

Poly-azofarbstoff x J; „Selbstkupplungsprodukt“.

13 g (0,05 Mol) 92-proz. J-Säure wurden, wie oben angegeben, diazotiert und in eine eiskalte Lösung von 10 g calc. Soda in 60 cm³ Wasser unter gutem Umrühren eingetragen. Sofort schied sich das schwerlösliche blaue Kupplungsprodukt aus, das nach 24-stündigem Stehen abgesaugt wurde. Das Filtrat war farblos. Zur Reinigung kochte man den Farbstoff mit 600 cm³ 50-proz. Alkohol und dann mit 100 cm³ Wasser aus und saugte jedesmal heiss ab. Das ungelöste Produkt diente zur Untersuchung. Es ist in kochendem Wasser ziemlich schwer löslich, gibt aber doch eine tief reinblaue Lösung.

Untersuchung der Farbstoffe.

Die Untersuchung bezüglich Diffusion, Viskosität und Adsorption an Baumwolle wurde nach den in der vorausgehenden Mitteilung beschriebenen Methoden vorgenommen. Die Ergebnisse wie auch die bekannten Methoden zur Entwicklung auf der Faser sind im theoretischen Teil wiedergegeben.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Kondensationen von Benzil- und Anisilsäure sowie von Xanthydrol mit Thiophen und Thionaphten

von J. Ancizar-Sordo und A. Bistrzycki.

(17. XII. 30)

In den grundlegenden Arbeiten von *Victor Meyer* und seinen Schülern über die Thiophengruppe¹⁾ wurde unter anderm festgestellt, dass das Thiophen mit einigen anderen organischen Verbindungen kondensierbar ist, ähnlich wie das Benzol. So reagiert es mit aromatischen Alkoholen²⁾ bei Gegenwart von Phosphor-pentoxyd oder konz. Schwefelsäure, sowie mit Aldehyden³⁾ unter dem Einfluss von konz. Schwefelsäure + Eisessig, und zwar leichter als das Benzol. In den auf diese Untersuchungen folgenden Jahren wurden nur verhältnismässig wenige weitere Paarungsreaktionen des Thiophens veröffentlicht⁴⁾, so dass unsere Kenntniss dieses Gebietes zu wünschen übrig lässt. Gar keine Erfahrung hat man über

¹⁾ Zusammengefasst in dem Buche: Die Thiophengruppe, Braunschweig (1888).

²⁾ *A. Peter*, B. **17**, 1346 (1884); *Levi*, B. **19**, 1623—24 (1886); *Weisse*, B. **28**, 1537 (1895).

³⁾ *Peter*, B. **17**, 1345; 1341; 1344 (1884); *Töhl, Nahke*, B. **29**, 2205; *Nahke*, B. **30**, 2033; 2038—42 (1897).

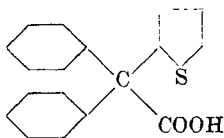
⁴⁾ Vgl. *J. Ancizar-Sordo*, Diss. Freiburg, Schweiz (1930), S. 8—10.

die Kondensationsfähigkeit des Thionaphtens (Benzothiophen oder Thiocumaron), das in dieser Hinsicht überhaupt noch nicht studiert worden ist, während es in seinen Beziehungen zum Thioindigo recht eingehend untersucht wurde. Wir haben nun begonnen, das Thiophen und das Thionaphten verschiedenen Reaktionen zu unterwerfen, und zwar zunächst mit der im hiesigen Laboratorium seit langen Jahren für derartige Reaktionen verwendeten Benzilsäure¹⁾ und der ihr analogen Anisilsäure (p,p'-Dimethoxy-benzilsäure). Das tertiäre alkoholische Hydroxyl dieser Säure zeichnet sich durch seine ausserordentlich leichte Austauschbarkeit aus, so dass man eine Reaktion mit Thiophen und Thionaphten erwarten durfte. Zwar hatte sich gezeigt²⁾, dass diese Säure mit Benzol selbst (und wasserfreiem Zinntetrachlorid) nur langsam und in geringer Masse reagiert; da aber das Thiophen meist reaktionsfähiger ist als das Benzol, z. B. dem Triphenyl-carbinol³⁾ gegenüber, so konnte man dabei auf einen besseren Erfolg rechnen. Trat die gewünschte Paarung ein, so musste man in beiden Fällen zu triarylierten Essigsäuren gelangen, die aller Wahrscheinlichkeit nach, — analog zahlreichen anderen im hiesigen Laboratorium untersuchten carbotertiären Säuren —, durch Abspaltung von Kohlenoxyd („Entcarbonylierung“) in die entsprechenden Triaryl-carbinole übergehen konnten, welche wegen ihrer Analogie mit dem Triphenyl-carbinol ein gewisses Interesse beanspruchen durften. Nachdem wir die hier angedeuteten Versuche — zum grössten Teil mit Erfolg — durchgeführt hatten, haben wir noch einen sekundären aromatischen Alkohol, das Xanthhydrol, mit Thiophen und Thionaphten gepaart, was mit überraschender Leichtigkeit vor sich ging.

Experimenteller Teil.

I. Kondensationen mit Thiophen.

Diphenyl-2-thienyl-essigsäure.



Die Paarung der Benzilsäure mit Thiophen lässt sich zwar mittelst Phosphorpentoxyd, für sich allein oder in Chloroform suspendiert, durchführen, jedoch mit nur mangelhafter Ausbeute. Weit zweckmässiger ist die Verwendung von konz. Schwefelsäure + Eisessig.

¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung in der Diss. von *Max Landolt*, Freiburg, Schweiz (1930), S. 65—66.

²⁾ *Bistrzycki, Mauron*, B. **40**, 463 (1907).

³⁾ *Weisse*, B. **28**, 1537 (1895); **29**, 1402 (1896).

2,3 g Benzilsäure und 1,7 g Thiophen wurden in 20 cm³ Eisessig gelöst und dazu das gleiche Volumen eines Gemisches von gleichen Gewichtsteilen Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) und Eisessig gegeben. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur begann die Ausscheidung eines Reaktionsproduktes, die nach zwei Tagen beendet war. Nun wurde unter Kühlung allmählich kaltes Wasser hinzugegeben und das ausgeschiedene feste Produkt nach dem Filtrieren gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute: 80% der Theorie. Nach zweimaligem Krystallisieren des Produktes aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle wurden farblose Prismen vom Schmelzpunkt 217—218° erhalten.

Sie sind leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Eisessig, dagegen nur mässig löslich in Benzol und Chloroform¹⁾.

Übergiesst man eine Spur der fein gepulverten Säure mit reiner konzentrierter Schwefelsäure, so geht jene mit bräunlich-roter Farbe in Lösung.

0,1603 g Subst. gaben 0,4323 g CO₂ und 0,0742 g H₂O
 0,1241 g Subst. gaben 0,0946 g BaSO₄ (nach *Carius*)
 C₁₈H₁₄O₂S Ber. C 73,42 H 4,80 S 10,90%
 Gef. „ 73,55 „ 5,18 „ 10,47%

Dass der Benzilsäurerest, wie in der Überschrift angegeben, in die α -Stellung zum Schwefelatom des Thiophens getreten ist, wird weiter unten beim Diphenyl-2-thienyl-carbinol bewiesen werden.

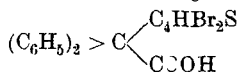
Silbersalz. Aus einer Lösung der Säure in sehr verdünntem Ammoniak, dessen Überschuss man durch Erwärmen vertrieben hat, fällt auf Zusatz von Silbernitratlösung ein weisser, flockiger, lichtempfindlicher Niederschlag.

0,1844 g Subst., im Vakuum getrocknet und mit konz. Schwefelsäure abgeraucht, gaben
 0,0725 g Ag₂SO₄
 C₁₈H₁₃O₂SAg Ber. Ag 26,90 Gef. Ag 27,20%

Der Methylester wurde durch 2-stündiges Erhitzen von 1,5 g Säure, 0,5 g Stangenkali, 10 cm³ Methylalkohol und 3,2 g Methyljodid im Rohr auf 100° erhalten. Ausbeute: 85% der Theorie. Er krystallisiert aus Methylalkohol in mikroskopischen, rechtwinkligen Täfelchen vom Schmelzpunkt 149—150° und löst sich leicht in Benzol und Chloroform, mässig in Äthylalkohol, schwer in Äther und ziemlich schwer in Methylalkohol.

0,1350 g Subst. gaben 0,1016 g BaSO₄ (nach *Carius*)
 C₁₉H₁₆O₂S Ber. S 10,41 Gef. S 10,34%.

Diphenyl-dibrom-2-thienyl-essigsäure.



Wird eine Lösung von 1,5 g Diphenyl-2-thienyl-essigsäure in 25 cm³ Eisessig nach Zusatz von 1,6 g Brom bis zum Aufhören

¹⁾ Alle Löslichkeitsangaben dieser Abhandlung beziehen sich auf das kochende Lösungsmittel.

der Bromwasserstoffentwicklung zum gelinden Sieden erwärmt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen, so scheidet sich die gebildete dibromierte Säure ab, die aus Benzol krystallisiert und bei 213—214° unter Zersetzung und Grünfärbung schmilzt. Rohausbeute fast quantitativ. Die Säure ist leicht löslich in Äthylalkohol, Eisessig und Äther, dagegen nur mässig löslich in Benzol.

0,1767 g Subst. gaben 0,0940 g BaSO₄ (nach *Carius*)

C₁₈H₁₂Br₂O₂S Ber. S 7,10% Gef. S 7,31%

Die Stellung der Bromatome wurde nicht bewiesen, doch darf man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass sie die Stellen 3 und 5 des Thiophenkerns aufgesucht haben.

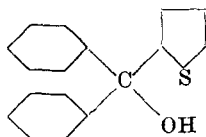
Quantitative Entcarbonylierung der Diphenyl-2-thienyl-essigsäure.

Die Abspaltung von Kohlenoxyd aus der vorliegenden carbodertiären Säure mittelst konz. Schwefelsäure wurde in der im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten und bewährten Weise durchgeführt¹⁾. 0,2017 g Subst. gaben (nach Abzug von 0,75 cm³ beigemengter Luft) 12,45 cm³ feuchtes CO bei 17° und 699 mm Druck.

Ber. für C₁₈H₁₄O₂S—CO 9,52% CO Gef. 6,68% CO

Wie man sieht, entspricht das gefundene Volumen dem berechneten nicht. Es wird höchst wahrscheinlich ein Teil der Diphenyl-2-thienyl-essigsäure sulfoniert und dadurch der Kohlenoxydabspaltung entzogen. Das zeigte sich auch bei der präparativen Entcarbonylierung der Säure, indem das dabei entstehende Carbinol leider in nur unbefriedigender Ausbeute erhalten wurde.

Diphenyl-2-thienyl-carbinol.



Die Verwendung der sonst üblichen Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,84 zur Abspaltung von Kohlenoxyd empfiehlt sich in diesem Falle nicht. Sie wurde ersetzt durch eine Mischung von 10 Volumen absoluter Schwefelsäure und 2 Volumen Eisessig.

1 g höchst fein gepulverte Diphenyl-2-thienyl-essigsäure wurde mit 10 cm³ der eben genannten Mischung von Schwefelsäure und Eisessig übergossen. Nach kurzem Umschütteln trat Kohlenoxydentwicklung ein, indem sich die Lösung bräunlich-rot färbte. Zur Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch auf etwa 35° (nicht höher!) erwärmt. Die Lösung wurde allmählich, unter guter Kühlung,

¹⁾ *Bistrzycki, v. Siemiradzki*, B. **39**, 60 (1906); *Bistrzycki, Ryncki*, Mem. Soc. Frib. Sc. Nat. III (3), 139 (1913); vgl. auch *H. Meyer*, Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verb. II. Aufl. (1909), S. 566—568.

in dünnem Strahle in etwa das zehnfache Volumen Wasser gegossen, wobei sich grünlich-gelbe Flocken ausschieden. Nach dem Filtrieren wurde das so erhaltene Rohcarbinol mit verdünntem Ammoniakwasser aufgekocht, um ein eventuell gebildetes Carbinol-sulfat zu zersetzen. Die ammoniakalische Lösung wurde abfiltriert und der Rückstand auf Ton getrocknet. Er krystallisierte aus Petroläther in zugespitzten, kleinen, intensiv gelben Prismen vom Schmelzpunkt 129—130°. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug leider nur 30% der Theorie.

0,1824 im Vakuum getrocknete Subst. gaben 0,1605 g BaSO₄
 C₁₇H₁₄OS Ber. S 12,05 Gef. S 12,09%

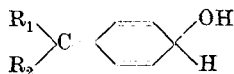
Das Carbinol löst sich leicht in Chloroform, Benzol, Äther und Äthylalkohol, ziemlich leicht in Petroläther.

Dieses Carbinol ist bereits von V. Thomas¹⁾ aus 2-Jodthiophen und Benzophenon nach der Grignard'schen Reaktion mit dem Schmelzpunkt 125° erhalten worden und in der gleichen Art von Gomberg und Jickling²⁾ mit dem Schmelzpunkt 128°. Endlich gewann Wesley Minnis³⁾ es vor kurzem, sowohl aus Phenyl-magnesiumbromid und Phenyl-thienyl-ke-ton, wie auch aus dem sogenannten Benzophenon-dichlorid und Thiophen, mit dem Schmelzpunkt 131°.

Die Darstellung aus dem 2-Jodthiophen beweist die in der Überschrift angenommene Stellung des zentralen Kohlenstoffatoms in der 2-Position des Thiophens. Dass das Jod im angewandten Jodthiophen tatsächlich in der 2-Stellung steht, ergibt sich daraus, dass V. Meyer diese Verbindung in das entsprechende Methylthiophen übergeführt hat, in dem die Stellung des Methyls durch die Synthese aus Lävulinsäure und Schwefelphosphor gesichert ist.

Im Hinblick auf die Farblosigkeit des festen Triphenyl-carbinols ist die Gelbfärbung des Diphenyl-2-thienyl-carbinols sehr auffallend, und bereits V. Thomas, der letzteres Carbinol am eingehendsten untersucht hat, diskutierte die Ursache dieser Färbung, ohne zu einem sicheren Ergebnis zu gelangen. Am ehesten annehmbar erscheint ihm eine chinoide Konstitution des Diphenyl-thienyl-carbinols. Er sagt darüber:

„L'hypothèse de l'isomérisation du carbinol conduirait à assigner au produit coloré une formule avec liaison quinolique, liaison quinolique qui serait ici la cause de la coloration, conformément aux vues de certains auteurs sur la constitution des couleurs dérivées du triphénylméthane. La formule pour les produits d'isomérisation serait donc



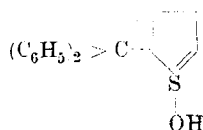
Cette hypothèse, jusqu'à nouvel ordre, me paraît la plus vraisemblable.“

1) Bl. [4] 5, 734 (1909); vgl. auch V. Thomas, Couderc, Bl. [4] 23, 326 (1918).

2) Am. Soc. 35, 446 (1913).

3) Am. Soc. 51, 2143 (1929).

Diese Anschauung von V. Thomas halten wir für wenig wahrscheinlich. Eine chinoide Konstitution wie der Benzolkern kann der Thiophenkern nicht annehmen, doch kann man sich vorstellen, dass seine Bindungen im Carbinol verschoben sind, vielleicht im Sinne des Schemas:

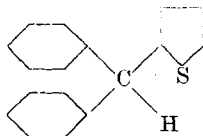


Dann könnte die doppelte Bindung des Zentralkohlenstoffatoms, möglicherweise auch die Vierwertigkeit des Schwefels, die Ursache der Gelbfärbung des festen Diphenyl-2-thienyl-carbinols sein. Die Möglichkeit von Bindungsverschiebungen im Thiophen ist bereits von P. Jacobson¹⁾ in Betracht gezogen worden. Unter den von ihm angegebenen Formeln sei die folgende genannt:



Sollte das Diphenyl-2-thienyl-carbinol einen so konstituierten Thiophenkern besitzen, so könnte man allenfalls seine Gelbfärbung auf die Anwesenheit von drei doppelten Bindungen im Thiophenkern zurückführen. Noch sei bemerkt, dass die Lösung des Carbinols in konz. Schwefelsäure eine etwas tiefere, bräunlich-gelbe Nuance besitzt, als das feste Produkt, die wohl durch die Salzbildung mit dem Hydroxyl zustande kommt. Jedenfalls wird es von Interesse sein, die hier vorliegenden Verhältnisse eingehender experimentell zu prüfen. Für diesen Zweck eignet sich die oben beschriebene Darstellung des Diphenyl-2-thienyl-carbinols nicht, da sie zu geringe Ausbeuten ergibt und nicht immer gleichartig verläuft. Es dürfte sich vielmehr empfehlen, nach der Vorschrift von Wesley Minnis vom sogenannten Benzophenon-dichlorid (Diphenyl-dichlormethan) und Thiophen auszugehen. Solche Versuche sind für die Zukunft in Aussicht genommen.

Diphenyl-2-thienyl-methan.



Glatter als die Abspaltung von Kohlenoxyd erfolgt die von Kohlendioxyd aus der Diphenyl-2-thienyl-essigsäure:

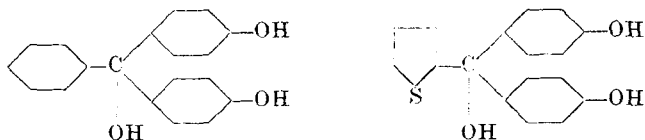
¹⁾ Vgl. dazu V. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der org. Ch., Bd. II, I. Auflage (1920) S. 114.

1 g der Säure, 1,5 g Kaliumhydroxyd und 7 cm³ Wasser wurden im Einschmelzrohr 2 Stunden lang auf 180° erhitzt. Es schied sich ein braunes Öl aus, das beim Erkalten fest wurde. Die Masse wurde fein zerrieben und mit Wasser digeriert, die Lösung vom Rückstand abfiltriert, letzterer ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Rohausbeute: 85% der Theorie. Das so erhaltene Methan wurde aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle krystallisiert und in Form farbloser Blättchen vom Schmelzpunkt 63—64° erhalten. In konz. Schwefelsäure löst es sich in bemerkenswerter Abweichung von Triphenyl-methan¹⁾ mit schwach gelber, grünstichiger Farbe.

0,1624 g Subst. gaben 0,1529 g BaSO₄
 C₁₇H₁₄S Ber. S 12,82% Gef. S 12,93%

Auch dieser Körper ist bereits bekannt. *L. E. Levi*²⁾ erhielt ihn durch Kondensation von Benzhydrol mit Thiophen mittels Phosphorpentoxyd mit dem gleichen Schmelzpunkt. Er gibt an, dass dieses Methan eine Benzolverbindung, (C₆H₅)₂(C₄H₃S)CH · C₆H₆ liefert, die bei 48° schmilzt, was wir bestätigt fanden. Die Konstitution dieser Verbindung, die bisher fraglich war, ist jetzt durch ihren Zusammenhang mit der Diphenyl-2-thienyl-essigsäure erwiesen. Es sei erwähnt, dass *Wesley Minnis*³⁾ beim Kochen von Diphenyl-2-thienyl-carbinol mit Ameisensäure⁴⁾ eine Verbindung vom Schmelzpunkt 174° erhalten hat, die er als das entsprechende Methanderivat betrachtet. Da er aber weder Analysen der Substanz angegeben, noch sonstige Mitteilungen über ihre Eigenschaften gemacht hat, erscheint die Natur dieser Verbindung bis auf weiteres fraglich.

Levi hatte bereits „auf jede nur irgend mögliche Art“ versucht, sein Diphenyl-thienyl-methan in Oxy-, Nitro- oder Amidoderivate überzuführen, was ihm jedoch nicht gelang. Es schien sich jetzt ein anderer Weg zu bieten, um aus dem Diphenyl-2-thienyl-carbinol zu einem Analogon des Benzaurins zu gelangen. Man konnte nämlich hoffen, aus *Anisilsäure* und Thiophen eine p,p-Dimethoxydiphenyl-thienyl-essigsäure zu erhalten, die durch Entcarbonylierung ein Carbinol liefern könnte, das bei der Entmethylierung ein Dioxy-carbinol ergeben sollte, welches das gesuchte Analogon des Benzaurins vorstellen würde.



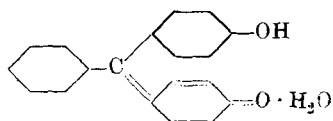
Benzaurin nach *Döbner*⁵⁾

¹⁾ *Baeyer, Villiger*, B. **35**, 1754 (1902); *F. Ullmann*, B. **35**, 1811 (1902).

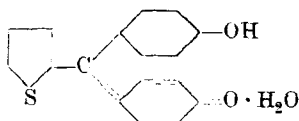
²⁾ B. **19**, 1623 (1886). ³⁾ *Am. Soc.* **51**, 2146 (1929).

⁴⁾ *H. Kauffmann, P. Pannwitz*, B. **45**, 767 (1912); *Guyot, Covache*, C. r. **154**, 121 (1912).

⁵⁾ *Döbner*, A. **217**, 227 (1882); A. **257**, 70 Anm. (1890); vgl. auch *J. Herzig, P. Wengraf*, M. **22**, 606 (1902); *Bistrzycki, Herbst*, B. **36**, 2338 (1903).

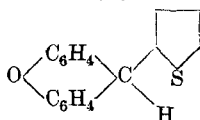


Benzaurin nach R. Meyer¹⁾



In dieser Absicht haben wir wiederholt versucht, Anisilsäure mit Thiophen in ähnlicher Weise zu paaren, wie oben für die Benzilsäure angegeben wurde. Zwar trat Reaktion ein, doch gelang es leider nie, das Produkt derselben rein zu erhalten, so dass diese Versuche vorläufig aufgegeben werden mussten. Ohne Schwierigkeit dagegen liess sich das Xanthidrol mit Thiophen kondensieren.

9-(2'-Thienyl)-Xanthen.



Zu einer Mischung von 2 g Xanthidrol und 1,7 g Thiophen wurden ungefähr 3 g Phosphorpenoxyd in kleinen Anteilen allmählich zugefügt, wobei sich die Masse orangebraun färbte. Nun wurde sie auf etwa 35° erwärmt, indem man noch einige cm³ Äther hinzusetzte. Dann überliess man das Reaktionsgemisch 2 Tage lang sich selbst, versetzte es hierauf unter Kühlung allmählich mit Wasser und trocknete das ausgeschiedene und gut ausgewaschene Reaktionsprodukt auf Ton (Ausbeute: 75 % der Theorie). Es krystallisierte aus Eisessig in leicht gelblich gefärbten, kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 150—151°.

0,1567 g Subst. gaben 0,1348 g BaSO₄
C₁₇H₁₂OS Ber. S 12,14 Gef. S 11,82%

Es darf angenommen werden, dass auch die vorliegende Substanz, in Analogie mit der Verbindung aus Benzhydrol, ein 2-Derivat des Thiophens ist.

Sie ist leicht löslich in Eisessig oder Benzol, ziemlich leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer dagegen in Äther und schwer in Äthylalkohol.

Mit reiner konz. Schwefelsäure gibt sie eine gelbe Lösung von intensiv grüner Fluoreszenz. Eine solche ist schon öfters bei Xanthen-derivaten beobachtet worden²⁾.

Das diesem Methankörper entsprechende Carbinol ist kürzlich von Wesley Minnis³⁾ aus Thienyl-magnesiumjodid und Xanthon dargestellt worden mit dem Schmelzpunkt 168—169°.

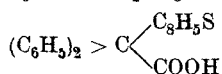
¹⁾ R. Meyer, W. Gerloff, B. 56, 98 (1923).

²⁾ Vgl. dazu: R. Meyer, Z. physikal. Ch. 24, 490, 499, 508 (1897); B. 36, 2968 (1903); Formánek, C. 1906, I. 1805; J. Stark, R. Meyer, C. 1907, I, 1526.

³⁾ Am. Soc. 51, 2146 (1929).

II. Kondensationen mit Thionaphten.

Diphenyl-thionaphtyl-essigsäure.



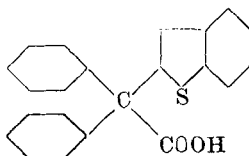
Die Paarung von Benzilsäure mit Thionaphten erfolgte in der gleichen Weise wie die mit Thiophen (siehe oben), unter Verwendung von 2,3 g Benzilsäure und 1,7 g Thionaphten, gelöst in 20 cm³ Eisessig. Zu dieser Lösung wurden 20 cm³ einer Mischung von gleichen Gewichtsteilen konz. Schwefelsäure und Eisessig gegeben. Nach 3-tägigem Stehen der Mischung wurde sie allmählich mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Produkt gewaschen und auf Ton getrocknet (Rohausbeute: 95% der Theorie). Es krystallisierte aus Äthylalkohol in kleinen, farblosen Prismen, die bei 244—245° unter Gasentwicklung und Braunfärbung schmolzen. Sie sind mässig löslich in Äthylalkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Methylalkohol und Äther, schwer löslich in Benzol.

0,1600 g Subst. gaben 0,4490 g CO₂ und 0,0711 g H₂O

0,1437 g Subst. gaben 0,0993 g BaSO₄

C ₂₂ H ₁₆ O ₂ S	Ber. C 76,70	H 4,69	S 9,32%
	Gef. „ 76,54	„ 4,96	„ 9,49%

Die Konstitution der vorliegenden Säure ist fraglich. Vermutlich wird auch in diesem Falle der Benzilsäurerest in die freie 2-Stellung des Thionaphtenkernes eingetreten sein, aber sicher ist das nicht. Durch die Vereinigung mit dem Benzolkern könnte die Reaktionsfähigkeit der CH-Gruppe in 2 abgeschwächt worden sein, während der Benzolkern des Thionaphtens, ähnlich wie beim Naphthalin, reaktionsfähiger geworden sein könnte. Die Formel



sei daher nur unter Vorbehalt gegeben.

Die Diphenyl-naphtyl-essigsäure von *Rentschler*¹⁾ schmilzt fast genau bei derselben Temperatur wie die vorliegende Säure, nämlich bei 244—246°. Die Natriumsalze beider Säuren sind schwer löslich.

Das Natriumsalz krystallisiert aus warmer wässriger Lösung in silberglänzenden Blättchen. Sie wurden bei 120° getrocknet, wobei sie nicht verwitterten.

0,5705 g Subst. gaben 0,1082 g Na₂SO₄

C ₂₂ H ₁₅ O ₂ SNa	Ber. Na 6,28	Gef. Na 6,14%
--	--------------	---------------

Der Diphenyl-thionaphtyl-essigsäure-methylester wurde durch zweistündiges Erhitzen von 1,7 g der Säure mit 0,5 g

¹⁾ Diss. Freiburg, Schweiz (1906), S. 19.

Stangenkali, 10 cm³ Methylalkohol und 3,2 g Methyljodid auf 100^o erhalten. Ausbeute: 85% der Theorie. Der Ester krystallisiert aus Methylalkohol in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 151—152^o. (Der Methylester der oben erwähnten Säure von *Rentschler* schmilzt bei 154—157^o). Der Ester ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Methylalkohol und schwer löslich in Äther.

0,1759 g vakuumtrockne Subst. gaben 0,4966 g CO₂ und 0,0868 g H₂O.

C ₂₃ H ₁₈ O ₂ S	Ber. C 77,05	H 5,96%
	Gef. „ 77,00	„ 5,52%

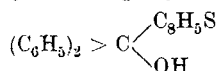
Die quantitative Entcarbonylierung erfolgte nach der eingangs beschriebenen Methode. Die Reaktion war bereits bei 75^o beendet. Weiteres Erhitzen auf 120^o vermehrte das Volumen des abgespaltenen Kohlenoxyds nicht.

0,263 g Subst. gaben (nach Abzug von 0,75 cm³ beigemengter Luft) 9,65 cm³ feuchtes CO bei 17^o und 699 mm Druck.

Ber. für C₂₂H₁₆O₂S—CO: 8,13% CO Gef. 3,97% CO

Auch hier wird höchst wahrscheinlich ein Teil der Säure sulfoniert und dadurch der Reaktion entzogen, wie bei der Diphenyl-2-thienyl-essigsäure und bei der *Rentschler*'schen Säure.

Diphenyl-thionaphtyl-carbinol.



Die präparative Entcarbonylierung der Diphenyl-thionaphtyl-essigsäure erfolgte in fast der gleichen Weise wie die der Diphenyl-2-thienyl-essigsäure, jedoch wurden auf 1 g der ersteren Säure nur 8 cm³ konz. Schwefelsäure und 2 cm³ Eisessig verwendet. Wurde nach beendeter Gasentwicklung die tief rötlich-violette schwefelsaure Lösung in Wasser gegossen, so schieden sich weisse Flocken aus, die nach dem Filtrieren auf Ton getrocknet wurden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug leider nur 35—40% der Theorie. Bei der Krystallisation aus Ligroin ging die Verbindung in farblose, mikroskopische Prismen vom Schmelzpunkt 125—126^o über.

Das Carbinol ist leicht löslich in Ligroin, Benzol oder Chloroform.

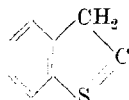
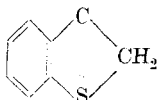
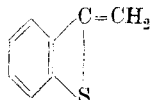
0,1703 g vakuumtrockne Subst. gaben 0,1275 g BaSO₄

C ₂₁ H ₁₆ OS	Ber. S 10,14	Gef. S 10,28%
------------------------------------	--------------	---------------

Die Farblosigkeit des Carbinols war unerwartet, da das oben beschriebene Carbinol aus dem Thiophen ausgesprochen gelb ist. Möglicherweise hat das Thionaphtenderivat eine wesentlich andere Konstitution als der Thiophenabkömmling, indem nämlich der Benzilsäurerest in den Benzolkern eingegriffen haben könnte (Triphenyl-carbinol und die beiden Diphenyl-naphtyl-carbinole sind

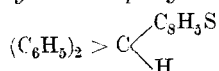
farblos). Auch könnte die innere Konstitution des Thiophenkernes in beiden Carbinolen verschieden sein.

Hier sei darauf hingewiesen, dass die übliche Formel des Thionaphtens von *Weissgerber* und *Kruber*¹⁾ angezweifelt worden ist, weil sie, wie die Autoren sagen, die Tatsache nicht erklärt, dass das Thionaphten eine Natriumverbindung zu bilden imstande ist. Sie haben deshalb noch die folgenden Formeln diskutiert:



Im vorliegenden Falle könnten diese Formeln wohl kaum in Betracht kommen.

Diphenyl-thionaphtyl-methan.

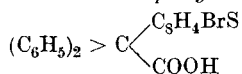


Diese Substanz wurde durch Kohlendioxydabspaltung aus der entsprechenden Carbonsäure in ganz gleicher Weise erhalten, wie das Diphenyl-thienyl-methan (siehe oben). (Ausbeute: 90% der Theorie.) Sie krystallisiert aus absolutem Alkohol in farblosen, kleinen, feinen Prismen vom Smp. 104—105°.

0,1504 g Subst. gaben 0,1148 g BaSO₄
 C₂₁H₁₆S Ber. S 10,68 Gef. S 10,48%

Dieses Methanderivat löst sich leicht in Chloroform, Benzol und Äther, mässig in Äthylalkohol, ziemlich schwer in Methylalkohol. In konz. Schwefelsäure löst es sich beim mässigen Erwärmen mit wenig intensiver grünstichig-oranger Farbe. In dünner Schicht erscheint die Lösung grünlich-gelb.

Diphenyl-bromthionaphtyl-essigsäure.



Bromiert man 1,7 g Diphenyl-thionaphtyl-essigsäure mit 1,6 g Brom nach der für die Darstellung der Diphenyl-dibromthienyl-essigsäure gegebenen Vorschrift, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute eine nur monobromierte Säure. Sie krystallisiert aus Benzol in farblosen, rechtwinkligen Täfelchen, die bei 223—224° unter geringer Zersetzung schmelzen.

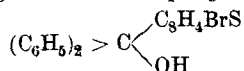
Sie löst sich leicht in Eisessig und Äthylalkohol, ziemlich leicht in Benzol und mässig in Chloroform. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit violettstichig-roter Farbe.

0,1688 g bei 90° getr. Subst. gaben 0,0930 BaSO₄
 C₂₂H₁₅BrO₂S Ber. S 7,58 Gef. S 7,57%

¹⁾ B. 53, 1551 (1920).

Das Bromatom steht wahrscheinlich im Thionaphtenrest und zwar in der 3-Stellung, wie auch das Thionaphten selbst nach *Komppa*¹⁾ zunächst ein 3-Brom-thionaphten liefert.

Diphenyl-bromthionaphtyl-carbinol.

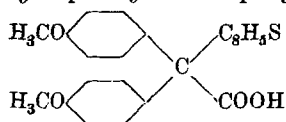


Die Entcarbonylierung der bromierten Säure geht viel leichter vor sich, als die der Diphenyl-thionaphtyl-essigsäure selbst. Die Ausführung war in beiden Fällen die gleiche. Das so in einer Ausbeute von 75% der Theorie erhaltene rohe Carbinol krystallisierte aus Ligroin in farblosen, mikroskopischen, linsenförmigen Täfelchen vom Schmelzpunkt 166—167°.

0,1798 vakuumtrockne Subst. gaben 0,1075 g BaSO₄
 $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{BrOS}$ Ber. S 8,12 Gef. S 8,21%

Das Carbinol ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich löslich in Ligroin und Äther. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit violettstichig-roter Farbe.

4,4'-Dimethoxy-diphenyl-thionaphtyl-essigsäure.



Man versetzt eine Lösung von 2,9 g Anisilsäure und 1,7 g Thionaphten in 20 cm³ Eisessig mit dem gleichen Volumen einer Mischung von gleichen Gewichtsteilen konz. Schwefelsäure und Eisessig, lässt die so erhaltene, rötlich-violette Lösung 2 Tage lang stehen und verfährt im übrigen, wie bei der Kondensation von Benzilsäure und Thionaphten angegeben. Ausbeute: 90% der Theorie. Die erhaltene, aus Eisessig in farblosen, prismatischen Täfelchen krystallisierende Säure schmilzt bei 245—246° unter Zersetzung und Braunfärbung. Sie ist mässig löslich in Aceton, ziemlich schwer in Eisessig, sehr schwer in Äthylalkohol, Benzol oder Chloroform. In konz. Schwefelsäure löst sich die Säure mit violett-roter Farbe auf; in dünner Schicht erscheint die Lösung mehr violett.

0,1773 g Subst. (bei 100° getr.) gaben 0,1026 g BaSO₄
 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$ Ber. S 7,93 Gef. S 7,95%

Was den Ort betrifft, an dem der Anisilsäurerest in die Molekel des Thionaphtens eingegriffen hat, so gelten die gleichen Erwägungen wie bei dem analogen Benzilsäurederivat.

Das Bariumsalz fällt als nahezu unlöslicher, weisser, amorpher Niederschlag aus, wenn eine sehr schwach ammoniakalische Lösung der Säure mit Bariumchlorid versetzt wird.

0,2254 g Subst. (bei 100° getr.) gaben 0,0558 g BaSO₄
 $(\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{S})_2\text{Ba}$ Ber. Ba 14,56 Gef. Ba 14,57%

¹⁾ J. pr. [2] 122, 322 (1929).

4,4'-Dimethoxy-diphenyl-thionaphtyl-essigsäure-methylester.

Ganz so wie die analoge Säure wurde auch die vorliegende in einen Methylester übergeführt. Ausbeute: 90% der Theorie. Rhombenförmige, farblose Tafelchen aus Methylalkohol. Smp. 166—167°.

Der Ester ist leicht löslich in Benzol oder Chloroform, auffallend schwer löslich in Methyl- oder Äthylalkohol.

0,1625 g Subst. (bei 100° getr.) gaben 0,0914 g BaSO₄
 C₂₅H₂₂O₄S Ber. S 7,67 Gef. S 7,73%

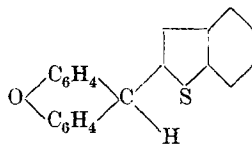
Die Entcarbonylierung der 4,4'-Dimethoxy-diphenyl-thionaphtyl-essigsäure mit Hilfe von konz. Schwefelsäure für sich allein oder in Mischung mit Eisessig gelang leider bisher nicht. Zwar wurde eine deutliche Kohlenoxydabspaltung beobachtet, doch fiel, als diese beendet war und die schwefelsaure Lösung in Wasser gegossen wurde, ein nur minimaler Niederschlag aus. Vermutlich war die Hauptmenge der Säure sulfoniert worden.

9-(Thionaphtyl)-xanthen.

Ein inniges Gemisch von 2 g Xanthydrol, 1,7 g Thionaphten und 3 g Phosphorpentoxyd wurde nach Zusatz von 5 cm³ Äther unter Rückfluss 2 Stunden lang erwärmt und sodann 2 Tage lang sich selbst überlassen. Nach dem Digerieren des Reaktionsgemisches mit kaltem Wasser wurde der hinterbleibende Rückstand (Ausbeute: 50% der Theorie) auf Ton getrocknet und aus Eisessig krystallisiert: Feine, farblose, seidenglänzende Nadeln vom Smp. 172—173°. Der Körper ist leicht löslich in Eisessig oder Chloroform, ziemlich leicht in Äthylalkohol und Benzol, dagegen ziemlich schwer in Äther. Mit reiner konz. Schwefelsäure gibt er eine gelbe Lösung von intensiv blau-grüner Fluoreszenz.

0,1634 g Subst. gaben 0,4820 g CO₂ und 0,0645 g H₂O
 C₂₁H₁₄OS Ber. C 80,21 H 4,49%
 Gef. „ 80,45 „ 4,42%

Obwohl ein experimenteller Beweis hinsichtlich der Eintrittsstelle des Xanthylrestes nicht geführt wurde, darf man mit Wahrscheinlichkeit der Verbindung die Formel



zuschreiben.

Freiburg (Schweiz), I. chem. Labor. der Universität.