

der Ansicht bilden, daß die Extraktion des Magmas durch Fluorwasserstoff — und nicht etwa durch Wasserstoff — erfolgt ist<sup>24)</sup>.

Über die pharmakologischen Wirkungen des Zinnwasserstoffs, insbesondere über seine sehr hohe Giftigkeit, wird in einer eigenen Mitteilung berichtet werden.

Aus unserer Beschreibung der Reindarstellung des Zinnwasserstoffes wird bereits klar geworden sein, daß die Kosten der benötigten Chemikalien sehr gering und die der Apparatur immerhin bescheiden sind, daß aber während der ganzen Dauer der Arbeit flüssige Luft als Kühlmittel unentbehrlich ist. Die Grenze, bis zu welcher man Zinnwasserstoff anzusammeln und aufzubewahren sich entschließen wird, ist daher im wesentlichen durch die für flüssige Luft zur Verfügung stehenden Mittel gezogen. Es ist uns eine angenehme Pflicht, bei dieser Gelegenheit dem Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der uns die Mittel zur Beschaffung von Apparaten und namentlich der flüssigen Luft gewährt hat, unseren aufrichtigsten Dank auszusprechen.

### 370. F. Arndt, H. Scholz und P. Nachtwey: Über Dipyrylene und über die Bindungsverhältnisse in Pyron-Ringsystemen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1924.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde der auffällig leichte Übergang von 4-Thio-chelidonsäure-ester (VIII, R = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) in Dipyrylen-tetracarbonsäure-ester (I, R = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) beschrieben und gleichzeitig erwähnt, daß 2.6-Dimethyl-4-thio-pyron und 4-Thio-pyron auf keine Weise zu einer entsprechenden Umwandlung zu bringen sind. Solche tritt dagegen (wie wir erwarteten, s. u.) wieder ein, wenn auch bedeutend schwerer als beim Thio-chelidonsäure-ester, bei dem aus Diphenyl-pyron leicht erhältlichen 2.6-Diphenyl-4-thio-pyron (VIII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), das oberhalb 200° unter Schwefel-Abspaltung in  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\alpha'''$ -Tetraphenyl- $\gamma$ ,  $\gamma'$ -dipyrylen (I, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) übergeht. Dieses ist ein dunkelbraunroter, indifferent, schwerlöslicher und sehr beständiger Stoff; über sein Verhalten gegen Brom siehe unten. Die Farbe ist, namentlich in Lösungen, noch viel intensiver als bei dem Tetracarbonsäure-ester; offenbar beruht dies auf der schon früher hervorgehobenen farbverstärkenden Wirkung der  $\alpha$ -Phenyle, während der eigentliche Chromophor in den gekreuzt konjugierten Doppelbindungen des Dipyrylen-Systems selber zu suchen ist. Interessant ist in dieser Hinsicht der Vergleich mit dem bekannten Dixanthyl (II)<sup>2)</sup>. Man könnte dieses als „Tetrabenzodipyrylen“ bezeichnen; daß es aber kein eigentliches Dipyrylen-System enthält, zeigt sich schon an seiner fast völligen Farblosigkeit; die Ring-Doppelbindungen des Dipyrylens sind hier in den

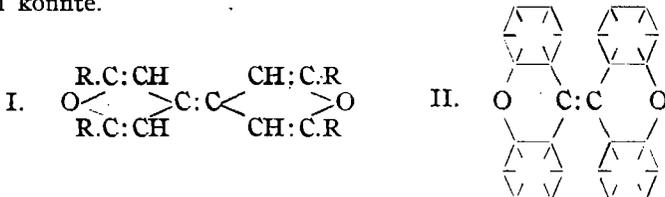
<sup>24)</sup> Trotzdem wäre es nicht uninteressant, die bekannten Versuche zur Synthese von Zinnstein unter Verwendung von SnH<sub>4</sub> statt SnCl<sub>4</sub> oder SnF<sub>4</sub> zu wiederholen (vergl. Daubrée, Synthetische Studien zur Experimentalgeologie, übersetzt von A. Gurlt [Braunschweig 1880], S. 23ff.; R. Marc, Vorlesungen über d. chem. Gleichgewichtslehre u. ihre Anwendung auf d. Probleme der Mineralogie, Petrographie u. Geologie [Jena 1911], S. 16).

<sup>1)</sup> B. 56, 2406 [1923].

<sup>2)</sup> Gurgenjanz und v. Kostanecki, B. 28, 2310 [1895]; Hantzsch und Denstorff, A. 349, 14 u. 31 [1906].

Benzolringen „aufgelöst“<sup>3)</sup>). Jedoch müssen an der Farbvernichtung auch die Ring-Sauerstoffatome Anteil haben, denn Di-biphenylen-äthen, in welchem sie durch direkte Bindungen zwischen den Benzolringen ersetzt sind, ist wieder rot gefärbt. Auf diese Wirkung des Ring-Sauerstoffs wird am Schluß zurückzukommen sein.

Mit dem genannten konstitutiven Unterschied zwischen Dixanthylen und Tetraphenyl-dipyrylen hängt es wohl auch zusammen, daß die Bildungsbedingungen beider verschieden sind: Aus Xanthion bildet sich, wie wir feststellten, kein Dixanthylen, umgekehrt bleibt Diphenyl-pyron unter den Reduktionsbedingungen, die aus Xanthion Dixanthylen erzeugen, unverändert, auch bei Anwendung von Magnesiumpulver. Letztere Tatsache spricht gegen die Annahme, daß die von Baeyer und Piccard<sup>4)</sup> durch Reduktion von Dimethyl-pyron erhaltenen, intensiv gefärbten Stoffe zur Dipyrylen-Reihe gehören, was man sonst aus einigen Angaben der genannten Autoren schließen könnte.



Die eingangs erwähnten Tatsachen zeigen, daß 4-Thio-pyrone offenbar nur dann in Dipyrylene übergehen, wenn sie in  $\alpha$ -Stellung acidifizierende<sup>5)</sup> Substituenten tragen (Carboxäthyl, Phenyl), und umso leichter, je stärker deren acidifizierende Wirkung ist. Da die „Dipyrylen-Reaktion“ sich in Abwesenheit von fremden Stoffen oder Lösungsmitteln vollzieht, so muß die genannte Abstufung schon in der Konstitution der 4-Thio-pyrone selbst begründet sein, und diese konstitutiven Unterschiede müssen ihrerseits an den acidifizierenden Einflüssen aus der  $\alpha$ -Stellung liegen. Dies führt dazu, den Angelpunkt der Frage in den „basischen Eigenschaften“ des Pyron-Ringsauerstoffs zu suchen, welche ja durch die benachbarten acidifizierenden Substituenten geschwächt oder aufgehoben werden können.

Unter „basischen Eigenschaften“ von O (oder N) verstehen wir heute die Fähigkeit zur Addition (Koordination) eines H oder einer Kohlenstoff-Bindestelle, wobei der neue Addend von sich aus eine positive Ladung mitbringt, die ihn zur Addition an den negativen  $\bar{\text{O}}$  (oder viel stärker an den  $\bar{\text{N}}$ ) trieb und die nunmehr als positive Überschußladung des ganzen „-onium“-Komplexes erscheint; ihr steht die negative Ladung des Salz-Anions heteropolar gegenüber. Der Stickstoff betätigt dabei die volle Koordinationszahl 4, der Sauerstoff meist<sup>6)</sup> nur die Koordinationszahl 3.

<sup>3)</sup> Ähnliche Überlegungen sind schon von Thiele, A. **347**, 290 [1906], bei den Kondensationsprodukten des Cyclopentadiens, Indens und Fluorens angestellt worden; jedoch ließen sich aus diesen drei Grundsubstanzen nicht die einander genau entsprechenden Derivate darstellen.

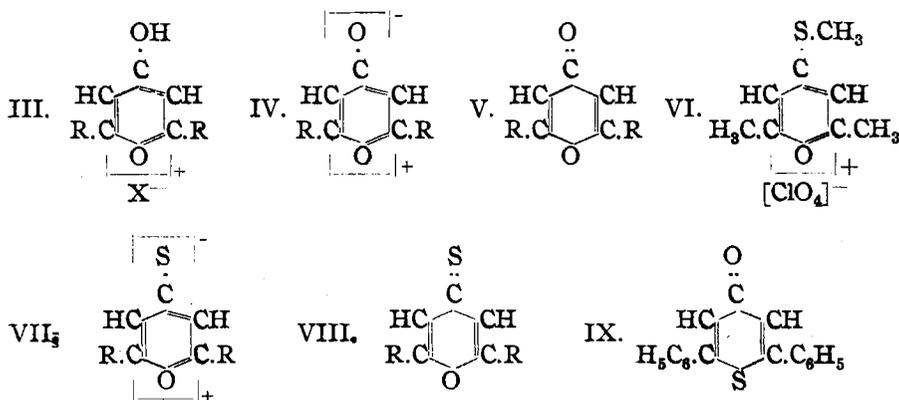
<sup>4)</sup> A. **384**, 209 [1911], **407**, 332 [1914].

<sup>5)</sup> Der noch heute dafür gebrauchte Ausdruck „negative“ Substituenten sollte endlich einmal aufgegeben werden; vergl. W. A. Noyes, B. **57**, 1233 [1924]. Will man auch hier elektropolare Gesichtspunkte benutzen, so muß man die Ursache für die acidifizierenden Eigenschaften gerade darin sehen, daß das bindende Atom solcher Gruppe ausgesprochen positive Wertigkeit besitzt.

<sup>6)</sup> vergl. hierzu J. Piccard, Helv. **7**, 802 [1924], Fußnote 2.

Die von Baeyer, Hantzsch u. a. begründete Auffassung der Pyryliumsalze ist daher heute durch Formel III (oder eine entsprechende mit zentrischen Bindungen) wiederzugeben, nach welcher der Ring-Sauerstoff „basische Eigenschaften“ betätigt, indem er nämlich innerhalb des Ringes, der dadurch zu einem „aromatischen“ wird, mit der Koordinationszahl 3 auftritt und aus den Bindungsverhältnissen der benachbarten C-Atome sich eine positive Ladung dieser Molekelgegend ergibt.

Es ist, besonders von Collie, vermutet worden, daß auch die freien Pyrone solchen „aromatischen“ Ring enthalten und eine Art innerer Salze zwischen „basischem“ Ring-Sauerstoff und „saurem“  $\gamma$ -Sauerstoff darstellen, die heute durch Formel IV wiederzugeben wären<sup>7)</sup>. Diese Auffassung, die auch die Unfähigkeit der Pyrone zu Keton-Reaktionen erklären soll, ist von den meisten Forschern abgelehnt worden. Will man sie aber als möglich gelten lassen, so muß man sie noch mehr bei den 4-Thio-pyronen in Betracht ziehen; denn die Neigung des Schwefels, in der „-o“-Form zu reagieren, ist viel größer als die des Sauerstoffs. Tatsächlich vermutet Hantzsch<sup>8)</sup>, daß in den rötlichen Lösungen des Dimethyl-4-thio-pyrons letzteres z. T. in einer Konstitution vorliegt, die heute durch Formel VII (R = CH<sub>3</sub>) wiederzugeben ist. Dem festen Dimethyl-thio-pyron schreibt er allerdings Formel VIII zu, ebenso dem Dimethyl-pyron Formel V, zu der ihm die Lichtabsorption Anhaltspunkte gibt.



Nun ist aber die oben dargelegte Abstufung im Verhalten der 4-Thio-pyrene sehr gut durch Formeln VII und VIII darstellbar, wenn VII für den Typus des Dimethyl-thio-pyrons gilt und bedeutet, daß der Sauerstoff hier innerhalb der Molekel „basische“ Funktion und der Schwefel saure Mercaptan-Funktion betätigt:

Bekanntlich erleiden wahre Thio-ketone, wenn auch nicht so leicht wie Thio-chelidonsäure-ester, eine der Dipyrylen-Reaktion analoge Umwandlung; so geht Thio-benzophenon in Tetraphenyl-äthylen über. Dimethyl-thio-pyron dagegen ist nach Formel VII gar kein Thio-keton, und damit ist das Ausbleiben der Dipyrylen-Reaktion erklärlich. In dem Maße aber, wie die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs, auf denen die Konstitution VII beruht, durch acidifizierende Substituenten in  $\alpha$  geschwächt werden, in dem Maße werden sich die Bindungsverhältnisse in Richtung auf Formel VIII verschieben, d. h. in dem Maße wird das betreffende Thio-pyron den Charakter eines wahren Thio-ketons annehmen und zur Dipyrylen-Reaktion befähigt

<sup>7)</sup> Formel IV steht zu der Collieschen in demselben Verhältnis wie die Pfeiffer'schen Betain-Formeln zu den alten Ringformeln der Betaine.

<sup>8)</sup> B. 52, 1540 [1919].

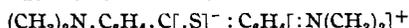
werden. Thio-chelidonsäure-ester kommt also der Konstitution VIII nahe, während Diphenyl-4-thio-pyron eine Zwischenstellung zwischen VII und VIII einnimmt. Es sei betont, daß beide Formeln, namentlich VII, extreme Formulierungen darstellen; ein ausgesprochener Betain-Dipol wie VII ist Dimethyl-thio-pyron nach seinen Löslichkeitsverhältnissen usw. sicher nicht. Nach den neuen Auffassungen, nach denen es sich nicht um eine diagonale „Bindung“, sondern letzten Endes um Verschiebung von Elektronen-Bahnen handelt, sind aber alle Zwischenstufen denkbar.

Daß solche Abstufung vorliegt, zeigt sich nun auch noch an anderen Tatsachen. Einen gewissen Fingerzeig gibt schon die Farbe dieser Thio-derivate. Thio-chelidonsäure-ester ist dunkelblaugrün gefärbt, also sehr nahe der blauen Farbe der wahren<sup>9)</sup> Thio-ketone; seine konz. Lösungen sind jedoch in der Durchsicht dunkelrot. Diphenyl-thio-pyron ist in fester Form rot, seine Lösungen sind auch dichroitisch und in starker Verdünnung grün. Dimethyl-thio-pyron und Thio-pyron sind dagegen gelb, ihre Lösungen z. T. rötlich, zeigen aber niemals den grünen Farbton. Während wir aus Dimethyl-thio-pyron, nach den Angaben von Hantzsch, mit Dimethylsulfat und Überchlorsäure glatt ein Perchlorat VI erhielten, bleibt Thio-chelidonsäure-ester bei ganz gleicher Behandlung größtenteils unverändert, daneben wird nur etwas Methylmercaptan gebildet; die Methylierung des Schwefels erfolgt hier also nur insoweit, als er hydrolytisch abgespalten wird. Ferner geben wahre Thio-ketone mit den üblichen Keton-Reaganzien unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff die gleichen Kondensationsprodukte wie die entsprechenden Ketone. Dem entspricht es, daß wir aus Thio-chelidonsäure-ester sehr leicht das Semicarbazon des Chelidonsäure-esters, aus Diphenyl-thio-pyron das Oxim des Diphenyl-pyrons erhielten, dagegen kein derartiges Produkt aus Dimethyl-thio-pyron.

Damit sind zum ersten Male solche Keton-Kondensationsprodukte einfacher Pyrone gewonnen worden. Aus dem schwefel-freien Chelidonsäure-ester oder Diphenyl-pyron konnten wir sie dagegen nicht erhalten. Hieraus folgt, daß die Unfähigkeit der Pyrone zu Keton-Reaktionen nicht, oder jedenfalls nicht nur, auf einer Konstitution entsprechend IV beruhen kann; denn wenn man schon den  $\gamma$ -Thioderivaten des Chelidonsäure-esters und Diphenyl-pyrons im wesentlichen Formel VIII zuschreiben muß, so gilt erst recht V für die schwefel-freien Stoffe. Ob diese auch für Dimethyl-pyron gilt, ist dagegen eine andere Frage. Da aus diesem nicht einmal über das 4-Thioderivat ein Semicarbazon oder Oxim zu erhalten ist, so kann man schließen, daß seine Konstitution immerhin eine gewisse Annäherung an IV zeigt; der Befund von Hantzsch über die Lichtabsorption kann das wohl nicht widerlegen. Für einen Unterschied zwischen Dimethyl-pyron und Diphenyl-pyron im Sinne der Formeln IV und V spricht ihr Verhalten gegen Brom.

Wie Hantzsch<sup>10)</sup> fand und wir bestätigen können, wirkt Brom auf Dimethyl-pyron in trockenem Chloroform nicht ein, sondern nur, wenn gleichzeitig Bromwasser-

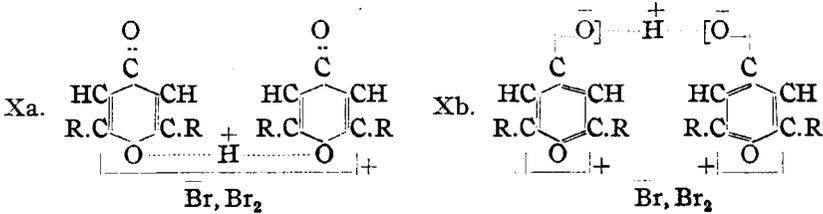
<sup>9)</sup> Tetramethyldiamino-thiobenzophenon zeigt auch Rot-Grün-Dichroismus. Seine Bindungen dürften von der reinen Thioketon-Form in Richtung auf



verschoben sein, wie ähnliches schon Viktor Meyer vermutete.

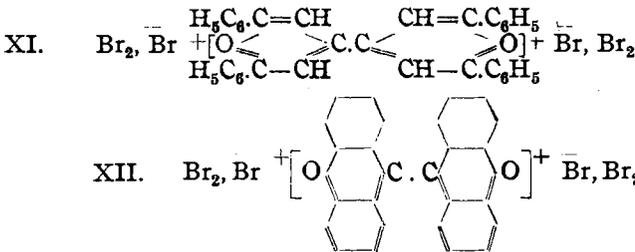
<sup>10)</sup> Hantzsch und Denstorff, A. 349, 20 u. 39 [1906].

stoff zugegen ist oder sich bilden kann, was z. B. bei ätherischer Bromlösung der Fall ist: Dann entsteht ein orangefarbener Niederschlag aus 2 Mol. Dimethyl-pyron, 1 Mol. HBr und 2 Atomen Brom, den Hantzsch „Bis-Dimethyl-pyron-Hydrotribromid“ nennt; er nimmt an, daß der Wasserstoff an beide Keto-Sauerstoffatome durch „Nebervalenz“ gebunden sei. Da wir aber heute auch die Bildung der „onium“-Salze auf dieselben Vorgänge zurückführen wie die, denen man früher durch den unklaren Begriff „Nebervalenz“ beizukommen suchte, so besteht heute kein Grund<sup>11)</sup> mehr, den Stoff nicht als Pyryliumsalz aufzufassen nach Formel Xa oder vielleicht noch besser Xb. Nach beiden tritt der H<sup>+</sup> mit der Koordinationszahl 2 auf, wie in den Salzen aus 2 NH<sub>3</sub> und 1 Säure; Farbträger ist das Perbromid-Anion; Xb bedeutet eine Mittelstufe zwischen III und IV.



Anders dagegen verhält sich Diphenyl-pyron gegen Brom: Hier fällt auch in Chloroform bei völliger Abwesenheit von Bromwasserstoff ein gelber, kristalliner Stoff, der erheblich mehr Brom enthält, allerdings leicht Brom abgibt und endlich in Bis-Diphenyl-pyron-Hydrotribromid X (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) übergeht. Schließlich treten also auch hier die basischen Eigenschaften des Pyrons in ihr Recht; aber die primäre direkte Brom-Addition läßt darauf schließen, daß im Diphenyl-pyron additionsfähige Doppelbindungen vorhanden sind (wie im Chromon und Flavon), die dem Dimethyl-pyron fehlen. Auf Lösungen von Chelidonsäure-ester wirkt Brom weder in Anwesenheit noch in Abwesenheit von Bromwasserstoff; die basischen Eigenschaften fehlen hier ganz; daß auch die Brom-Addition ausbleibt, muß an den Carboxäthylen liegen.

Im Anschluß hieran ist auch die Einwirkung von Brom auf die Dipyrylene zu behandeln. Tetraphenyl-dipyrylen gibt in verd. Chloroform-Lösung mit Brom sofort einen ebenfalls dunkelbraunroten Niederschlag, der durch einfache Addition von 6 Atomen Brom entstanden ist. An die Doppelbindungen kann das Brom nicht addiert sein, denn dann wäre die Farbe des Produktes nicht zu erklären. Wir nehmen daher an, daß der Stoff nach Formel XI als Tetraphenyl-dipyroxonium-perbromid aufzufassen ist.



<sup>11)</sup> Die Hydroperbromide der acyclischen ungesättigten Ketone zeigen andere Zusammensetzung und ganz anderes Verhalten; es erscheint uns daher nicht gerechtfertigt, wenn Hantzsch sie mit obigem Stoff in Parallele stellt; vergl. Vorländer, A. 341, 43 [1905].

Die Reaktion verläuft danach so, daß 2 von den 6 Atomen Brom zu  $-1$ -wertigem  $\text{Br}^-$  reduziert werden und dafür der ganze Dipyrylen-Komplex 2 positive Ladungen erhält, die in den veränderten Bindungsverhältnissen der C-Atome stecken, ohne daß an Zahl und Lage der Atome im Dipyrylen etwas geändert wird. Dipyrylen-tetracarbonsäure-ester wird dagegen, wie früher erwähnt, durch Brom unter Entfärbung anscheinend völlig zerstört; hier greift das Brom offenbar an den Doppelbindungen an; vermutlich weil, infolge der Aufhebung der basischen Eigenschaften durch die Carboxäthyle, die Bildung von Pyroxoniumsalzen nicht möglich ist.

Auch Dixanthylen bildet mit Brom ein Additionsprodukt, das im Gegensatz zum Dixanthylen ziegelrot gefärbt ist. Hantzsch und Denstorff<sup>12)</sup> geben an, daß dieses vier Atome Brom enthalte und schließen auf chromophore Addition von 2 Br an je 1 O. Diese schien uns vom heutigen Standpunkt so unwahrscheinlich, daß wir die Zusammensetzung des Bromids nachprüften: wir finden, daß es nicht vier, sondern ebenfalls sechs Atome Brom enthält. Danach ist es, ganz entsprechend, als Dixanthoxoniumperbromid (XII) aufzufassen, analog dem braunroten Dixanthoxoniumnitrat von Werner<sup>13)</sup>. Das Auftreten der Farbe bei der Brom-Addition erklärt sich dadurch, daß beim Umklappen der Bindungen nunmehr 4 von den Pyron-Doppelbindungen außerhalb der Benzolringe zu liegen kommen.

Zum Schluß noch ein Wort über die Farblosigkeit der gewöhnlichen Pyrone. Man hat diese wohl auch durch die Formel IV erklären wollen; da aber für Derivate wie Chelidonsäure und Diphenylpyron, wie gezeigt, nur Formel V in Betracht kommt, so kann man fragen, warum z. B. Diphenylpyron nicht dieselbe gelbe Farbe besitzt wie Dibenzal-aceton, mit dem es nach V die chromophore gekreuzte Konjugation gemeinsam hat. Hier liegt offenbar dasselbe Verhältnis vor wie zwischen Dixanthylen und Di-biphenyläthen: Der Ring-Sauerstoff rückt die Lichtabsorption aus dem Sichtbaren<sup>14)</sup>.

Entsprechende Versuche wie bei den 4-Thio-pyronen sind auch in der Pyridon-Reihe in Angriff genommen; bisher ist es uns aber nicht gelungen, die viel stärkeren basischen Eigenschaften des Stickstoffs genügend herabzusetzen, obschon man hier auch am Stickstoff selbst substituiert.

## Beschreibung der Versuche.

### 4-Thio- $\gamma$ -pyron.

$\gamma$ -Pyron wird mit der doppelten Menge reinen gelben Phosphorpentasulfids  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht, die abfiltrierte Lösung sowie der Benzol-Extrakt des Rückstandes im Vakuum eingedampft und aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisiert. Ockergelbe Nadeln, Schmp.  $49^{\circ}$ . Geruch intensiv, etwas an Pyridin erinnernd, aber noch unangenehm. Ziemlich leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Mitteln. Gibt mit ätherischer Mercurichlorid-Lösung hellgelben Niederschlag.

0.1083 g Sbst.: 0.2109 g  $\text{CO}_2$ , 0.0357 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.2251 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_4\text{OS}$ . Ber. C 53.5, H 3.6, S 28.6. Gef. C 53.1, H 3.7, S 28.6.

Erhitzen auf  $100^{\circ}$  oder von Dimethyl-4-thio-pyron auf  $150$ – $200^{\circ}$ , mit oder ohne Kupfer, gibt je nach Versuchsdauer unveränderten Ausgangsstoff oder ölige braune Zersetzungsprodukte.

<sup>12)</sup> A. 349, 14 u. 31 [1906].    <sup>13)</sup> B. 34, 3307 [1901].

<sup>14)</sup> vergl. Shibata und Nagai, C. 1924, II 1688.

2.6-Diphenyl-4-thio- $\gamma$ -pyron (VII oder VIII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

1 g Diphenyl-pyron, in 50 ccm Benzol gelöst, wird mit 2–3 g reinem Phosphorpentasulfid  $\frac{3}{4}$ –1 Stde. am Rückfluß gekocht, heiß filtriert, eingedampft und aus Alkohol krystallisiert. Oft ist noch ein erheblicher Teil des Produktes in dem Phosphorsulfid enthalten; man löst dieses in heißer Ammoniumsulfid-Lösung und krystallisiert den Niederschlag ebenfalls aus Alkohol. Bläulichrote, etwas dichroitische Nadeln, Schmp. 173°. Bei 100° beliebig lange beständig. Lösung in Alkohol orange, konzentrierte Lösung in Benzol rötlich-dichroitisch, verdünnte hellgrün.

0.1119 g Sbst.: 0.3172 g CO<sub>2</sub>, 0.0475 g H<sub>2</sub>O, 0.0995 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>OS. Ber. C 77.2, H 4.5, S 12.1. Gef. C 77.3, H 4.7, S 12.2.

$\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\alpha'''$ -Tetraphenyl- $\gamma$ ,  $\gamma'$ -dipyrylen (I, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

2.6-Diphenyl-4-thio- $\gamma$ -pyron wird im Kölbchen auf 220–230° erhitzt; die Schmelze wird nach 5–10 Min. fest, gleichzeitig sublimiert etwas Schwefel hoch. Der erkalteten Schmelze wird mit konz. Ammoniumsulfid-Lösung in der Wärme der noch beigemengte freie Schwefel entzogen, dann mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und aus Xylol umkrystallisiert. Dunkelrotbraune, glänzende Nadeln, Schmp. 313°. Kaum löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Chloroform, leichter in Schwefelkohlenstoff, am leichtesten in Pyridin. Lösungen intensiv dunkelrot. Gegen wäßrige Säuren und Laugen völlig beständig. Konz. Schwefelsäure nimmt in der Kälte schwer mit olivgrüner Farbe, in der Wärme leicht mit hellroter Farbe auf.

0.1216 g Sbst.: 0.3927 g CO<sub>2</sub>, 0.0577 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 87.9, H 5.2. Gef. C 88.1, H 5.3.

Tetraphenyl-dipyroxonium-perbromid (XI).

Fällt beim Versetzen einer Chloroform-Lösung von Tetraphenyl-dipyrylen mit solcher von Brom als dunkelbraunroter, feinkrystalliner Niederschlag, der nach Waschen mit Äther rein ist. Schmp. 275–280° (unt. Zers.). In allen Mitteln unlöslich und recht beständig.

0.1214 g Sbst.: 0.1922 g CO<sub>2</sub>, 0.0287 g H<sub>2</sub>O, 0.0616 g Br.

C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 43.2, H 2.6, Br 50.8. Gef. C 43.2, H 2.6, Br 50.7.

Dixanthoxonium-perbromid (XII).

Wurde durch Versetzen einer Schwefelkohlenstoff-Lösung von Dixanthylen mit solcher von Brom als hellziegelroter Niederschlag erhalten und mit Äther gewaschen. Alle Eigenschaften stimmten mit den Angaben von Gurgenzan und v. Kostanecki sowie Hantzsch und Denstorff<sup>15)</sup> überein: Schmp. 215–220° (unt. Zers.), Rückbildung von Dixanthylen bei Erwärmen mit alkohol. Schwefeldioxyd-Lösung, usw.

0.1218 g Sbst.: 0.1653 g CO<sub>2</sub>, 0.0231 g H<sub>2</sub>O, 0.0697 g Br<sup>16)</sup>.

C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>. Ber. C 37.2, H 1.9, Br 57.1. Gef. C 37.0, H 2.1, Br 57.2.

(C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. Br 47.0!)

<sup>15)</sup> A. 349, 31 [1906].

<sup>16)</sup> Der Vergleich dieser Totalanalyse mit den um 10% falschen Bromwerten von Denstorff zeigt drastisch die große Überlegenheit der von uns angewandten Dennstedtschen Methode; vergl. B. 57, 763 [1924].

## Verhalten von Diphenyl-pyron gegen Brom.

Wird Diphenyl-pyron in trockenem Chloroform gelöst und mit ebensolcher Lösung von 4 Atomen Brom versetzt, so fällt sofort ein aus einheitlichen, gelben, glänzenden Nadelchen bestehender Niederschlag. Dieser gibt an der Luft sofort unter Verfärbung Brom ab. Bei der nachstehenden Analyse waren daher starke Bromverluste schon während der Einwage unvermeidlich, und sie kann nur zeigen, daß erheblich mehr Brom als in dem nachstehenden Hydrotribromid vorhanden ist; wahrscheinlich liegt ein Tetrabromid vor.

0.1314 g Sbst.: 0.0610 g Br.

Ber. für  $(C_{17}H_{12}O_2)_2$ , HBr, Br<sub>2</sub>: Br 32.5. — Ber. für  $C_{17}H_{12}O_2Br_2$ : Br 39.2. — Ber. für  $C_{17}H_{12}O_2Br_4$ : Br 56.3. — Gef. Br 46.4.

Bis-Diphenylpyron-Hydrotribromid (X, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Bildet sich beim Stehen des gelben Brom-Additionsproduktes an der Luft oder schneller beim Behandeln mit Äther. Aus Chloroform orange-farbene, glänzende Nadeln, Schmp. 174—175°. Beim Kochen mit Alkohol tritt allmählich Lösung ein, nach Wasserzusatz Ausscheidung von Diphenyl-pyron, Schmp. 139—140°.

0.1095 g Sbst.: 0.2219 g CO<sub>2</sub>, 0.0325 g H<sub>2</sub>O, 0.0357 g Br.

$(C_{17}H_{12}O_2)_2$ , HBr, Br<sub>2</sub>. Ber. C 55.4, H 3.4, Br 32.5. Gef. C 55.3, H 3.3, Br 32.6.

Verhalten von Xanthion: Darstellung von Xanthion aus Xanthon in Benzol-Lösung mit Phosphorpentasulfid; Schmp. 155°. Eine Probe von Xanthion wurde in einem allseitig geschlossenen Röhrchen, das ganz ins Bad tauchte, 4 Stdn. auf 220° erhitzt. Die dunkelgrüne Schmelze erstarrte erst beim Abkühlen und gab aus Alkohol reines Xanthion zurück.

## Einwirkung von Keton-Reagenzien auf 4-Thio-pyrene.

Am leichtesten wirkt Hydroxylamin, dann Phenyl-hydrazin, beide in schwach basischem, am schwersten Semicarbazid in neutralem Medium. Andererseits reagiert Thio-chelidonsäure-ester am leichtesten, Dimethyl-thio-pyron am schwersten, jedesmal unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung. Die beiden ersten Reagenzien wirken auf Thio-chelidonsäure-ester sofort, aber sie ersetzen nicht nur den Schwefel, sondern auch den Sauerstoff des leicht zu öffnenden Ringes; mit Phenyl-hydrazin entsteht so das Phenyl-hydrazon des *N*-Anilino-chelidamsäure-esters, das einfacher nach E. Koenigs und Gurlt<sup>17)</sup> aus Aceton-dioxalester und Phenyl-hydrazin erhalten wird, Schmp. 194°. Dimethyl-thio-pyron wird durch Hydroxylamin und Phenyl-hydrazin langsam zersetzt, aber ein Kondensationsprodukt ist nicht zu fassen; Diphenyl-thio-pyron dagegen liefert glatt ein Oxim (siehe unten). Semicarbazid in geringem Überschuß wirkt auf Thio-chelidonsäure-ester leicht und glatt (siehe unten), auf die beiden anderen Thio-pyrene kaum ein.

## Semicarbazon des Chelidonsäure-esters.

0.8 g 4-Thio-chelidonsäure-ester in Alkohol werden mit einer wäßrig-alkohol. Lösung von 0.45 g ( $1\frac{1}{4}$  Mol.) Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.91 g wasserfreiem Kaliumacetat versetzt. Ohne Erwärmen tritt Schwefelwasserstoff-Geruch auf, und die grüne Farbe schlägt in Orange um; nach 2—3 Stdn. beginnt Abscheidung gelber Krystalle. Nach Stehen über Nacht wird die Abscheidung aus Alkohol unkrystallisiert. Feine, gelbliche, verfilzte Nadeln, Schmp. 201° (unt. Zers.).

<sup>17)</sup> B. 57, 1186 [1924].

0.1003 g Sbst.: 12.2 ccm N (19°, 753 mm) (korr.).

$C_{11}H_{16}O_6N_2$ . Ber. N 14.1. Gef. N 14.1.

Das Semicarbazon geht in verd. Lauge langsam mit intensiv gelber Farbe in Lösung. Dies beruht, wie beim Chelidonsäure-ester selbst, auf Öffnung des Pyronringes; denn beim Ansäuern der mit wenig Lauge bereiteten Lösung wird ein intensiv gelber, stickstoff-haltiger Stoff vom Schmp. 275° (Sintern bei 265°) ausgeschieden, offenbar das Mono-semicarbazon des Aceton-dioxalesters. Dies Verhalten ist wichtig; denn es zeigt, daß in dem ursprünglichen Semicarbazon der Pyronring noch unverändert vorhanden ist, der Semicarbazid-Rest also in  $\gamma$ -Stellung eingetreten sein muß (vergl. das Verhalten von Phenyl-hydrazin).

#### Oxim des 2.6-Diphenyl-pyrons.

0.26 g Diphenyl-4-thio-pyron werden in Alkohol gelöst, eine konz. wäßrige Lösung von 0.14 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 0.1 g wasserfreiem Natriumacetat zugesetzt, vom Chlornatrium abfiltriert und 1 Stde. am Rückfluß gekocht. Unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung tritt Farbwechsel nach Hellgelb ein; beim Abkühlen scheidet sich das Oxim, je nach der Alkoholmenge, teilweise krystallinisch aus, vollständig auf Wasserzusatz. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 196—197°, Schmelze tiefrot.

0.1713 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 757.5 mm) (korr.).

$C_{17}H_{18}O_8N$ . Ber. N 5.3. Gef. N 5.3.

### 371. Burokhardt Helferich und Wilhelm Schäfer: Oxy-aldehyde (VII. 1)).

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

(Eingegangen am 8. Oktober 1924.)

Bei einfachen Oxy-aldehyden und Oxy-ketonen ist bis hinauf zu den 1.5-Oxy-carbonyl-Verbindungen festgestellt, daß sie selbst oder ihre Derivate die Möglichkeit zur Bildung einer Sauerstoff-Brücke unter Übergang in eine ringförmige Verbindung haben<sup>2)</sup>. Es ist nun auch von Interesse, einen Oxy-aldehyd mit größerer Entfernung zwischen Carbonyl und Hydroxyl nach dieser Richtung hin zu untersuchen, besonders auch im Hinblick auf Karrers Formulierung der Grundkörper von Stärke und Cellulose, in der Sauerstoff-Brücken zwischen weit auseinanderstehendem Carbonyl und Hydroxyl eines Disaccharids angenommen werden<sup>3)</sup>.

Ein 1.9-Oxy-aldehyd (I) wurde durch Ozon-Spaltung des aus Ölsäure-ester leicht zugänglichen Oleinalkohols<sup>4)</sup> erhalten. Aus dem Acetyl- und dem Benzoyl-oleinalkohol ließen sich ebenso die entsprechenden Acetyloxy- und Benzoyloxy-nonylaldehyde gewinnen. Zu weiterem Vergleich wurde auch noch der Esteraldehyd mit einer normalen Kette von 9 Kohlenstoffatomen durch Ozon-Spaltung des Ölsäure-methyl- und -äthyl-esters hergestellt.

<sup>1)</sup> VI.: B. 56, 759 [1923]; V.: B. 56, 2088 [1923].

<sup>2)</sup> z. B. B. 52, 1123 [1919], 55, 702 [1922] und Bergmann u. Mitarbeiter, B. 54, 2150 [1921], 55, 1390 [1922].

<sup>3)</sup> Karrer u. Smirnoff, Helv. 5, 187 [1922].

<sup>4)</sup> Bl. [3] 31, 1210 [1904].