sdp. 140—150°/0,01 mm, beträchtlicher Rückstand.

Aus dem Destillat, das den Methylester der gewünschten Verbindung enthielt, wurden nach der Verseifung mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge 0,3 g (16,5% der Theorie) 2-( $\omega$ -Carboxy-n-undecyl)-thiophan gewonnen. Smp. 63°, nach mehrfachem Umkristallisieren aus Aceton.

$C_{16}H_{30}O_2S$ (286,29)	Ber. C 67,06	H 10,56%
	Gef. , , 67,13	, 10,72%

#### 8. Clemmensen-Reduktion von 2-(4'-Methoxybutyl)-thiophanon-(3).

2,5 g der oben genannten Verbindung erhitzte man mit 6 g amalgamierter Zinkwolle, 4 cm<sup>3</sup> Toluol, 4 cm<sup>3</sup> Wasser und 9 cm<sup>3</sup> konzentrierter technischer Salzsäure 4 Stunden am Rückflusskühler. Danach fügte man 2,5 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure zu und setzte weitere 4 Stunden das Erhitzen fort. Diese Operation wurde nochmals wiederholt. Während des Kochens trat Abspaltung von Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Erkalten haben wir vom überschüssigen Zink abgegossen und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Natriumhydrogenkarbonat- und Kochsalzlösung gewaschene Ätherlösung hinterliess nach dem Abdampfen, zuletzt im Vakuum, einen teilweise krystallisierten Rückstand. Zur Reinigung wurde aus Äther-Petroläther umkristallisiert, mehrmals bei 170—180° (Luftbadtemperatur) und 0,02 mm destilliert und bis zur Konstanz des Smp. 56—57° aus Äther-Petroläther umgelöst. Ausbeute 25—30%.

$C_{18}H_{32}O_4S$ (344,31)	Ber. C 62,73	H 9,37	S 9,31	$OCH_3$ 18,02%
	Gef. , , 62,95	, 9,82	, 9,52	, 17,58%
		, 62,37	, 9,90	, 9,18%

Die Substanz enthält keinen aktiven Wasserstoff.

Molekulargewichtsbestimmung: 1,194 mg Substanz in 104,37 mg Tetrabrommethan (Smp. 93,35°, K = 81,06) gaben eine Schmelzpunktserniedrigung  $\Delta T = 2,35^\circ$  (Mittelwert). Daraus berechnet sich ein Molekulargewicht von 332.

Die Verbindung entfärbt in alkoholischer Lösung Jodlösung nicht; mit Natriumnitrit in Eisessig tritt keine Farbreaktion auf.

Die wässrig-alkoholische Lösung der Substanz gibt mit einem Tropfen Ammoniak und Natriumnitroprussidlösung keine Farbreaktion. Eine intensive, rotviolette Farbreaktion wird beobachtet, wenn statt des Ammoniaks 2-n. Lauge zugefügt wird.

#### Sulfon des C<sub>18</sub>-Körpers.

0,80 g des C<sub>18</sub>-Körpers hat man, wie vorher beschrieben, mit Wasserstoffperoxyd oxydiert. Nach dem Abkühlen wurde mit viel Äther versetzt und nach längerem Stehen das Sulfon abgesaugt. Sein Schmelzpunkt lag nach mehrmaligem Umlösen aus Äther bei 130°. Ausbeute 150 mg.

Mit Natriumnitroprussid trat in verdünnt alkoholischer Lösung bei Gegenwart von wenig Lauge Orangefärbung auf.

C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub> S (376,31)	Ber. C 57,40	H 8,57%
	Gef. „ 57,36	„ 8,91%
	„ 57,89	„ 8,75%

#### Zusammenfassung.

2-( $\omega$ -Carboxy-n-decyl)-thiophan, das Thiophan-Analogon der Hydnocarpussäure, liess sich durch Reduktion des 2-( $\omega$ -Carboxy-n-decyl)-thiophanons-(3) nach Wolff-Kishner herstellen. Die letztere Verbindung konnte, ausgehend vom  $\alpha$ -Brombrassylsäuredimethylester, in guter Ausbeute gewonnen werden. Als Nebenprodukt fiel dabei das 2-(n-Tetradecyl)-thiophanon-(3) an.

Im Gegensatz zum Verfahren von Wolff-Kishner führte die Reduktion nach Clemmensen, die wir am 2-(4'-Methoxy-butyl)-thiophanon-(3) untersucht haben, zu einem dimolekularen, teilweise entschwefelten Reaktionsprodukt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 58. Die Krystallstruktur des basischen Kupferbromids CuBr<sub>2</sub>, 3 Cu(OH)<sub>2</sub>

von Franz Aebi.

(15. I. 48.)

### 1. Einleitung.

Über die Krystallstrukturen der basischen Salze ist bis heute verhältnismässig wenig bekannt. Dies hängt vor allem damit zusammen, dass es nur in seltenen Fällen gelingt, genügend grosse und wohl ausgebildete Einkristalle für die röntgenographische Strukturermittlung zu erhalten.

An basischen Halogeniden wurden bis jetzt nur zwei vollständige Strukturermittlungen durchgeführt, nämlich am basischen Cadmiumchlorid CdOHCl<sup>1</sup>) und am natürlichen Atakamit CuCl<sub>2</sub>, 3Cu(OH)<sub>2</sub><sup>2</sup>). Die grosse Stoffklasse der basischen Salze zweiwertiger Metalle wird seit längerer Zeit von Feitknecht und Mitarbeitern<sup>3</sup>) systematisch studiert. Aus den im Laufe dieser Untersuchungen aufgenommenen, sehr zahlreichen

<sup>1)</sup> Hoard und Grenko, Z. Kr. 87, 110 (1934).

<sup>2)</sup> H. Brasseur und J. Toussaint, Bl. Soc. des Sciences de Liège 1942, 555.

<sup>3)</sup> Zusammenfassung und Lit. bei W. Feitknecht, Koll. Z. 92, 257 (1940).