

183. H. Simonis und S. Rosenberg: Über Thiochromone.

[Vorläufige Mitteilung.]

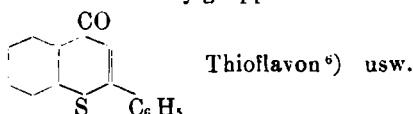
(Eingegangen am 6. April 1914.)

Tiemann hat im Jahre 1886 gezeigt¹⁾, daß man das Cumarin durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid in das Thiocumarin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{O—CS} \end{matrix}$, verwandeln kann, in welchem das Schwefelatom eine größere Beweglichkeit besitzt, als der Sauerstoff der Carbonylgruppe im Cumarin selbst.

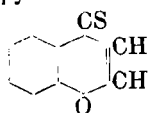
Es gelang uns in gleicher Weise auch die von Simonis mit Petschek²⁾ und Lehmann³⁾ synthetisch auf einem neuen Wege, nämlich aus β -Ketonsäureestern und Phenolen erhaltenen Chromone in die zugehörigen Thiochromone überzuführen.

In diesen Thiochromonen befindet sich das Schwefelatom in einer Carbtionylgruppe, d. h. mit doppelter Bindung an einen Kohlenstoff des Pyronringes gebunden — fungiert also selbst nicht als Glied des Chromonringes.

Verbindungen von letzterer Art sind neuerdings von Ruhemann erhalten worden⁴⁾, wenn auch bisher noch nicht bei den Chromonen selbst⁵⁾, so doch bei den um eine Phenylgruppe reicheren Flavonen; z. B.



Thiochromone oder auch Thioflavone von ersterem Typus scheinen bisher noch nicht hergestellt worden zu sein. Um nun Verwechslungen der beiden Körperklassen auszuschließen, dürfte es sich vielleicht empfehlen, die Thio-benzo- γ -pyrone der Formel:



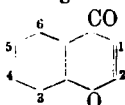
als CS-Thiochromone zu bezeichnen⁷⁾.

¹⁾ B. 19, 1661 [1886]. ²⁾ B. 46, 2014 [1913]. ³⁾ B. 47, 692 [1914].

⁴⁾ B. 46, 2188, 3384 [1913]; 47, 119 [1914]. ⁵⁾ B. 46, 3386 [1913].

⁶⁾ B. 46, 2197 [1913].

⁷⁾ Die Bezeichnung der Stellung des Schwefels mit Ziffern oder griechischen Buchstaben würde mehrdeutig sein. Für die Chromone selbst wurde von dem einen von uns die Bezifferung:



gewählt, die für die CS-Thiochromone konform beibehalten werden soll.

Die bisher von uns dargestellten Di- und Trimethyl-CS-thiochromone zeichnen sich durch eine prächtige Färbung und Krystallisation, ebenso wie durch große Reaktionsfähigkeit aus. Die dickeren Krystallschichten zeigen rote, teilweise bläustichige Farbnuancen. Feine, dünne, durch Fällungen erhaltene Nadeln sind nur schwach gefärbt. Den ein- bis zweimal umkrystallisierten Produkten haftet ein unangenehmer Geruch an. Dieser verliert sich beim häufigen Umkrystallisieren oder schneller beim Kochen einer benzolischen Lösung mit etwas Kupferpulver. Die Färbung der Substanz bleibt dabei erhalten, und sie tritt besonders intensiv bei den Lösungen in organischen Solvenzien zutage.

Von den bisher aufgefundenen Reaktionen erwähnen wir folgende:

Hydroxylamin wirkt leicht auf die Thiocarbonyl-Gruppe ein, wobei dann die gleichen Chromonoxime entstehen, wie bei den entsprechenden Chromonen selbst.

Phenylhydrazin reagiert mit den CS-Thiochromonen bei Gegenwart von Alkali leicht unter Bildung des Chromon-phenylhydrazons, welches letzteres mit den zugehörigen Chromonen selbst nicht zu erhalten ist.

Verdünnte Alkalilauge wirken in der Siedehitze auf Thiochromone (in alkoholischer Lösung) vermutlich aufspaltend ein, wie der Farbenumschlag deutlich erkennen läßt. Aber diese Reaktion ist nicht wie bei den Chromonen selbst eine endgültige, sondern sie läßt sich beim Verdünnen und Ansäuern wieder rückgängig machen; die schöne rote Farbe erscheint nach kurzer Zeit wieder, und es fällt unverändertes Thiochromon aus. Erst bei sehr langem Kochen (2 Tage) tritt Schwefelalkali-Bildung und Zersetzung ein.

Quecksilberchlorid vereinigt sich mit den Thiochromonen zu molekularen additionellen Verbindungen, die grün-gelb gefärbt und geruchlos sind und beim Vereinigen von ätherischen Lösungen sofort ausfallen.

Versetzt man eine Lösung eines Thiochromons in Benzol mit einer eben solchen von Brom, so tritt ein Farbenumschlag ein, der von tiefem Violett über Blau nach Grün hinüber spielt. Bei Überschuß von Brom spaltet sich Bromschwefel ab. Die entstehenden Verbindungen sind unbeständig.



2 g Dimethyl-chromon¹⁾ werden gut gepulvert und in der gleichen Reibschale mit 2 g Phosphorpentasulfid innig verrieben. Dann wird

¹⁾ Petschek und Simonis, B. 46, 2015 [1913].

das Gemisch in einem kleinen Tontopfe im Parraffinbade unter ständigem Rühren auf genau 110° erhitzt, bis die Schmelze zunächst homogen ist und dann anfängt, fest zu werden. Ein weiteres Erhitzen wäre dann nachteilig. Man läßt etwas erkalten und extrahiert die dunkelrote, erstarrte Masse mehrfach mit siedendem Benzol. Besser noch löst siedendes Aceton, das aber wegen der Bildung des übelriechenden Thioacetons nicht empfehlenswert ist. Die Phosphorverbindungen bleiben ungelöst. Die vereinigten Benzol-Extrakte werden zur Trockne verdampft und der dunkelrote, feste Rückstand aus siedendem Alkohol mehrfach umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt scharf 120° ist. Ausbeute 70 % der Theorie.

Das 1.2-Dimethyl-thiochromon bildet glänzende, zinnoberröte Nadeln, die mehrere cm lang erhalten werden können.

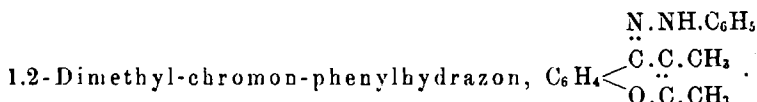
I. 0.1732 g Sbst. (bei 90° getrocknet): 0.4391 g CO_2 , 0.0834 g H_2O . — II. 0.2002 g Sbst.: 0.2435 g BaSO_4 . — III. 0.4412 g Sbst.: 0.24° Sdp.-Diff. in 16.95 g Aceton.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OS}$. Ber. C 69.47, H 5.26, S 16.85. Mol.-Gew. 190.
Gef. » I 69.13, » 5.40, » II 16.70. » III 182.

Die Verbindung löst sich in Äther, Aceton, Chloroform, siedendem Alkohol und Benzol mit tief roter Farbe. Auch Ligroin löst in der Siedehitze. Der basische Charakter des Dimethyl-chromons ist durch den Eintritt des Schwefels stark abgeschwächt, denn das Thiochromon löst sich zwar in starker Schwefelsäure farblos auf, dagegen kaum in Salzsäure. Beim Verdünnen wird in jedem Falle unverändertes Thiochromon zurückerhalten. Die rote alkoholische Lösung wird auf Zusatz einer wäßrigen Hydroxylamin-Lösung in der Wärme entfärbt und aus dem Reaktionsprodukt konnte in quantitativer Ausbeute das 1.2-Dimethyl-chromon-oxim¹⁾, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}:\text{NOH}$, isoliert werden. Schmp. 158° .

Versetzt man eine ätherische Lösung des Dimethyl-chromons mit einer ebensolchen von Sublimat (1 Mol.), so scheidet sich spontan eine gelbe, grünstichige Fällung aus, die nach einigem Stehen eine prächtig grüne Farbe annimmt. Die Mutterlauge wird vollkommen farblos. Das Additionsprodukt, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OS}, \text{HgCl}_2$, bildet grüne, geruchlose Krystallkörner von nur geringer Löslichkeit. Die wäßrige Suspension wird durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Quecksilbersulfid zersetzt.

¹⁾ Petschek und Simonis, B. 46, 2016 [1913].

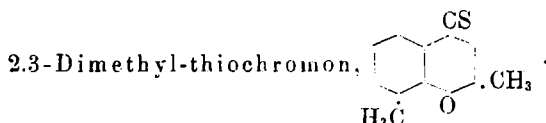


Wenn äquimolekulare Mengen von Dimethyl-thiochromon und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung vereinigt werden, so ist ein Farbenumschlag nicht zu bemerken, auch beim Erhitzen nicht. Setzt man aber einen Tropfen Kalilauge hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, so schlägt die blaurote Farbe in orange um und es macht sich Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar: die geringe Menge des Alkalis wirkt kondensierend. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man eine Stunde am Rückflußkühler und fügt etwas überschüssiges Phenylhydrazin nebst einigen Tropfen Alkali hinzu. Die auf Schwefelsäurezusatz erhaltene, gelbe Ausscheidung des Phenylhydrazons wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und bildet dann schöne, schwach gelbe Prismen vom Schmp. 209°.

I. 0.1714 g Sbst.: 0.4840 g CO_2 , 0.0985 g H_2O . — II. 0.1525 g Sbst.: 14.2 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{17}H_{16}ON_2$. Ber. C 77.27, H 6.06, N 10.61.
Gef. » I 77.01, » 6.43, » II 10.75.

Versuche, die gleiche Verbindung auch aus dem ungeschwefelten Dimethyl-chromon und Phenylhydrazin zu erhalten, waren erfolglos.



Gleiche Gewichtsmengen 2.3-Dimethyl-chromon¹⁾ und Phosphor-pentasulfid wurden bei 120° verschmolzen und die Schmelze wie oben angegeben aufgearbeitet. Die neue Thioverbindung krystallisiert aus Alkohol in bordeauxroten Nadeln vom Schmp. 134°, die sich in Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit dunkelroter Farbe lösen.

I. 0.1785 g Sbst.: 0.4524 g CO_2 , 0.0890 g H_2O . — II. 0.1482 g Sbst.: 0.1831 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{10}OS$. Ber. C 69.17, H 5.26, S 16.85.
Gef. » I 69.12, » 5.58, » II 16.97.

Die Chloroform-Lösung der Verbindung wird durch einige Tropfen Bromlösung vorübergehend tief violett gefärbt.

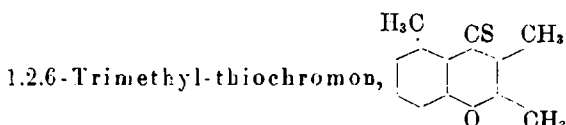
¹⁾ Simonis und Lehmann, B. 47, 697 [1914].



Die aus 1.2.5-Trimethyl-chromon¹⁾ in obiger Weise hergestellte Thioverbindung bildet rubinrote, lange Spieße, die auch in heißem Alkohol recht schwer löslich sind. Schmp. 125°. Die Analysensubstanz wurde bei 80° getrocknet.

0.1939 g Sbst.: 0.4997 g CO₂, 0.1029 g H₂O. — 0.1670 g Sbst.: 0.1910 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂OS. Ber. C 70.58, H 5.88, S 15.69.
Gef. » 70.28, » 5.95, » 15.71.

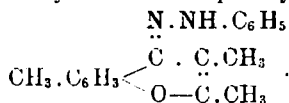


Da für das aus *m*-Kresol und Methyl-acetessigester entstehende Trimethyl-chromon die Stellungen 1.2.6 der drei Methylgruppen sehr wahrscheinlich sind (es wäre auch 1.2.4 möglich)²⁾, so besitzt das entsprechende Thiochromon die oben angegebene Formel. Die Verbindung bildet dunkelrote, blautichige, flache Nadeln vom Schmp. 116° (aus Alkohol). Ausbeute 100 % vom angewandten Chromon.

0.2055 g Sbst.: 0.5300 g CO₂, 0.1094 g H₂O. — 0.1868 g Sbst. 0.2150 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂OS. Ber. C 70.58, H 5.88, S 15.69.
Gef. » 70.36, » 5.96, » 15.81.

1.2.6-Trimethyl-chromon-phenylhydrazon,



Die Verbindung wurde analog dem Dimethyl-chromon-phenylhydrazon (s. o.) aus vorstehendem Thiochromon und Phenylhydrazin dargestellt. Ausbeute 80 % der Theorie. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz bildet gelbe Prismen vom Schmp. 202°.

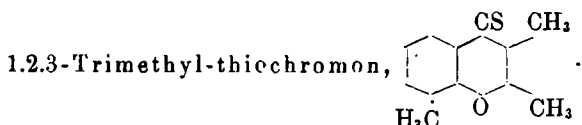
0.1884 g Sbst.: 0.5348 g CO₂, 0.1102 g H₂O.

C₁₈H₁₈N₂O. Ber. C 77.69, H 6.47.
Gef. » 77.42, » 6.55.

¹⁾ Petschek und Simonis, B. **46**, 2019 [1913].

²⁾ B. **46**, 2020 [1913]; **47**, 695 [1914].

Bei längerem Kochen mit verdünnter Mineralsäure findet Spaltung in Trimethyl-chromon und Phenylhydrazin statt. Nur auf diesem Wege war es bisher möglich, aus einem Thiochromon den Schwefel wieder durch Sauerstoff zu resubstituieren und das entsprechende Chromon zu fassen.



Die Verbindung ist insofern leicht in größeren Mengen zu beschaffen, als die Kondensation von Methyl-acetessigester mit dem *o*-Kresol relativ am ergiebigsten ist. Wir erhielten Ausbeuten von 40—50 % gegenüber 7 % mit *m*- und 18 % mit *p*-Kresol. Da auch das Verschmelzen mit dem Phosphorpentasulfid mit nur geringen Substanzverlusten verknüpft ist, so gelingt die Herstellung von z. B. 20 g des 1.2.3-Trimethyl-thiochromons in zwei Tagen ohne Schwierigkeit.

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in roten Nadeln vom Schmp. 139°. Zur Analyse wurden diese bei 100° getrocknet.

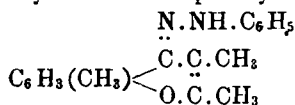
0.1918 g Sbst.: 0.4969 g CO₂, 0.1038 g H₂O. — 0.1822 g Sbst.: 0.2088 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂OS. Ber. C 70.58, H 5.88, S 15.76.

Gef. » 70.65, » 6.06, » 15.69.

Die Lösungen in Äther, Aceton usw. sind tief rot gefärbt; siedendes Benzin löst mit hellroter Farbe. Verdünnte Brom-Chloroform-Lösung erzeugt in der Chloroform-Lösung der Substanz eine Violettfärbung, die bei weiterem Zusatz in grün umschlägt. Mit Phenylhydrazin entsteht das

1.2.3-Trimethyl-chromon-phenylhydrazon.



das aus Alkohol in gelben Prismen krystallisiert und bei 149° schmilzt.

0.1915 g Sbst.: 0.5438 g CO₂, 0.1116 g H₂O.

C₁₈H₁₈N₂O. Ber. C 77.69, H 6.47.

Gef. » 77.45, » 6.53.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.