

0.1510 g Sbst.: 0.2425 g CO₂, 0.0508 g H₂O. — 0.1606 g Sbst.: 0.0984 g AgBr. — 0.1606 g Sbst.: 0.2482 g BaSO₄.

C₁₁H₁₁OS₂Br. Ber. C 43.54, H 3.66, Br 26.37, S 21.15.
Gef. » 43.8, » 3.76, » 26.07, » 21.26.

Oxydation der Verbindung C₉H₈OS₂.

Die stark alkalische Lösung von 2 g Substanz in 250 ccm verdünnter Natronlauge wurde mit 50 ccm einer 8-prozentigen Ammoniumpersulfatlösung versetzt. Nach wenigen Minuten scheidet sich das Reaktionsprodukt in gelben Flocken ab, die nach sorgfältigem Trocknen aus Xylol oder Tetrachloräthan umgelöst wurden. Das reine Produkt stellt hell goldgelbe, zwischen 206—207° schmelzende Nadeln vor, die in Benzol, Eisessig, Essigäther schwer, in Äther, Aceton, Chloroform, Alkohol sehr schwer, in Petroläther nicht löslich sind.

0.0836 g Sbst.: 0.1864 g CO₂, 0.0270 g H₂O. — 0.0817 g Sbst.: 0.1610 g BaSO₄.

C₁₈H₁₂O₂S₃. Ber. C 60.6, H 3.4, S 26.99.
Gef. » 60.8, » 3.61, » 27.06.

Die Versuche werden fortgesetzt.

200. H. Apitzsch und C. Kelber: Über Thio- γ -pyron-Derivate.

[VII. Mitteilung, aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. April 1910.)

Die Dioxy-thio- γ -pyrondithiophen-dicarbon säureester werden nach H. Apitzsch¹⁾ beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in blaurote Farbstoffe übergeführt, die, waren die Anschauungen über die Natur des Ausgangsmaterials richtig, Verwandte des Thioindigos sein sollten. Das Verfahren erschien jedoch zur Beantwortung dieser Frage nicht einwandfrei, da die heiße Schwefelsäure vielleicht auch eine kompliziertere Reaktion veranlaßt haben konnte. Wir ließen deshalb nach Friedländer²⁾ an Stelle der Ester Alkalisalze der Chlor-essigsäure und des α, α_1 -Disulphydryl-thio- γ -pyron- β, β_1 -dicarbon säureesters³⁾ auf einander einwirken und gelangten so zu den Salzen der O-Dicarboxäthyl-thio- γ -pyron-bis-thioglykolsäure.

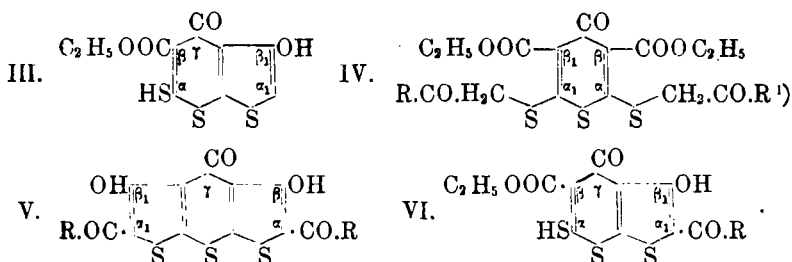
¹⁾ Diese Berichte **41**, 4048 [1908]. ²⁾ Ann. d. Chem. **351**, 390 [1907].

³⁾ Diese Berichte **41**, 4029 [1908].

ein saures, mit Ammoniumpersulfat solche, die auf ein neutrales Kaliumsalz hinweisen. Doch scheinen auch unter Umständen Gemische zu entstehen.

Verwendet man bei der Darstellung des Dioxy-thio- γ -pyrondithiophens die Chloracetate nicht im Überschuß, so erhält man als Nebenprodukt orangefarbenes α -Sulphydryl- β -carboxäthyl-thio- γ -pyron- β_1 -oxythiophen (III), das sich durch seine Löslichkeit in Essigsäure und Alkalicarbonat vom Dithiophenderivat unterscheidet. Die Oxydation in alkalischer Lösung gibt prächtige rote bis violette Lösungen, aus denen Mineralsäuren nicht näher untersuchte braunrote Niederschläge abscheiden.

Die einzelnen Phasen der zu der Dioxyverbindung des Thio- γ -pyrondithiophens führenden Reaktion ließen sich infolge der Unmöglichkeit, die Zwischenprodukte zu reinigen, analytisch nicht verfolgen. Dies gelingt bei den analogen Kondensationsprodukten des Disulphydryl-thio- γ -pyrondicarbonsäureesters mit Chloraceton und mit Brom-acetophenon. Die hier entstehenden Verbindungen (IV, V, VI) krystallisieren gut und wurden analysiert.



Die der Formel V entsprechenden Endprodukte sind im Gegensatz zu dem in Kalilauge relativ leicht löslichen Dioxy-thio- γ -pyrondithiophen in Alkalien sehr schwer löslich. Bei der Oxydation geben sie keine charakteristischen Farbenreaktionen. Mit Phenylhydrazin bilden sie Hydrazone, von denen das Chloraceton-derivat nach der Analyse auffallenderweise statt des erwarteten Di-ein Trihydrazon ist. Ob hieran der Thiopyronkern oder einer der beiden Thiophenringe mit einer Carbonylgruppe beteiligt ist, bleibt unentschieden.

Die durch einseitige Kondensation erhaltenen, der Formel VI entsprechenden Verbindungen sind ebenso wie ihr Analoges (III) von orangefarbener Farbe.

¹⁾ R bedeutet CH₃ bzw. C₆H₅.

Von den Chloraceton-Derivaten ist das erste (IV) farblos, die entsprechende Bromacetophenon-Verbindung blaßgelb. Die mit dem Eintritt des Benzolkerns verbundene Vertiefung der Farbe tritt deutlich auch bei den beiden gelben Endprodukten (V) zutage. Die Diacetylverbindung des gelben Dioxythio- γ -pyrondithiophens, das Isomere des gelben Chloraceton-Endprodukts, ist farblos.

Experimentelles.

β, β_1 -Dioxy-thio- γ -pyrondithiophen, $C_9H_2OS_3(OH)_2$ (I).

16 g β, β_1 -Dicarboxäthyl-thio- γ -pyron- α, α_1 -dithiol¹⁾ werden mit 5.3 g Natriumcarbonat, 20 g (berechnet 11.65 g) chloressigsäuren Natrium und wenig Wasser 15 Minuten auf 60–70° erwärmt. Bei dieser Temperatur vollzieht sich unter Orangefärbung der anfangs hellgelben Flüssigkeit die Bildung des Natriumsalzes der β, β_1 -Dicarboxäthyl-thio- γ -pyronylen-bis-thioglykolsäure, die, ein nicht krystallisierbares gelbes Öl, nicht isoliert zu werden braucht. Nachdem die vorher abgekühlte Lösung mit 10 cem 10-fachnorm. Natronlauge²⁾, versetzt ist, erwärmt man sie wieder auf ca. 50°, bis sie zu einer rotbraunen Gallerte erstarrt. Dann gibt man Eisessig bis zur stark sauren Reaktion zu und kocht bis zum Aufhören der baldbeginnenden Kohlendioxyd-Entwicklung.

Man erhält so die β, β_1 -Dioxyverbindung des Thio- γ -pyrondithiophens in Gestalt eines gelben bis braunen, oft aus feinen Nadelchen bestehenden Niederschlags, der abgenutscht und gut mit Wasser ausgewaschen wird. Ausbeute an Rohprodukt 10 g, gleich 80% der Theorie (ber. 12.8 g).

Die Substanz ist in den üblichen organischen Solvenzien sehr schwer löslich. Aus siedendem Xylol oder Tetrachloräthan umkrystallisiert, bildet sie goldgelbe, glänzende Prismen und schmilzt bei 255° unter Zersetzung. In Natronlauge und Barytwasser sehr schwer, in überschüssiger Kalilauge leicht löslich.

0.1209 g Sbst.: 0.1867 g CO_2 , 0.0172 g H_2O . — 0.1677 g Sbst.: 0.4566 g $BaSO_4$. — 0.1958 g Sbst.: 0.5327 g $BaSO_4$.

$C_9H_2O_3S_3$. Ber. C 42.15, H 1.58, S 37.54.

Gef. » 42.11, » 1.59, » 37.39, 37.36.

Diacetylverbindung, $C_9H_2OS_3(O.CO.CH_3)_2$.

Während alle Versuche, die Dioxyverbindung zu alkylieren, erfolglos waren, gelang die Darstellung einer Diacetylverbindung.

0.64 g Dioxy-thiopyrondithiophen wurden mit 30 g Eisessig, 5 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 15 Minuten am

¹⁾ Im Folgenden kurz mit Dithiol bezeichnet.

²⁾ Die Kaliumsalze und Kalilauge sind nicht zu empfehlen, da bei ihrer größeren Löslichkeit der Endpunkt der Reaktion schwieriger zu erkennen, ein unnötiges Erwärmen des gegen überschüssiges Alkali empfindlichen Reaktionsprodukts aber unbedingt zu vermeiden ist.

Steigrohr gekocht. Nach Zersetzung des überschüssigen Anhydrids mit Wasser scheiden sich auf Zusatz von Kochsalz 0.87 g des schwach gefärbten Rohprodukts ab, das in Benzol, Chloroform, Essigäther, heißem Ligroin löslich, in kaltem Petroläther unlöslich ist.

Rein bildet es farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 174°.

0.0784 g Sbst.: 0.1318 g CO₂, 0.017 g H₂O. — 0.0687 g Sbst.: 0.1412 g BaSO₄.

C₁₃H₈O₅S₃. Ber. C 45.85, H 2.37, S 28.27.

Gef. » 45.85, » 2.42, » 28.22.

α-Sulfhydryl-β-carboxäthyl-thio-γ-pyrone-β₁-oxythiophen
C₇HOS₂(SH)(CO.OCC₂H₅)(OH) (III).

3.2 g Dithiol, 1.06 g Natriumcarbonat und 1.3 g chloressigsäures Natrium wurden wie oben behandelt. Die Ausbeute an Dioxy-thiopyrondithiophen betrug dann nur 0.3 g. Aus dem orangefarbenen essigsäuren Filtrat wurden mit Mineralsäuren 2.4 g der gewünschten Verbindung abgeschieden.

Orangerote Prismen, zuweilen gelbe Nadeln. Beide Formen gehen beim Umkrystallisieren in einander über. In Chloroform, Eisessig, Essigäther, Benzol leicht, in Äther, Petroläther schwerer löslich. Bei 160° färbt die Substanz sich dunkler und schmilzt bei 174.5° unter Zersetzung.

0.1555 g Sbst.: 0.2376 g CO₂, 0.0394 g H₂O. — 0.0966 g Sbst.: 0.2334 g BaSO₄. — 0.1380 g Sbst.: 0.3316 g BaSO₄.

C₁₀H₈O₄S₃. Ber. C 41.64, H 2.80, S 33.37.

Gef. » 41.67, » 2.83, » 33.18, 32.99.

Bis-β-Oxy-thio-γ-pyrondithiophenindigo (II)

wird am besten als Kaliumsalz durch Oxydation der wäßrigen, überschüssiges Ätzkali enthaltenden Lösung der Dioxyverbindung (I) dargestellt.

2.56 g der letzteren wurden in 100 ccm Wasser suspendiert, mit 25 ccm 12-prozentiger Kalilauge in Lösung gebracht und allmählich mit einer ca. 14-prozentigen Ammoniumpersulfatlösung versetzt, bis das Oxydationsprodukt in dicken, tiefschwarzen Flocken abgeschieden ist. Verbrauch wurden ungefähr 50 ccm der Persulfatlösung. Nach gründlichem Auswaschen mit heißem Wasser und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bildet die Substanz ein unlösliches, schwarzes, amorphes und sprödes Pulver. Ein dem Aussehen nach gleiches Produkt erhält man bei der Oxydation mit Ferricyankalium.

Trotz Einhaltens bestimmter Bedingungen schwankt der Kaliumgehalt. Aus der großen Zahl der Bestimmungen seien folgende angeführt, von denen die beiden ersten auf ein saures, die beiden letzten auf ein neutrales Salz stimmen. Oft scheinen Gemische vorzuliegen.

0.2636 g Sbst.: 0.0396 g K_2SO_4 . — 0.1656 g Sbst.: 0.0284 g K_2SO_4 . —
 0.1423 g Sbst.: 0.0434 g K_2SO_4 . — 0.2083 g Sbst.: 0.0590 g K_2SO_4 .

$C_{18}H_3O_6S_6K$. Ber. K 7.17. Gef. K 6.75, 7.7.

$C_{18}H_2O_6S_6K_2$. » » 13.4. » » 13.7, 12.72.

Zur Darstellung des freien Indigos werden die frischgefällten Kaliumsalze mit verdünnter Mineralsäure digeriert. Der gebildete freie Indigo besitzt in feiner Verteilung eine braunrote Färbung, nach dem Trocknen erscheint er schwarz. Er wird zunächst mit heißem Wasser gut ausgewaschen, von neuem mit verdünnter Säure digeriert und wieder ausgewaschen. Nach öfterem Wiederholen dieser Operationen bildete die getrocknete Substanz ein schwarzes, amorphes, unlösliches Pulver, das stets noch einen geringen Aschegehalt aufwies. Es gelang nicht, ein völlig aschefreies Produkt zu erzielen. Die Substanz zeigt keinen Schmelzpunkt. Versuche, sie im Vakuum durch Sublimation zu reinigen, schlugen fehl. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich, ohne zu sublimieren.

Die frisch dargestellten Kaliumsalze werden durch alkalische Hydrosulfitlösung schon in der Kälte in einen rötlich-braunen, nicht näher untersuchten Körper verwandelt. Eine eigentliche Küpe entstand dabei nicht. Gegen die Faser war die Substanz indifferent.

0.3670 g Sbst.: 0.0035 g K_2SO_4 = 0.43 % K. — 0.4011 g Sbst.: 0.0039 g K_2SO_4 = 0.44 % K. — 0.1429 g Sbst. (aschefrei): 0.2210 g CO_2 , 0.0132 g H_2O . — 0.1309 g Sbst. (aschefrei): 0.3496 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_4O_6S_6$. Ber. C 42.49, H 0.79, S 37.82.

Gef. » 42.18, » 1.03, » 36.70.

β, β_1 -Carboxäthyl- α, α_1 -diacetylthio- γ -pyron,

$C_3OS(CO.O_2C_2H_5)_2(S.CH_2.CO.CH_3)_2$ (IV).

Zu einer wäßrigen Lösung von 1.6 g Dithiol in etwas weniger als der berechneten Menge Natriumcarbonat gibt man 1.5 g Chloraceton (ber. 0.93 g) in 30 ccm Alkohol und erwärmt kurze Zeit auf ca. 60°. Man kühlt die blaßgelbe Flüssigkeit ab und versetzt mit Wasser. Dabei scheiden sich schwach rötlich gefärbte Nadeln ab, die aus Essigäther-Petroläther umkrystallisiert wurden.

Glänzende, zu Büscheln vereinigte, farblose Nadeln vom Schnmp. 77°, die, außer in kaltem Petroläther und Ligroin, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Ausbeute quantitativ.

0.1366 g Sbst.: 0.2354 g CO_2 , 0.0580 g H_2O . — 0.1271 g Sbst.: 0.2050 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{20}O_7S_3$. Ber. C 47.19, H 4.66, S 22.25.

Gef. » 47.00, » 4.75, » 22.16.

β, β_1 -Dioxy- α, α_1 -diacetyl-thio- γ -pyrondithiophen,
 $C_9 OS_2(OH)_2(CO.CH_3)_2$ (V),

entsteht in Gestalt seines Alkalisalzes aus der eben beschriebenen Diacetonyleverbindung unter Abspaltung von je 2 Mol. Wasser und Alkohol und unter Ringschluß, sobald sie mit freiem Alkali in Berührung kommt. Durch Umsetzen mit Essigsäure erhält man die freie, schwer lösliche Verbindung, die nur aus hochsiedenden Lösungsmitteln umkrystallisiert werden kann. Die hellgelben Nadeln zersetzen sich bei ca. 300° und färben sich bei Berührung mit Alkalien dunkelgelb.

0.0986 g Sbst.: 0.1656 g CO₂, 0.0220 g H₂O. — 0.1028 g Sbst.: 0.2102 g BaSO₄.

$C_{13}H_8O_5S_3$. Ber. C 45.85, H 2.37, S 28.27.

Gef. » 45.80, » 2.49, » 28.08.

Die Verbindung wird durch vorsichtiges Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin in ein Trihydrazon, $C_{13}H_8O_2S_3(:N.NH.C_6H_5)_3$, verwandelt. Es bildet glänzendrote Tafeln, die sich ohne scharfen Schmelzpunkt bei 261° zersetzen. Die Substanz ist schwer löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, leichter in heißem Nitrobenzol und Äthylenbromid, woraus sie in dünnen, gelben Nadeln krystallisiert.

0.1096 g Sbst.: 0.2436 g CO₂, 0.0438 g H₂O. — 0.1095 g Sbst.: 13.2 ccm N (743 mm, 20°). — 0.1099 g Sbst.: 0.1254 g BaSO₄.

$C_{31}H_{26}O_2N_6S_3$. Ber. C 60.94, H 4.29, N 13.77, S 15.75.

Gef. » 60.60, » 4.47, » 13.73, » 15.67.

α -Sulphydryl- β -carboxäthyl-thio- γ -pyron- α_1 -acetyl- β_1 -oxythiophen, $C_7OS_2(CO.OC_2H_5)(SH)(OH)(CO.CH_3)$ (VI).

3.2 g Dithiol wurden mit 1.06 g Natriumcarbonat in wenig Wasser gelöst, 1 g Chloraceton (ber. 0.93 g) und so viel Alkohol zugegeben, bis eine klare Lösung entstand. Diese wurde 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, abgekühlt, mit 2 ccm 10-fachnorm. Natronlauge versetzt und wieder erwärmt, bis sie zu einer Gallerte erstarrte. Mit Essigsäure wurde dann die geringe Menge (0.13 g) der nebenbei entstandenen Verbindung V, im Filtrat hiervon mit Mineralsäuren die Verbindung VI abgeschieden. Ausbeute an rotgelbem Rohprodukt 2.4 g.

Leicht löslich in Essigäther und in Benzol, schwerer in Chloroform, Alkohol, Äther, Ligroin und in Petroläther. Aus warmem Chloroform umkrystallisiert, orangegelbe Nadeln vom Schmp. 143—144°. Die Substanz war in Alkalien und Ammoniak mit blaßgelber Farbe leicht löslich.

0.1207 g Sbst.: 0.1917 g CO₂, 0.0348 g H₂O. — 0.1458 g Sbst.: 0.3082 g BaSO₄.

$C_{12}H_{10}O_5S_3$. Ber. C 43.59, H 3.05, S 29.12.

Gef. » 43.32, » 3.22, » 29.02.

β, β_1 -Dicarboxäthyl- α, α_1 diphenacyldithiol-thio- γ -pyron,
 $C_9OS(CO.O C_2H_5)_2(S.CH_2.CO.C_6H_5)_2$ (IV),

erhält man in derselben Weise wie das Chloracetonderivat aus dem Dithiol und überschüssigem Brom-acetophenon. Ausbeute quantitativ. Hellgelbe, in Chloroform, Benzol sehr leicht, in Eisessig, Alkohol schwer, in Äther, Petroläther, Ligroin unlösliche Blättchen vom Schmp. 142—143°.

0.1100 g Sbst.: 0.2342 g CO_2 , 0.0440 g H_2O . — 0.1080 g Sbst.: 0.1347 g $BaSO_4$.

$C_{27}H_{24}O_7S_3$. Ber. C 58.23, H 4.35, S 17.29.
 Gef. » 58.07, » 4.46, » 17.13.

β, β_1 -Dioxy- α, α_1 -dibenzoyl-thio- γ -pyrondithiophen,
 $C_9OS_3(OH)_2(CO.C_6H_5)_2$ (V),

wird am besten aus der vorigen Verbindung $C_{27}H_{24}O_7S_3$ auf folgende Weise gewonnen: Zu einer Lösung von 1.11 g der Substanz in 10 ccm Pyridin werden 20 ccm Normalkalilauge gegeben. Dabei fällt das gelbe, unlösliche Kaliumsalz aus, das man mit wäßriger Salzsäure umsetzt. Ausbeute quantitativ. Das Rohprodukt (0.93 g) wird aus Xylol umkrystallisiert. Man erhält 0.79 g tiefgelbe, flache, gezackte Blättchen, die nach vorübergehendem Sintern bei 245° schmelzen und in den üblichen organischen Solvenzien nur schwer löslich sind.

0.1146 g Sbst.: 0.2494 g CO_2 , 0.0298 g H_2O . — 0.1209 g Sbst.: 0.1826 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{12}O_5S_3$. Ber. C 59.44, H 2.6, S 20.72.
 Gef. » 59.35, » 2.9, » 20.75.

α -Sulphydryl- β -carboxäthyl-thio- γ -pyron- α_1 -benzoyl- β_1 -oxythiophen, $C_7OS_2(CO.O C_2H_5)(SH)(OH)(CO.C_6H_5)$ (VI),

wird dargestellt wie die Acetylverbindung $C_{12}H_{10}O_5S_3$. Als Nebenprodukt entsteht in geringer Menge die Dibenzoylverbindung $C_{23}H_{12}O_5S_3$.

Die Substanz bildet orangefarbene, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 157°.

Löslich in Alkalien und den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von kaltem Petroläther und Ligroin.

0.1076 g Sbst.: 0.2049 g CO_2 , 0.0304 g H_2O . — 0.0970 g Sbst.: 0.1724 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{12}O_5S_3$. Ber. C 52.00, H 3.08, S 24.52.
 Gef. » 51.97, » 3.16, » 24.41.