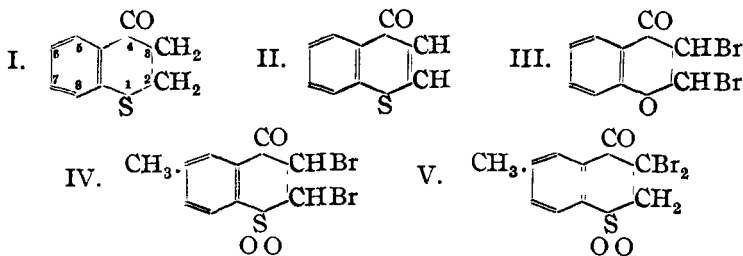


299. F. Arndt: Versuche in der Chromon- und 1-Thiochromon-Reihe.  
(Mit W. Flemming, E. Scholz, V. Löwensohn, G. Källner,  
B. Eistert.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]  
(Eingegangen am 9. Juni 1925.)

Eine vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup> enthielt einige von unseren Versuchsergebnissen über Thiochromanone und -chromonole; eine weitere<sup>2)</sup> solche über Chromanon und Chromonol. Nunmehr soll das gesamte, zum Teil damals vorliegende, zum Teil inzwischen hinzugekommene Material über Chromon, Thiochromon und ihre Derivate mitgeteilt werden, und zwar gleichzeitig mit einer Abhandlung von F. Krollpfeiffer, von der noch einige Versuche mit den unsrigen zusammenfallen.

Über die in der ersten Mitteilung angegebenen Gesichtspunkte hinaus hat sich das Ziel unserer Arbeiten mehr und mehr dahin erweitert, einen allgemeinen Einblick in den Bau des Pyron-Ringsystems zu erhalten. Es zeigte sich nämlich, daß gerade die ring-geschwefelten Vertreter hierzu besonders geeignet sind, einmal weil der Schwefel manche, an sich auch beim Ring-Sauerstoff bemerkbaren Erscheinungen viel deutlicher zeigt, vor allem aber weil beim Schwefel die Möglichkeit besteht, durch Oxydation seinen Zustand zu ändern und dadurch seiner Rolle innerhalb des Ringes viel mehr auf die Spur zu kommen, als es bei dem einseitigen Charakter des Sauerstoffs möglich ist. In dieser Hinsicht am wichtigsten sind allerdings die nicht-kondensierten 1-Thiopyron-Derivate, die erst in der nachfolgenden Abhandlung beschrieben sind. In der vorliegenden und den vier folgenden Abhandlungen soll vorerst nur das jeweilige Tatsachenmaterial, durch die notwendigsten Erläuterungen ergänzt, zusammengestellt werden, während das Gesamtbild, das sich aus allen unseren Arbeiten über Pyron-Ringsysteme ergibt, erst später, auf Grund noch weiteren Materials, zusammenhängend dargestellt werden soll.



Die Brom-Substitution bei Thiochromanonen (I) erfolgt stufenweise, so daß man es durch Dosierung des Broms in der Hand hat, ein wievielfach substituiertes Bromderivat man erhalten will; eine gewisse Koppelung der einzelnen Substitutionen besteht aber doch; denn die Weiterbromierung eines bereits bromierten Stoffes erfolgt weit schwieriger als die gleichzeitige

<sup>1)</sup> B. 56, 1269 [1923].

<sup>2)</sup> B. 57, 202 [1924]. Das dort S. 203 über Benzalverbindungen von Thiochromanonen und schwefelfreien Flavanonen Gesagte bezog sich auf in 6 substituierte Vertreter derselben. Der große Einfluß dieser Substitution auf die Eigenschaften war uns damals noch nicht genügend bekannt.

Einführung der dem höher bromierten Stoff entsprechenden gesamten Brommenge, obschon Ort und Reihenfolge des Brom Eintritts immer gleich bleibt. Daß das erste Bromatom stets in Stellung 3 eintritt, kann von vornherein als sicher gelten und geht auch daraus hervor, daß die Monobromderivate sämtlich das für  $\alpha$ -Halogenketone typische Brennen auf der Haut erzeugen. Beim 6-Methylthiochromanon lassen sich nur 2 Bromatome einführen; das Dibromprodukt ist schwefelgelb und erheblich schwerer löslich als das bromfreie und das monobromierte Produkt. Unten wird bewiesen, daß beide Bromatome in Stellung 3 stehen. Beim einfachen Thiochromanon dagegen können drei Atome Brom eingeführt werden; das Dibromderivat ist farblos und von dem Monobromderivat nicht wesentlich verschieden; erst das Tribromderivat ist intensiv gelb und schwerlöslich. Bromiert man 6-Bromthiochromanon (aus *p*-Bromthiophenol durch eindeutige Synthese erhalten), so ist das durch Einführung eines weiteren Bromatoms entstehende Dibromderivat, welches also sicher das 3.6-Derivat ist, von dem aus dem einfachen Thiochromanon erhaltenen verschieden, das Tribromprodukt dagegen mit dem aus Thiochromanon identisch. Demnach tritt in letzterem das erste wie das zweite Bromatom in Stellung 3, erst das dritte in Stellung 6. Die Farbe und Schwerlöslichkeit tritt also bei den 3.3-Dibromderivaten nur auf, wenn auch Stellung 6 am Benzolring durch Brom oder Methyl besetzt ist. Ähnliches zeigt sich auch bei den 3-Benzalderivaten: Das des 6-Methylthiochromanons ist intensiv citronengelb, das des einfachen Thiochromanons nur schwach gelb<sup>2)</sup>.

Bei den Thioflavanonen sind die Verhältnisse ganz entsprechend. Sind hier alle Stellungen in 3 und 6 besetzt, so kann nunmehr noch Addition von Brom stattfinden, und zwar gleichzeitig von vier Atomen; diese müssen am Schwefel addiert sein; Verhalten dieses Additionsproduktes siehe Versuchsteil. Durch Bromwasserstoff-Abspaltung mittels verdünnten alkoholischen Alkalis oder besser mittels Pyridins lassen sich aus den in 3 bromierten Thiochromanonen und -flavanonen (im Gegensatz zu den schwefel-freien Chromanonen) leicht die entsprechenden Thiochromone bzw. Thioflavone gewinnen. Wir haben so das bisher unbekannte einfache 1-Thiochromon (II) und 6-Methylthiochromon dargestellt, ebenso das 3-Brom-, 6-Brom-, 3-Brom-6-methyl-, 3.6-Dibrom-1-thiochromon, desgleichen die entsprechenden Thioflavone. In den bromierten Thiochromonen und -flavonen ist das Brom, wie zu erwarten, sehr fest gebunden. Die im Pyron-Ring nicht bromierten Thiochromone und -flavone kann man auch direkt aus den entsprechenden Thiochromanonen gewinnen durch Dehydrierung mittels Phosphorpentachlorids, wie es kürzlich von Löwenbein<sup>3)</sup> für die Darstellung von Flavon aus Flavanon beschrieben wurde.

Bei der Einwirkung von Brom auf Thiochromone und -flavone findet primär nicht Substitution, sondern Addition von Brom statt unter Bildung von Dibromiden, die bei den Thioflavonen braunrot sind, bei den Thiochromonen einen eigenartigen Farben-Dimorphismus zwischen Gelb und Rot zeigen und in hydroxyl-freien Mitteln sehr schwer löslich sind. Die Einwirkung von Brom auf gewöhnliches Chromon dagegen führt, soweit sich nicht gelbes Bis-chromon-Hydrotribromid bildet, zu einem farblosen und in hydroxyl-freien Mitteln gut löslichen Chromon-dibromid.

<sup>2)</sup> A. Löwenbein, B. 57, 1515 [1924].

Dieses hat zweifellos die Konstitution III (2,3-Dibrom-chromanon), mit welcher seine genannten Eigenschaften in gutem Einklang stehen. Die stark abweichenden Eigenschaften der Thiochromon-dibromide lassen es als immerhin zweifelhaft erscheinen, ob diesen Stoffen die analoge Konstitution von 2,3-Dibrom-thiochromanonen zukommt, das Brom also an die Doppelbindung der Formel II addiert worden ist<sup>4)</sup>. Wir möchten diese Frage einstweilen offen lassen; vergl. in der nächsten Abhandlung das Dibromid des Diphenyl-1-thiopyrons. Beim Behandeln mit Alkohol usw. gehen die Dibromide der Thiochromone in 3-Brom-thiochromone über, welche mit den aus den entsprechenden 3,3-Dibrom-thiochromanonen erhaltenen identisch sind. Daß diese Brom-thiochromone das Brom in Stellung 3 tragen, wird erst weiter unten bewiesen; aus den beiden eben genannten Bildungsweisen würde es nur hervorgehen, wenn die Konstitution der beiden Ausgangsstoffe vorher feststände. Die Konstitution der 3,3-Dibrom-thiochromanone wird aber erst umgekehrt aus ihrem Übergang in die 3-Brom-thiochromone bewiesen, während über die Natur der Thiochromon-dibromide die oben genannte Unsicherheit besteht, welche auch durch den Konstitutionsbeweis der aus ihnen entstehenden 3-Brom-thiochromone nicht nachträglich behoben wird, aus folgendem Grunde: Die Thioflavon-dibromide liefern mit Alkohol usw. die nicht-bromierten Thioflavone zurück; 3-Brom-thioflavone bilden sich nur, wenn gleichzeitig überschüssiges Brom zugegen ist. Dies Verhalten läßt die Möglichkeit offen, daß der Brom Eintritt in 3 in allen Fällen erst durch einen sekundären Substitutionsvorgang zustande kommt. Das aus 6-Methylthioflavon-dibromid so erhaltene 3-Brom-6-methyl-thioflavon ist zunächst mit dem aus 3,3-Dibrom-6-methyl-thioflavanon nicht identisch, sondern stellt eine niedriger schmelzende Labilform dar, die erst beim Animpfen in jene stabile Form übergeht. Ein ähnlicher Isomeriefall ist von Simonis<sup>5)</sup> beim 2,3-Dimethyl-chromon beobachtet und mit der Isomerie der Alloximsäuren in Parallele gestellt worden. Bei dem Sulfon des 3-Brom-6-methylthioflavons tritt die Isomerie ebenfalls auf, doch ist hier die aus dem dibromierten hydrierten Ringe erhaltene Form die labile. In der Reihe des einfachen Thioflavons dagegen wurde diese Isomerie nicht beobachtet. Eine Erklärung derselben soll hier nicht versucht werden; die Parallele mit den Alloximsäuren steht mit dem Charakter des Pyron-Ringes nicht recht in Einklang.

Oxydation am Schwefel: Diese wird mit Eisessig-Perhydrol bei den hydrierten Systemen (Thiochromanonen und -flavanonen) schon in der Kälte leicht erreicht. Mit wenig Perhydrol und bei nicht zu langer Einwirkung erhält man ein Gemisch von Sulfoxyd und Sulfon; die Gewinnung von Sulfoxyd allein ist uns auch mit der berechneten Menge Perhydrol nicht gelungen, ebensowenig eine Trennung von Sulfoxyd und Sulfon. Bei längerer Einwirkung oder kürzer Oxydation in der Hitze entsteht ausschließlich Sulfon. (Nur bei den in 3 bromierten Thiochromanonen bleibt die Oxydation beim Sulfoxyd stehen.) Man kann das Sulfoxyd neben dem Sulfon leicht daran erkennen, daß es mit verdünntem, am besten alkoholischen Alkali in

<sup>4)</sup> Acyclische Sulfide mit benachbarter Doppelbindung addieren Brom an die Doppelbindung unter Bildung farbloser Dibromide; vergl. E. Fromm und E. Siebert, B. 55, 1021 [1922].

<sup>5)</sup> H. Simonis und A. Lehmann, B. 47, 698 [1914].

der Wärme intensiv rot-violette Färbungen gibt, die aber schnell verschwinden; das Endergebnis dieser Reaktion ist einfache Abspaltung von Wasser unter Bildung des entsprechenden Thiochromons bzw. -flavons. Bei den Sulfonen führt dagegen die Einwirkung von Alkali ohne Farberscheinungen zu weitgehender Spaltung, wobei aus den Thioflavanon-sulfonen Benzaldehyd abgespalten wird, jedoch weit weniger als dem vorhandenen Phenyl entspricht. Das in der Lauge gelöste Spaltungsprodukt ist in allen Fällen eine amorphe, stark saure, schwefel-haltige, nicht einheitliche Substanz, anscheinend ein Gemisch von Sulfonsäuren oder Sulfinsäuren, auf deren nähere Untersuchung verzichtet wurde. Diese Unbeständigkeit gegen Alkali zeigt sich bei den Sulfonen der hydrierten Thiopyron-Ringe ganz allgemein, während die nichtoxydierten Thiochromanone und Thiopyranone gegen Alkali recht widerstandsfähig sind. In konz. Schwefelsäure lösen sich die Sulfone der hydrierten Systeme, in starkem Gegensatz zu den nichtoxydierten Stoffen, völlig farblos. Ihre Darstellung durch Ringschluß der  $\beta$ -Arylsulfonylpropionsäuren bzw. -hydrozimtsäuren gelang nicht; dies ist nicht zu verwundern, da die Oxydation zum Sulfon-Zustand den Schwefel zu einem „Substituenten zweiter Ordnung“ macht, der das Reagieren des *ortho*-ständigen Benzol-Wasserstoffs hindert.

Die Oxydation der nicht-hydrierten Systeme (Thiochromone und -flavone) erfolgt weit schwerer. In der Kälte haben wir sie bei den Thioflavonen überhaupt nicht, bei den Thiochromonen nur bei sehr langer Einwirkung erreicht; auch in der Hitze ist längeres Kochen nötig. Die so erhaltenen Sulfone der Thiochromone und des 6-Methyl-thioflavons sind farblos, das des Thioflavons hellgelb. Gegen Alkali sind sie viel widerstandsfähiger als die Sulfone der hydrierten Systeme. Die Thiochromon-sulfone lösen sich in Schwefelsäure mit gelber, die Thioflavon-sulfone mit stark orangeroter Farbe; sie zeigen also die Halochromie einfach ungesättigter Ketone, bei den Thioflavon-sulfonen durch Phenyl verstärkt. Diesem Hervortreten der Ring-Doppelbindungen entspricht es, daß Brom addiert wird, bei den Thiochromon-sulfonen schnell, bei den Thioflavon-sulfonen langsamer: diese Addition muß hier an der Doppelbindung erfolgen. Letztere Sicherheit bildete den Angelpunkt für den (keineswegs überflüssigen!) Stellungsnachweis bei allen besprochenen Bromderivaten. Das 6-Methyl-thiochromonsulfon-dibromid muß Formel IV entsprechen; beim Kochen mit Alkohol gibt es Bromwasserstoff ab unter Bildung eines Monobrom-6-methyl-thiochromonsulfons, dessen Brom also auch am Pyron-Ring stehen muß. Bromiert man 6-Methyl-thiochromanon-sulfon, so entsteht zunächst ein Monobromderivat, welches mit Pyridin dasselbe 6-Methyl-thiochromon-sulfon gibt wie das durch direkte Oxydation erhaltene; sein Brom muß also jedenfalls am Pyron-Ring stehen; daß es auch hier in Stellung 3 tritt, ist nicht von vornherein sicher, geht aber aus Folgendem hervor: Kondensiert man 6-Methyl-thiochromanon-sulfon mit Benzaldehyd, so entsteht die gleiche (farblose!) Benzalverbindung wie durch direkte Oxydation der (intensiv gelben!) Benzalverbindung des nicht-oxydierten 6-Methyl-thiochromanons. Da letztere das Benzal sicher in 3 trägt, so erweist sich auch im Sulfon diese Stellung als die reaktionsfähigste, wird also auch bei der Bromierung zuerst angegriffen werden. Ferner gibt das durch Bromieren von 6-Methyl-thioflavanon-sulfon erhaltene Monobromsulfon bei der Alkalisplaltung ebenso Benzaldehyd wie das nichtbromierte Sulfon; dies wäre nicht möglich, wenn

das Brom in 2 stände. Das Monobrom-6-methyl-thiochromanon-sulfon ist also das 3-Derivat. Das Dibromprodukt ist von IV verschieden, gibt aber beim Kochen mit Pyridin in Alkohol das gleiche Monobrom-thiochromon-sulfon wie das aus IV entstehende; das Dibromprodukt muß also Formel V entsprechen und das Monobrom-6-methyl-thiochromon-sulfon das Brom in 3 enthalten. Dieser letztere Stoff entsteht aber auch durch Oxydation des Monobrom-6-methyl-thiochromons, welches aus dem gelben Dibrom-6-methyl-thiochromanon mit Pyridin erhalten wird. Das genannte Brom-thiochromon muß also sein Brom ebenfalls in 3 tragen, das Dibrom-thiochromon demnach beide Bromatome am Pyron-Ring, also entweder beide in 3 oder eines in 3, eines in 2. Da aber die Bromwasserstoff-Abspaltung hier nicht durch Alkohol allein, sondern nur mit Pyridin oder Alkali bewirkt wird, während sie bei III schon mit Alkohol eintritt, so ist das Dibrom-6-methyl-thiochromanon nicht als das 2.3-, sondern als das 3.3-Derivat zu betrachten. Hieran schließt sich dann der schon oben gegebene Stellungsnachweis für die Bromderivate des einfachen Thiochromanons; in Anbetracht des hier stattfindenden Angriffs am Benzolring war es durchaus nötig, nachzuweisen, daß solcher an anderen Stellungen als 6 nicht erfolgt.

In Thiochromonole läßt sich nur ein Bromatom einführen; die so entstehenden 2-Brom-thiochromonole bilden mit Alkali lediglich sehr schwer lösliche, intensiv gelbe Alkalisalze. Die Thiochromonole reagieren hier also nur als Enole. Mit Chlor dagegen kann man, je nach der Menge, sowohl ein 2-Monochlor- wie ein 2.2-Dichlor-6-methyl-thiochromonol erhalten. Letzteres wird schon durch heißes Wasser zersetzt, wobei nebeneinander die entsprechende Thiosalicylsäure und das entsprechende Thionaphthenchinon entstehen. Es ist möglich, aber nicht erwiesen, daß beide Abbauprodukte infolge einer Hydrolyse unter Abspaltung von Kohlenoxyd entstehen; vielleicht beruht aber die Bildung des Thionaphthenchinons auf Mitwirken einer Art Benzilsäure-Umlagerung. Mit Dimethylsulfat entsteht aus 6-Methyl-thiochromonol dessen *O*-Methyläther, es reagiert also nur das Enol-Hydroxyl, ebenso bei der Benzoylierung.

### Beschreibung der Versuche.

#### Halogen-Substitutionen.

##### 3-Brom-6-methyl-thiochromanon.

Aus 6-Methyl-thiochromanon in Eisessig mit 2 Atomen Brom; zuerst fällt ein dunkelroter Niederschlag (vielleicht Dibromid der Enol-Form, vergl. v. Auwers<sup>6)</sup> über das Sauerstoff-Isologe), der schnell verschwindet, nach kurzem Stehen Aufhellung unter Bromwasserstoff-Entwicklung. Isolierung des Produktes durch Wasserzusatz; Umkrystallisieren aus Ligroin. In reinem Zustand farblose Kryställchen, Schmp. 60–61°; leicht löslich in den meisten Mitteln, wie auch in konz. Schwefelsäure mit tief violetter Farbe.

$C_{10}H_8OBrS$ . Ber. Br 31.1, S 12.5. Gef. Br 31.2, S 12.4.

3.3-Dibrom-6-methyl-thiochromanon: Aus 6-Methyl-thiochromanon in Eisessig mit 4 oder mehr Atomen Brom; nach etwa 1-stdg. Stehen hat sich das Dibromprodukt ausgeschieden, das aus Benzol oder viel Alkohol derbe, schwefelgelbe Krystalle bildet, Schmp. 155° (unt. Zers.). Schwer

<sup>6)</sup> B. 47, 2589 [1914].

löslich in Eisessig, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, leichter in Benzol. Konz. Schwefelsäure löst schwer mit violetter Farbe.

$C_{10}H_8OBr_2S$ . Ber. Br 47.6, S 9.5. Gef. Br 47.7, S 9.5.

3-Brom-thiochromanon: Wurde aus Thiochromanon mit 2 Atomen Brom in Chloroform dargestellt; die Bromfarbe verschwindet schnell, in konz. Lösung ist die Reaktion lebhaft. Nach Verdunsten des Lösungsmittels Umkrystallisieren aus Ligroin. Derbe, farblose Krystalle, Schmp. 76°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei dem 6-Methyl-Homologen.

$C_9H_7OBrS$ . Ber. Br 32.9, S 13.2. Gef. Br 33.2, S 13.4.

3.3-Dibrom-thiochromanon: Darstellung entsprechend mit 4 Atomen Brom. Aus Alkohol farblose Nadeln, Schmp. 97°. Die Löslichkeit in den üblichen Mitteln ist jeweils nur etwas geringer als bei dem Vorigen; konz. Schwefelsäure löst merklich schwerer mit violetter Farbe.

$C_9H_6OBr_2S$ . Ber. Br 49.6, S 10.0. Gef. Br 49.7, S 10.3.

#### Synthese des 6-Brom-thiochromanons.

Durch Sulfurieren von Brom-benzol und Eingießen des Gemisches in konz. Kochsalz-Lösung wurde *p*-brombenzol-sulfonsaures Natrium fast quantitativ als weißer Niederschlag erhalten. Mit Phosphorpentachlorid entstand daraus *p*-Brombenzol-sulfochlorid, das den im Schrifttum angegebenen Schmp. 75° zeigte. Durch Reduktion wurde daraus *p*-Brom-thiophenol erhalten, das ebenfalls den im Schrifttum angegebenen Schmp. 75° zeigte.

$\beta$ -[*p*-Bromphenyl-mercapto]-propionsäure: Aus *p*-Brom-thiophenol und  $\beta$ -Chlor-propionsäure, wie früher für die Tolyverbindung beschrieben. Aus wenig Benzol kleine weiße Nadeln, Schmp. 119°, in heißem Ligroin schwer löslich.

$C_9H_9O_2BrS$ . Ber. Br 30.6, S 12.3. Gef. Br 30.6, S 12.0.

6-Brom-thiochromanon: Aus der vorigen Verbindung mit konz. Schwefelsäure wie früher für 6-Methyl-thiochromanon beschrieben. Aus Ligroin farblose Krystallplättchen, Schmp. 70°. Lösung in konz. Schwefelsäure carminrot.

$C_9H_7OBrS$ . Ber. Br 32.9, S 13.2. Gef. Br 33.0, S 13.4.

3.6-Dibrom-thiochromanon: Aus dem Vorigen in Chloroform mit 2 Atomen Brom. Aus Alkohol kleine, farblose Nadeln, Schmp. 109–110°. Löslichkeitsverhältnisse wie beim 3.3-Isomeren; Lösung in Schwefelsäure carmin-violett.

$C_9H_6OBr_2S$ . Ber. Br 49.6, S 10.0. Gef. Br 49.7, S 10.0.

3.3.6-Tribrom-thiochromanon: Aus Thiochromanon mit 6 oder mehr Atomen Brom oder aus 6-Brom-thiochromanon mit 4 oder mehr Atomen Brom in Eisessig; das Tribromprodukt scheidet sich nach 1–2 Stdn. aus, wird mit Eisessig nachgewaschen und aus viel Aceton krystallisiert. Schwefelgelbe, derbe Prismen, Schmp. 171°. Im Gegensatz zu den beiden Dibromderivaten ist es in der Kälte in den meisten Mitteln fast unlöslich; in der Siedehitze löst es sich in Aceton, Benzol, viel Eisessig oder Alkohol. In konz. Schwefelsäure unlöslich.

$C_9H_5OBr_3S$ . Ber. Br 59.8, S 8.0. Gef. Br 59.9, S 8.2.

Alle bisher beschriebenen Bromierungen verlaufen in guter Ausbeute. Die Bromierung von 3-Brom-thiochromanon zum 3.3-Dibromprodukt erfolgt dagegen schwer und meist nur teilweise; die Bromierung des 3.3-Dibrom-thiochromanons zum Tribromprodukt gelingt nur unter Zusatz von Eisenpulver, dann aber ziemlich glatt; die des 3.6-Dibrom-thiochromanons auch mit Eisenpulver nur schwer, doch konnte auch hier

aus der eingedampften Lösung das Tribromprodukt isoliert werden. Jedenfalls sind die bei solcher stufenweisen Bromierung erhaltenen Produkte identisch mit denen, die durch direkte Einführung des gesamten Broms erhalten werden. Man sieht, daß vor allem die beiden Substitutionen in 3 miteinander gekoppelt sind.

### 3-Brom-6-methyl-thioflavanon.

Aus 6-Methyl-thioflavanon in Eisessig mit 2 Atomen Brom innerhalb 1 Stde.; mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol krystallisiert, kurze, sandfarbene Nadeln, nach nochmaliger Krystallisation aus Ligroin farblos oder schwach rötlich. Schmp. 120°. Leicht löslich in Äther, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol oder Benzol. Lösung in konz. Schwefelsäure tiefrot mit violettem Dichroismus.

$C_{16}H_{13}OBrS$ . Ber. C 57.7, H 3.9, Br 24.0, S 9.6. Gef. C 57.7, H 3.9, Br 24.1, S 9.5.

3,3-Dibrom-6-methyl-thioflavanon: Aus 6-Methyl-thioflavanon in Eisessig mit 4 oder mehr Atomen Brom; nach einigem Stehen scheidet sich das Dibromprodukt in gelben Nadeln aus, nach Wasserzusatz quantitativ. Lange, gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 138°. Schwer löslich in kaltem Eisessig, leichter in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Äther, schwer in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

$C_{16}H_{12}OBr_2S$ . Ber. C 46.6, H 2.9, Br 38.8, S 7.8. Gef. C 46.7, H 3.0, Br 38.6 S 7.7.

3-Brom-thioflavanon: Darstellung entsprechend wie beim Methyl-Homologen. Farblose Blättchen aus Alkohol, Schmp. 135°.

$C_{15}H_{11}OBrS$ . Ber. Br 25.1, S 10.1. Gef. Br 25.0, S 10.1.

3,3-Dibrom-thioflavanon: Wurde durch Stehen von Thioflavanon in Eisessig oder Chloroform mit 4 Atomen Brom bis zum Verbrauch des Broms dargestellt; Isolierung durch Wasserzusatz bzw. Verdampfen des Chloroforms. Das Produkt ist ölig und auch aus Alkohol oder anderen Mitteln nicht krystallisierbar. Der Unterschied gegen das 6-Methyl-Homologe ist hier also besonders auffällig. Daß im wesentlichen das reine Dibromprodukt vorliegt, geht daraus hervor, daß durch Bromwasserstoff-Abspaltung (siehe unten) glatt 3-Brom-thioflavanon entsteht.

3,3,6-Tribrom-thioflavanon: Aus Thioflavanon in Eisessig mit 6 oder mehr Atomen Brom; nach mehrstündigem Stehen erstarrt das Ganze zu einem Brei gelber Nadeln. Aus Eisessig gelbe, verfilzte Nadeln, Schmp. 157° (unt. Zers.).

$C_{16}H_9OBr_3S$ . Ber. Br 50.3, S 6.7. Gef. Br 50.3, S 6.8.

### 2-Brom-thiochromonol.

Scheidet sich aus einer Lösung von Thiochromonol in Eisessig mit 2 oder mehr Atomen Brom innerhalb einiger Stunden aus. Hellgelbe Nadelchen aus viel Alkohol, Schmp. 195°. Mit verd. Natronlauge bildet sich ein intensiv gelbes, schwer lösliches und sehr beständiges Natriumsalz.

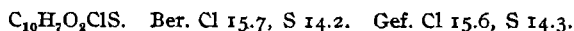
$C_9H_7O_2BrS$ . Ber. Br 31.1, S 12.5. Gef. Br 31.3, S 12.6.

2-Brom-6-methyl-thiochromonol: Darstellung aus 6-Methyl-thiochromonol und Verhalten wie beim Vorigen; hellgelbe Nadelchen, Schmp. 179°. Eine höhere Bromierung wurde auch hier nicht erreicht.

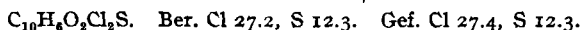
$C_{10}H_7O_2BrS$ . Ber. Br 29.5, S 11.8. Gef. Br 29.7, S 12.0.

2-Chlor-6-methyl-thiochromonol: 2 g 6-Methyl-thiochromonol in Chloroform werden mit 15 ccm einer 6-proz. Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff gelinde erwärmt, wobei Chlorwasserstoff entweicht. Nach

Verdampfen des Chloroforms wird der Rückstand in heisser, sehr verdünnter Natronlauge gelöst, filtriert, durch Ansäuern mit Salzsäure das Chlor-thiochromonol gefällt und aus Alkohol krystallisiert. Bräunlichgelbe Nadeln, Schmp. 175—176°.



2.2-Dichlor-6-methyl-thiochromonol: Man leitet Chlor durch eine Chloroform-Lösung von 6-Methyl-thiochromonol, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung beendet ist, verdampft das Chloroform und krystallisiert den Rückstand aus Eisessig. Derbe, gelbe Krystalle, Schmp. 138—139°. Den gleichen Stoff erhält man durch Erwärmen von 6-Methyl-thiochromonol mit Sulfurylchlorid auf dem Wasserbade, Abdampfen des überschüssigen Sulfurylchlorids im Vakuum und Krystallisieren aus Eisessig. Über den Abbau dieses Stoffes siehe unten.



### 3-Benzal-thiochromanon.

Darstellung durch Sättigen einer Lösung von 3 g Thiochromanon in ca. 5 g reinem Benzaldehyd mit Chlorwasserstoff; nach 5 Stdn. wird mit verd. alkohol. Natronlauge verrieben und aus Alkohol krystallisiert. Schwach gelbe Blättchen, Schmp. 105—106°. Die Farbe ist immerhin stärker als beim schwefel-freien Benzal-chromanon, aber viel schwächer als bei dem intensiv citronengelben 6-Methyl-Homologen. Lösung in konz. Schwefelsäure dunkelbraunrot mit nur schwachem grünen Dichroismus.



### 1-Thiochromone und 1-Thioflavone.

6-Methyl-1-thiochromon: Man löst 3-Brom-6-methyl-thiochromanon in wenig Pyridin, kocht einige Minuten und setzt dann reichlich Wasser zu, worauf sich das Thiochromon als bräunliches Öl abscheidet; man bringt dieses durch Erwärmen bis fast zum Sieden, nötigenfalls unter weiterem Wasserzusatz in Lösung und läßt durch Stehen in der Kälte krystallisieren; das Thiochromon scheidet sich in feinen Nadeln aus, die meist etwas bräunlich gefärbt sind. Aus Ligroin erhält man farblose Nadeln, die sich aber leicht etwas rosa oder hellbräunlich färben.

Statt mit Pyridin kann man die Bromwasserstoff-Abspaltung auch durch Lösen des Bromkörpers in heißem Alkohol und tropfenweisen Zusatz von verd. Natronlauge bis zur eben alkalischen Reaktion bewirken; die Lösung färbt sich dabei stark rot. Man verdünnt mit Wasser, äthert aus und krystallisiert den Verdampfungsrückstand des Äthers aus Wasser und dann aus Ligroin.

Oder<sup>7)</sup>: 5 g 6-Methyl-thiochromanon werden in 150 ccm Benzol mit 18 g Phosphor-pentachlorid am Steigrohr  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stde. unter häufigem Umschütteln gekocht; es entweicht Chlorwasserstoff, und die Additionsverbindung von Phosphor-pentachlorid an das Methyl-thiochromon scheidet sich als dunkelgelber Krystallbrei ab. Dieser wird nach schnellem Absaugen in ein Gemisch gleicher Raumteile Alkohol und Wasser eingetragen, dann mit viel Wasser verdünnt, das Benzol mittels Durchblasens von Luft in der Wärme verjagt. Nach Abkühlen erstarrt die Ölschicht, und aus der Lösung scheidet sich weiteres Methyl-thiochromon in Nadeln aus. Die Gesamtmenge wird aus Ligroin umkrystallisiert. Eigenschaften wie oben, Ausbeute 70%.

<sup>7)</sup> vergl. A. Löwenbein, B. 57, 1515 [1924].



Schmp. 61–62<sup>0</sup>, spielend löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin und Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos, zeigt aber, im Gegensatz zu den Thioflavonen, starke blaue Fluorescenz.

$C_{10}H_8OS$ . Ber. C 68.1, H 4.6, S 18.2. Gef. C 67.9, H 4.8, S 18.4.

### 1-Thiochromon (II, nach herkömmlicher Schreibart).

Darstellung wie beim Vorigen entweder aus 3-Brom-thiochromanon oder aus Thiochromanon mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid in Benzol. In reinem Zustand farblose Nadeln, Schmp. 78<sup>0</sup>, sonstige Eigenschaften wie bei dem 6-Methyl-Homologen. Das Thiochromon ist dem gewöhnlichen Chromon in seinen äußeren Eigenschaften, z. B. der Art des Krystallisierens aus Wasser, sehr ähnlich; nur sind die Krystalle etwas weniger durchsichtig und in den verschiedenen Mitteln jeweils etwas schwerer löslich.

$C_9H_6OS$ . Ber. C 66.7, H 3.7, S 19.8. Gef. C 66.8, H 3.8, S 19.8.

3-Brom-6-methyl-thiochromon: Aus 3,3-Dibrom-6-methyl-thiochromanon durch Aufkochen mit Pyridin, Ausfällen mit Wasser und Krystallisieren aus wenig Alkohol. Farblose Blättchen, Schmp. 117–118<sup>0</sup>.

$C_{10}H_7OBrS$ . Ber. Br 31.3, S 12.6. Gef. Br 31.0, S 12.8.

3-Brom-thiochromon: Aus 3,3-Dibrom-thiochromanon. Aus Wasser und darauf aus Ligroin farblose Nadeln, Schmp. 142–143<sup>0</sup>.

$C_9H_6OBrS$ . Ber. Br 33.2, S 13.3. Gef. Br 33.4, S 13.2.

6-Brom-thiochromon: Aus 3,6-Dibrom-thiochromanon. Farblose Nadelchen aus Alkohol, Schmp. 157<sup>0</sup>.

$C_9H_6OBrS$ . Ber. Br 33.2, S 13.3. Gef. Br 33.2, S 13.2.

3,6-Dibrom-thiochromon: Aus 3,3,6-Tribrom-thiochromanon. Kleine, meist etwas bräunliche Kryställchen aus Alkohol, Schmp. 178<sup>0</sup>.

$C_9H_4OBr_2S$ . Ber. Br 50.0, S 10.0. Gef. Br 49.7, S 10.2.

1-Thioflavon<sup>8)</sup>, Schmp. 125<sup>0</sup> (Ruhemann: 129–130<sup>0</sup>) und 6-Methyl-1-thioflavon<sup>9)</sup>, Schmp. 149–150<sup>0</sup>, werden aus den entsprechenden 3-Brom-thioflavanonen in guter Ausbeute und völlig rein erhalten, wenn man die Bromkörper in heißem Alkohol löst, mit wenig alkoholischer Kalilauge einige Minuten kocht, zur völligen Abscheidung Wasser zusetzt und aus Alkohol oder Ligroin krystallisiert. Noch bequemer ist die direkte Darstellung<sup>7)</sup> aus den Thioflavanonen durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid in Benzol, Eintragen der gelben Additionsverbindung in Alkohol und Ausscheidung des Thioflavons durch Wasserzusatz.

3-Brom-6-methyl-1-thioflavon: Aus 3,3-Dibrom-6-methyl-thioflavanon mit verd. alkohol. Kalilauge. Farblose, seidige Nadeln aus Alkohol, Schmp. 117–118<sup>0</sup>. Leicht löslich in Eisessig, Äther, Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin. Über eine Labilform des gleichen Stoffes, Schmp. 98 bis 99<sup>0</sup>, siehe unten.

$C_{16}H_{11}OBrS$ . Ber. C 58.0 H 3.4, Br 24.1, S 9.7. Gef. C 57.8, H 3.5, Br 24.0, S 9.6.

3-Brom-1-thioflavon: Aus dem öligen 3,3-Dibrom-thioflavanon wie das Vorige. Farblose Nadeln aus Alkohol, Schmp. 136<sup>0</sup>.

$C_{15}H_9OBrS$ . Ber. Br 25.2, S 10.1. Gef. Br 25.2, S 10.2.

<sup>8)</sup> S. Ruhemann, B. 46, 2197 [1913].

<sup>9)</sup> S. Ruhemann, B. 46, 3389 [1913]; F. Arndt, B. 56, 1274 [1923].

3.6-Dibrom-thioflavon: Aus dem gelben Tribrom-thioflavanon. Feine, weiße, manchmal etwas rosa gefärbte Nadelchen aus Alkohol. Erheblich leichter löslich als der Ausgangsstoff. Schmp. 195—196°.

$C_{15}H_8OBr_2S$ . Ber. Br 40.4, S 8.1. Gef. Br 40.4, S 8.2.

### Darstellung von Chromon.

Das einfache Chromon<sup>10)</sup> war bisher ein sehr schwer zugänglicher Stoff, da es durch Entcarboxylierung seiner 2-Carbonsäure gewonnen wurde, die ihrerseits nur umständlich und in schlechter Ausbeute erhalten wird. Nachdem das einfache Chromanon leicht und bequem zugänglich geworden war<sup>11)</sup>, eröffnete sich ein besserer Zugangsweg zum Chromon durch Dehydrierung des Chromanons. Der in der Thio-Reihe, wie oben gezeigt, so gut gangbare Weg über das 3-Bromderivat<sup>12)</sup> führte hier aber zu demselben Mißerfolg, von dem v. Auwers und Krollpfeiffer<sup>6)</sup> bei dem 6-Methyl-Homologen berichten: durch Kochen mit Alkali in berechneter Menge oder im Überschuß wurden rotgefärbte, amorphe Massen erhalten, aus denen nur in geringer Menge schlecht krystallisierende, über 150° unscharf schmelzende Produkte zu erhalten waren, die offenbar höhermolekular sind. Durch Kochen mit Pyridin wurde das 3-Brom-chromanon dagegen überhaupt nicht verändert. Dieser Unterschied gegen die Thio-Reihe beruht offenbar darauf, daß die Wasserstoffatome in Stellung 2 (von denen eines austreten müßte) durch die Nachbarschaft des Ring-Sauerstoffs weniger stark aktiviert werden als durch die des Ring-Schwefels, so daß nicht einer von ihnen, sondern das 3-Wasserstoffatom einer anderen Molekel mit dem Brom austritt, oder überhaupt keine Bromwasserstoff-Abspaltung erfolgt. Die stärkere Aktivierung eines Kohlenwasserstoff-Restes durch Nachbarschaft von Schwefel ist auch sonst zu beobachten, vergl. z. B. die Synthese des Oxythionaphthens aus *S*-Methyl-thiosalicylsäure. Auch aus diesem Grunde schien uns der Nachweis der Stellung, in welche bei den Thiochromanonen das zweite bzw. dritte Bromatom eintritt, durchaus nötig, da bis zu dem (erbrachten) Beweise des Gegenteils die Stellung 2 nicht als ausgeschlossen gelten konnte.

Zur Darstellung von Chromon aus Chromanon hat sich nun die Dehydrierung mittels Phosphorpentachlorids<sup>7)</sup>, die in der Thio-Reihe nur einen gewissen Zeitgewinn bedeutet, als der bisher allein gangbare Weg erwiesen. 5 g Chromanon in 75 ccm Benzol werden am Steigrohr mit 22 g Phosphorpentachlorid bis zur Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung gekocht, die braune Additionsverbindung nach schnellem Absaugen in 125 ccm Wasser eingetragen, dann zum beginnenden Sieden erhitzt, bis noch vorhandenes Benzol verjagt ist, wobei alles in Lösung geht. Die nötigenfalls heiß filtrierte Lösung scheidet in der Kälte das Chromon in farblosen, seidigen Nadeln aus, die meist schon völlig rein sind; nötigenfalls Krystallisieren aus Wasser oder Ligroin; aus letzterem erhält man gedrungene Plättchen. Schmp. 59°, Ausbeute 50%. Nunmehr kann also Chromon als leicht zugänglich gelten.

### Brom-Additionen.

Während bei den hydrierten Systemen die Brom-Substitution der Brom-Addition vorausgeht, ist es bei den dehydrierten Systemen umgekehrt. Sowohl Chromon wie Thiochromone und -flavone addieren primär 2 Atome Brom; jedoch sind die Dibromide in beiden Fällen sehr verschieden.

6-Methyl-thiochromon-dibromid: Beim Behandeln von 6-Methyl-thiochromon in Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther u. a. mit entsprechenden Lösungen von Brom, einerlei ob die Bromlösung in berechneter

<sup>10)</sup> S. Ruhemann, Soc. 77, 1184 [1900].

<sup>11)</sup> F. Arndt und G. Källner, B. 57, 204 [1924]. <sup>12)</sup> a. a. O., S. 206.

Menge, mehr oder weniger, gleichzeitig oder sukzessive zugesetzt wird, scheidet sich sofort das Dibromid, zunächst als braunroter, krystallinischer Niederschlag aus; beim Stehen des Gemisches geht es aber in eine gelbe Form über. Löst man den isolierten roten Niederschlag in heißem Eisessig und kühlt ab, so krystallisiert meist zuerst die gelbe Form, die dann, deutlich durch den Niederschlag fortschreitend, zunächst in die rote, dann wieder in die gelbe übergeht. Letztere schmilzt scharf bei 142–143°; Schmelze rot, Eisessiglösung rotgelb. Die rote Form wurde u. a. durch Krystallisieren aus Eisessig in Gegenwart von etwas überschüssigem Brom isoliert; sie sintert von 120° an, schmilzt aber auch erst bei 142°. Ein Unterschied in der Zusammensetzung und im chemischen Verhalten beider Formen war nicht nachzuweisen. Die rote Form geht bei vorsichtigem Erhitzen mit deutlicher Abgrenzung in die gelbe über. Beide bilden verfilzte Nadeln und sind in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Äther praktisch unlöslich. Kochen mit Alkohol führt zu Lösung unter Übergang in das oben beschriebene 3-Brom-6-methylthiochromon, das, durch Wasserzusatz isoliert und umkrystallisiert, mit dem aus 3,3-Dibrom-6-methyl-thiochromanon erhaltenen identisch ist.

$C_{10}H_8OBr_2S$ . Ber. Br 47.6, S 9.5. Gef. gelb Br 47.4, S 9.8; rot Br 47.8, S 9.1.

1-Thiochromon-dibromid: Die Erscheinungen bei Einwirkung von Bromlösung auf Lösungen von Thiochromon sind im wesentlichen die gleichen wie bei Methylthiochromon. Nur fällt meist zuerst die gelbe Form aus, und in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff tritt die Ausscheidung nicht sofort, sondern erst nach einigem Stehen ein. Schmelzpunkt der gelben Form 141°, der roten unscharf von 130° bis 135°. Beide Formen bilden bei langsamem Krystallisieren glänzende Nadeln, die roten haben weißlichen Oberflächenglanz. Kochen mit Alkohol gibt 3-Brom-thiochromon, identisch mit dem aus 3,3-Dibrom-thiochromanon. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure entweicht Brom und Bromwasserstoff.

$C_9H_6OBr_2S$ . Ber. Br 49.7, S 10.0. Gef. Br 49.4, S 9.7.

Bei keinem der beiden obigen Dibromide können wir bestimmte Angaben über die Stabilitätsbedingungen der roten oder gelben Form machen, wengleich bei dem einfachen Thiochromon-dibromid die rote Form stabiler scheint als bei dem Methyl-Homologen. Bei Lösen des isolierten Thiochromon-dibromids in siedendem Eisessig, Krystallisierenlassen durch Abkühlen, Wiederlösen in der Hitze usw. wurden öfters bei ein- und demselben Krystallisationsgemisch bald die rote, bald die gelbe Form, bald beide deutlich getrennt nebeneinander erhalten. Der Vergleich mit der Einwirkung von Brom auf Chromon (siehe unten) kann die Vermutung aufkommen lassen, daß bei den Thiochromonen vielleicht nur die rote Form das wirkliche Dibromid darstellt, die gelbe dagegen ein Hydrotribromid, dessen basische Komponente zum Teil aus dem Thiochromon selbst, zum Teil aus dem in 3 bromierten Thiochromon besteht, das den nötigen Bromwasserstoff geliefert hätte. Ein solches Produkt könnte die gleiche prozentische Zusammensetzung wie das Dibromid haben. Aber mit ätherischer Bromlösung, was die Hydrotribromid-Bildung begünstigen würde, fällt beim 6-Methyl-thiochromon auch sofort die rote Form aus; ferner ist der spontane wechselseitige Übergang beider Formen mit solcher Annahme kaum zu vereinigen; endlich zeigt auch bei Diphenyl-thiopyron, wo eine Bromsubstitution nie beobachtet wurde, das Dibromid ähnliche Erscheinungen, indem aus der hellgelben Benzol-Lösung rote Krystalle sich ausscheiden. Es ist daher anzunehmen, daß es sich um Farben-Dimorphismus handelt.

3-Brom-6-methyl-thiochromon-dibromid scheidet sich aus der Eisessiglösung von 3-Brom-6-methyl-thiochromon auf Zusatz von Bromlösung als roter, krystalliner Niederschlag ab, der aber beim Isolieren verschmiert. Bei Bromieren in Chloroform trat erst nach einigem Stehen und Eindunsten Ausscheidung roter Stäbchen ein,

die aber auch nicht ohne Zersetzung isolierbar waren. In beiden Fällen waren die Bromwerte zu tief. Durch Bromierung mittels verdünnten Bromdampfs wurde schließlich ein rotes Produkt erhalten, das aber 2% Brom zu viel enthielt. Durch Behandlung mit Wasser, Alkohol usw. wird in jedem Falle der Ausgangsstoff unter Bromabgabe zurückgebildet.

6-Methyl-1-thioflavon-dibromid: Scheidet sich aus Lösungen von 6-Methyl-thioflavon in Eisessig, Schwefelkohlenstoff usw. auf Zusatz von Bromlösung als dunkelbraunroter, in Nadeln krystallisierter Niederschlag aus. Schmp. 121–123° (unt. Zers.). Bei Liegen an der Luft, ebenso bei Kochen mit Eisessig oder Benzol wird unter Bromabgabe der Ausgangsstoff zurückgebildet; nach Lösen in Eisessig unter Bromzusatz und Abkühlen wurde das Auftreten einer gelben Form beobachtet. Kochen mit Alkohol führt ebenfalls zu Rückbildung des Methyl-thioflavons. Analyse des Dibromids unmittelbar nach Isolierung.

$C_{16}H_{12}OBr_2S$ . Ber. Br 38.8, S 7.8. Gef. Br 38.3, S 7.9.

0.2237 g fein verteiltes 6-Methyl-thioflavon wurden bis zur Gewichtskonstanz einer Atmosphäre von stark verdünntem Bromdampf ausgesetzt; der farblose Stoff färbte sich dabei sofort rot und ging schließlich in ein einheitlich aussehendes, wie oben bei 121° bis 123° schmelzendes Produkt über, das nach Gewichtskonstanz 0.3665 g wog, also 0.1328 g = 38.9% Brom enthielt; ber. 38.8 Br. Es handelt sich also um glatte Addition von 2 Atomen Brom.

Labilform des 3-Brom-6-methyl-thioflavons: 6-Methyl-thioflavon in Eisessig wird mit überschüssiger Bromlösung behandelt, von dem Niederschlag des Dibromids die Hauptmenge der Flüssigkeit abdekantiert und der Rest mit Alkohol erwärmt; der rote Stoff entfärbt sich und gibt nach Umkrystallisieren aus frischem Alkohol farblose, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 98–99°. Versuch und Schmelzpunkt waren wiederholt reproduzierbar.

$C_{16}H_{11}OBrS$ . Ber. Br 24.1, S 9.7. Gef. Br 24.3, S 9.7.

Diese bei 98–99° scharf schmelzende Labilform geht bei längerem Aufbewahren, schnell bei Krystallisieren aus Alkohol unter Animpfen, in die oben beschriebene Stabilform vom Schmp. 117–118° über. Ebenso führt Addition und Wiederabspaltung von Brom zur Stabilform, siehe unten.

1-Thioflavon-dibromid: Schmp. 111–112°. Die Erscheinungen sind hier ganz die gleichen wie beim 6-Methyl-Homologen; nur wurde durch Erwärmen mit Alkohol in Gegenwart von Eisessig und Brom stets sofort das gleiche 3-Brom-thioflavon (Schmp. 136°) erhalten wie aus 3,3-Dibrom-thioflavanon.

$C_{15}H_{10}OBr_2S$ . Ber. Br 40.2, S 8.1. Gef. Br 40.3, S 8.2.

3-Brom-6-methyl-thioflavon-dibromid: Aus 3-Brom-6-methyl-thioflavon, Stabilform oder Labilform, in Schwefelkohlenstoff mit Bromlösung als braunroter Niederschlag erhalten; läßt sich, unter Verlust, aus Benzol umkrystallisieren und bildet dann ziegelrote, zusammengebackene Nadeln, Schmp. 97–99° unscharf. Analyse stimmt nur bei frischgewonnenem Produkt annähernd:

$C_{16}H_{11}OBr_2S$ . Ber. Br 48.8, S 6.5. Gef. Br 47.5, S 6.8.

Beim Aufbewahren an der Luft oder Erwärmen mit Alkohol bildet sich der Ausgangsstoff, und zwar in jedem Falle die Stabilform, zurück.

#### Brom-Addition an Benzo-thiopyranone

ist nur bei den erschöpfend brom-substituierten Produkten möglich. Diese sind aber in der Thiochroman-Reihe in den in Frage kommenden Mitteln selber zu schwer löslich.

Dagegen gelingt die Ausscheidung des Brom-Additionsproduktes in der Thioflavanon-Reihe, weil hier durch das Phenyl die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff erhöht ist.

3.3-Dibrom-6-methyl-thioflavanon-tetrabromid: 3.3-Dibrom-6-methyl-thioflavanon wird bei Zimmertemperatur in der gerade nötigen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und 4 Atome oder mehr Brom zugegeben. Nach einigem Stehen beginnt Ausscheidung ockergelber Nadeln; nach Stehen über Nacht ist sie vollständig. Das Additionsprodukt bildet als solches ockergelbe, glänzende Nadeln, die bei 120° zu sintern beginnen, bei 127 bis 129° schmelzen, Zersetzung bei 137—140°. Schon beim Absaugen färbt sich die gelbe Krystallmasse oberflächlich tiefrot; bei Liegen an der Luft oder schneller bei Erwärmen mit Benzol wird deutlich gleichzeitig Bromwasserstoff und Brom abgegeben zunächst unter Übergang in das rote 3-Brom-6-methyl-thioflavanon-dibromid vom Schmp. 97—99°; im weiteren Verlaufe gibt auch dieses Brom ab und geht in 3-Brom-6-methyl-thioflavanon über.

$C_{16}H_{12}OBr_6S$ . Ber. Br 65.5, S 4.4. Gef. Br 64.7, S 4.7.

Das daraus erhaltene rote Dibromid wurde ebenfalls analysiert:

$C_{16}H_{11}OBr_2S$ . Ber. Br 48.8, S 6.5. Gef. Br 47.7, S 7.0.

#### Einwirkung von Brom auf Chromon.

Über diese liegen einige Angaben von Simonis<sup>13)</sup> vor, nach denen ein farbloses, an anderer Stelle als „schwach gelblich“ bezeichnetes Dibromid vom Schmp. 84° entstehen soll, das leicht unter Bromwasserstoff-Abgabe in ein „niedrig schmelzendes“ Monobrom-chromon übergehe. Simonis erklärt, daß diese Angaben noch der Nachprüfung bedürften; diese ist anscheinend unterblieben, wohl infolge der bisherigen schweren Zugänglichkeit des Chromons. Nachdem in letzterer Hinsicht ein Wandel eingetreten ist (siehe oben), konnten wir die Nachprüfung, die aus den in der Einleitung genannten Gründen für uns wichtig war und bereits früher angekündigt wurde<sup>14)</sup>, vornehmen.

Bei der Bromierung des Chromons bilden sich zwei Stoffe: erstens durch einfache Brom-Addition an die Doppelbindung das farblose Dibromid; zweitens das gelbe Bis-chromon-Hydrotribromid. Welche Bildung überwiegt, hängt in erster Linie vom Lösungsmittel ab. In konz. Schwefelkohlenstoff-Lösung bildet sich fast nur Dibromid und nur sehr wenig Hydrotribromid; schon in verdünnterer Schwefelkohlenstoff-Lösung oder in Chloroform besteht die Ausscheidung zu einem erheblichen Teil aus Hydrotribromid; in Eisessig erhält man nur Hydrotribromid, in Äther zunächst auch nur dieses und erst aus der Mutterlauge Dibromid. Daß hier, im Gegensatz zu den nichtkondensierten Pyronen, auch in solchen Lösungsmitteln, welche für sich mit Brom keinen Bromwasserstoff liefern können, Hydrotribromid-Bildung eintritt, liegt daran, daß hier die primäre Addition leicht unter Bromwasserstoff-Abgabe in Substitution übergeht, was bei Lösungen einfacher Pyrone nicht der Fall ist.

Chromon-dibromid (III): 1 g Chromon wird in möglichst wenig trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und 1.1 g Brom zugefügt. Die Mischung erwärmt sich stark; nach Beendigung der Reaktion scheidet sich auch auf Ankratzen nur wenig Hydrotribromid ab. Nach einigen Stunden, während der eine Teil des Lösungsmittels verdunstet ist, hat sich das durch etwas Hydrotribromid gelblich verunreinigte Dibromid in Nadeln ausgeschieden. Durch Waschen auf dem Filter mit wenig kaltem Alkohol wird das Hydrotribromid entfernt; es bleiben die völlig farblosen Krystalle des reinen Di-

<sup>13)</sup> H. Simonis, „Die Chromone“, S. 342, 354, 392. Sammlung Ahrens-Herz, Bd. 24, [1917].

<sup>14)</sup> B. 57, 206 [1924].

bromids. Ausbeute 0.7 g, Schmp. 104—105°; Schmelze rot. In Schwefelkohlenstoff leicht, auch in Chloroform und Benzol schon in der Kälte gut löslich, wenig löslich in kaltem Alkohol. Erwärmen mit Lösungsmitteln führt zu Bildung von Brom-chromon. Auf diesem leichten Übergang beruht auch die schlechte Ausbeute bei der Darstellung des Dibromids, indem ein erheblicher Teil desselben in Brom-chromon übergeht, das in der Mutterlauge bleibt. Die Vorschrift vermeidet nicht diese Abspaltung von Bromwasserstoff, sondern sorgt nur dafür, daß dieser möglichst kein Chromon mehr vorfindet und daher keine erheblichen Mengen Hydrotribromid mehr bilden kann.

$C_9H_6O_2Br_2$ . Ber. C 35.3, H 2.0, Br 52.3. Gef. C 35.7, H 2.3, Br 52.2.

3-Monobrom-chromon: Chromon-dibromid wird mit wenig Alkohol gekocht; die sich anfangs bräunlich färbende Lösung entfärbt sich, sobald alles Dibromid gelöst und umgesetzt ist. Nach Abkühlen und Ankratzen, nötigenfalls unter Wasserzusatz, scheidet sich das Brom-chromon krystallinisch ab. Aus Petroläther weiße Nadelchen, Schmp. 65—66°, Schmelze farblos. In den meisten Mitteln sehr leicht löslich. Die Lösung in Äther oder Eisessig gibt mit solcher von Brom keine Ausscheidung eines Hydrotribromids.

$C_9H_6O_2Br$ . Ber. C 48.0, H 2.2, Br 35.5. Gef. C 48.1, H 2.3, Br 35.5.

Bis-chromon-Hydrotribromid: Eine Lösung von Chromon in Eisessig wird mit einer Lösung der gleichen Menge Brom in Eisessig versetzt, worauf sich bald das Hydrotribromid in gelben, glänzenden Kryställchen ausscheidet, die mit Äther nachgewaschen werden. Schmp. 127°, Schmelze rot. Den gleichen Stoff erhält man aus ätherischer Chromon-Lösung mit ätherischer Brom-Lösung; die Mutterlauge scheidet dann nach einigem Stehen oder Einengen weiße Nadeln des Dibromids ab. Das Hydrotribromid ist praktisch unlöslich in kaltem Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, löst sich dagegen leicht in kaltem Alkohol mit gelber Farbe. Bei Erwärmen mit allen genannten Mitteln tritt Spaltung ein; aus dem mit Alkohol erhaltenen Spaltungsprodukt konnte durch Krystallisieren aus Petroläther das Brom-chromon vom Schmp. 65—66° isoliert werden. Die rohen Spaltungsprodukte sind farblose, brom-haltige Gemische ohne festen Schmelzpunkt. Beim Erwärmen des Hydrotribromids über seinen Schmelzpunkt tritt ebenfalls Spaltung ein unter Abgabe von Bromwasserstoff und Bildung von Gemischen, die unscharf zwischen 50 und 85° schmelzen, also anscheinend Brom-chromon, Chromon und Chromon-dibromid enthalten.

$(C_9H_6O_2)_2, HBr, Br_2$ . Ber. C 40.5, H 2.5, Br 45.0. Gef. C 40.7, H 2.7, Br 44.9.

### Sulfoxyde und Sulfone.

$\beta$ -[*p*-Tolyl-sulfoxy]-propionsäure: Aus  $\beta$ -[*p*-Tolyl-mercapto]-propionsäure in Eisessig mit 1 Mol. Perhydrol in der Kälte; Ausscheidung innerhalb etwa 1 Stde.; weiße Nadelchen aus Alkohol, Schmp. 147—148°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen rot bis blauviolett; mit Wasser wird die unveränderte Säure ausgeschieden.

$C_{10}H_{12}O_3S$ . Ber. C 56.6, H 5.7, S 15.1. Gef. C 56.4, H 5.9, S 15.3.

$\beta$ -[*p*-Tolyl-sulfonyl]-propionsäure: Aus  $\beta$ -[*p*-Tolyl-mercapto]-propionsäure durch kurzes Aufkochen mit Eisessig-Perhydrol, Abkühlen und Wasserzusatz. Farblose Nadeln aus Wasser, Schmp. 112—113°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Warme konz. Schwefelsäure löst farblos; mit Wasser wird die unveränderte Säure zurückgewonnen.

$C_{10}H_{12}O_4S$ . Ber. C 52.6, H 5.3, S 14.1. Gef. C 52.4, H 5.3, S 14.0.

[*p*-Tolyl-sulfonyl]-hydrozimtsäure: Nadelchen aus Alkohol, Schmp. 200° bis 201°. Natriumsalz schwerlöslich. Nach Erhitzen mit Phosphoroxyclorid oder Erwärmen in konz. Schwefelsäure wurde die unveränderte Säure zurückerhalten.

$C_{16}H_{16}O_4S$ . Ber. C 63.1, H 5.3, S 10.5. Gef. C 63.3, H 5.6, S 10.7.

#### 6-Methyl-thiochromanon-sulfoxyd.

6-Methyl-thiochromanon wird in möglichst wenig Eisessig gelöst und Perhydrol bis zur beginnenden Trübung zugetropft, wobei starke Erwärmung eintritt. Man läßt auf einem geräumigen Uhrglas über Nacht teilweise eindunsten; die ausgeschiedene Krystallmasse ist ein Gemisch von überwiegend Sulfoxyd mit mehr oder weniger Sulfon; Schmelzpunkt schwankend, Trennung wurde nicht erreicht. Wurde der gleiche Versuch unter Stehenlassen des Reaktionsgemisches im Kölbchen ausgeführt, so wurde, nötigenfalls nach Wasserzusatz, nur das Sulfon erhalten, auch mit nur 1 Mol. Perhydrol oder bei kurzer Oxydation in der Hitze. Man erkennt das Sulfoxyd daran, daß es bei Erwärmen mit verdünnter Lauge eine intensiv rotviolette Lösung gibt (charakteristisch für die Sulfoxyde der hydrierten Systeme), während das Sulfon sich nur gelb löst, siehe unten. Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert, der Äther verdampft und der Rückstand aus Wasser oder Ligroin krystallisiert: er erwies sich als 6-Methyl-thiochromon, Schmp. 61–62°. Die aus dem Sulfon mit Natronlauge entstehende Lösung gibt an Äther nichts ab, siehe unten.

#### 6-Methyl-thiochromanon-sulfon.

Aus 6-Methyl-thiochromanon in wenig Eisessig mit Perhydrol durch mehrstündiges Stehen oder kurzes Kochen und Abkühlen; Abscheidung erfolgt meist fast quantitativ. Aus Alkohol farblose, glänzende Nadeln, Schmp. 163°. Lösung in konz. Schwefelsäure farblos bis schwach gelblich.

$C_{10}H_{10}O_3S$ . Ber. C 57.1, H 4.8, S 15.3. Gef. C 56.9, H 4.9, S 15.2.

Die beim Erwärmen des Sulfons mit verd. Natronlauge erhaltene gelbe bis rötlich-gelbe Lösung gibt beim Ansäuern einen dichten, gelblichen, flockigen Niederschlag, der in Wasser und Äther unlöslich, in Alkohol äußerst leicht löslich ist und ausgesprochene Säurenatur besitzt. Der Stoff ist amorph, sintert von 100° an ganz allmählich und schäumt schließlich auf. Aus den Erfahrungen bei dem entsprechenden Thioflavanon-sulfon ist zu schließen, daß es sich um ein Gemisch, oder ein sehr großes Molekül von Sulfon- oder Sulfinsäurenatur handelt. Die Analysen gaben keine brauchbaren Werte. Andere Spaltungsprodukte wurden hier nicht aufgefunden.

Thiochromanon-sulfon: 4 g Thiochromanon in 40 ccm Eisessig werden mit 8–10 ccm Perhydrol über Nacht stehengelassen oder einige Minuten gekocht. Nach Wasserzusatz und Ankratzen scheidet sich das Sulfon aus. Farblose Nadelchen aus Alkohol, Schmp. 131–132°. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, kaum in Äther. Lösung in konz. Schwefelsäure farblos.

$C_9H_8O_2S$ . Ber. C 55.1, H 4.1. Gef. C 55.0, H 4.0.

6-Methyl-thioflavanon-sulfoxyd: Eine kaltgesättigte Lösung von 6-Methyl-thioflavanon in Eisessig wird bis zur beginnenden Trübung mit Perhydrol versetzt, nach je  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen wieder Perhydrol zugefügt, so lange die Lösung klar bleibt, nach 2 Stdn. in eine geräumige Schale gegossen und auf etwa den halben Raumteil eindunsten lassen. Die ausgeschiedenen, derben, weißen Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und aus Benzol krystallisiert. Weiße Nadeln, Schmp. 177–178°, Schmelze rot. Das Produkt ist nicht frei von Sulfon.

$C_{16}H_{14}O_2S$ . Ber. C 71.1, H 5.2, S 11.9. Gef. C 70.6, H 5.1, S 11.5.

In Eisessig und Alkohol löst sich das Präparat in der Wärme reichlich, aber unter starker Gelbfärbung und Veränderung. Leicht löslich in Aceton, schwer in Äther. Die alkohol. Lösung gibt mit einigen Tropfen Natronlauge intensive Violettfärbung, die nach einigen Minuten verschwindet (Reaktion des Sulfoxyds, Unterschied vom Sulfon); nach Verdünnen mit Wasser scheiden sich nach einigem Stehen weiße Nadeln von 6-Methyl-thioflavan in guter Ausbeute ab. Dieselbe Umwandlung wird durch Erwärmen mit wäßriger Lauge bewirkt, wobei vorübergehend die violette Farbe auftritt; dabei wahrnehmbarer Geruch nach Benzaldehyd rührt vom beigemengten Sulfon her, dessen sonstige Zersetzungsprodukte im alkalischen Filtrat gelöst sind. Wird das Präparat mit Eisessig-Perhydrol weiter oxydiert, so erhält man das reine Sulfon.

6-Methyl-thioflavanon-sulfon: Eine Eisessig-Lösung von 6-Methyl-thioflavanon wird unter sukzessivem Zusatz von überschüssigem Perhydrol einige Minuten gekocht und dann abgekühlt oder das Gemisch einige Stunden in der Kälte stehengelassen. In beiden Fällen scheidet sich das Sulfon in guter Ausbeute aus. Aus Alkohol glänzende, derbe Nadeln, die bei 177—178°, bei schnellem Erhitzen vollständig, bei langsamem nur teilweise schmelzen, worauf die Schmelze wieder fest wird und erst bei 191—192° endgültig schmilzt. Zusatz des voranstehend beschriebenen Sulfoxyd-Präparates bewirkt merkwürdigerweise keine Depression. In konz. Schwefelsäure löst sich das Sulfon farblos. In kalter alkohol. Lauge geht es mit schwach gelber Farbe langsam in Lösung; diese bleibt bei Wasserzusatz klar und läßt erst beim Ansäuern das unveränderte Sulfon wieder ausfallen. Das Sulfon scheint also schwach saure Eigenschaften zu besitzen (Tautomerie?). Wäßrige Lauge löst aber in der Kälte nicht, in der Wärme unter tiefgreifender Spaltung, siehe unten.

$C_{16}H_{14}O_3S$ . Ber. C 67.1, H 4.9, S 11.2. Gef. C 67.0, H 4.8, S 11.4.

3 g des Sulfons wurden mit 2-n. Natronlauge übergossen und 3 Stdn. am absteigenden Kühler gekocht. Das Sulfon geht mit dunkelgelber Farbe in Lösung, und Benzaldehyd destilliert mit Wasser über, als Benzalazin identifiziert und gewogen: 0.4 g; dies ist nur etwa ein Drittel der Menge, die bei Übergang alles Phenyls in Benzaldehyd zu erwarten wäre. Die Spaltung des Sulfons durch Lauge scheint also kein einfacher Vorgang zu sein. Die während des Versuches stark eingeengte alkalische Lösung läßt in der Kälte ein Natriumsalz auskrystallisieren, das in Wasser leicht löslich ist und durch Zusatz von Kochsalz-Lösung in weißen Nadeln wieder ausgeschieden wird; durch nochmaliges Krystallisieren aus verd. alkoholischer Natronlauge erhält man es chlorid-frei. Bei Ansäuern der wäßrigen Lösung dieses Natriumsalzes fällt ein weißer, flockiger Niederschlag, der sich in verd. Laugen leicht wieder mit gelblicher Farbe löst. Dieses Produkt ist, wie in der Thiochromanon-Reihe, amorph und von hochmolekularem Charakter, schmilzt zwischen 140° und 190° allmählich unter Braunfärbung zusammen, löst sich spielend in organischen Mitteln außer Ligroin. Die Analysen des sauren Produktes und des Natriumsalzes gaben keine formelmäßig vereinbaren Werte.

3-Brom-6-methyl-thiochromanon-sulfon: Aus 6-Methyl-thiochromanon-sulfon in Chloroform mit 2 Atomen Brom; in der Wärme oder im Sonnenlicht ist die Bromierung in weniger als 1 Stde. beendet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels Umkrystallisieren aus Eisessig. Federartige verwachsene Nadeln, Schmp. 165° (Misch-Schmp. mit Ausgangsstoff 139°). Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Äther, kaltem Alkohol und Chloroform.

$C_{10}H_8O_3BrS$ . Ber. Br 27.7, S 11.1. Gef. Br 27.8, S 10.9.



3-Brom-6-methyl-thiochromanon-sulfoxyd: Wird 3-Brom-6-methyl-thiochromanon in Eisessig mit Perhydrol gekocht, so entweicht Bromdampf. Dies ist aber nicht die einzige Reaktion; denn durch Wasserzusatz wird ein Stoff gewonnen, der aus Benzol in farblosen verfilzten Nadelchen krystallisiert, die bei 158° schmelzen und sich als das bromierte Sulfoxyd erwiesen. Die Lösung in Alkohol färbt sich mit etwas Natronlauge violett (Sulfoxyd-Reaktion).

$C_{10}H_9O_2BrS$ . Ber. Br 29.3, S 11.7. Gef. Br 29.5, S 11.6.

Durch solche Oxydation wurde stets nur das Sulfoxyd erhalten, nicht das voranstehende Sulfon, auch nicht bei längerem Kochen mit einem Überschuß von Perhydrol.

3-Brom-thiochromanon-sulfon: Aus 2 g Thiochromanon-sulfon in 20 ccm Chloroform mit 1.6 g Brom; die Bromierung erfolgt bei gelindem Erwärmen sehr schnell. Aus Eisessig farblose Nadeln, Schmp. 199–200°.

$C_9H_7O_3BrS$ . Ber. Br 29.0, S 11.6. Gef. Br 28.9, S 11.7.

3,3-Dibrom-6-methyl-thiochromanon-sulfon (V): Aus 1.2 g 6-Methyl-thiochromanon-sulfon in 20 ccm Chloroform mit 2 g Brom durch ca. 2-stdg. Sieden am Steigrohr; Sonnenlicht begünstigt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels aus Eisessig farblose, derbe, bis 2 cm lange Prismen vom Schmp. 198°. Löslichkeit in den verschiedenen Mitteln nur wenig geringer als bei dem Monobromprodukt (vergl. die nichtoxydierten Stoffe!). Lösung in konz. Schwefelsäure farblos. Kochen mit Alkohol verändert nicht.

$C_{10}H_8O_3Br_2S$ . Ber. Br 43.4, S 8.9. Gef. Br 43.4, S 8.6.

3,3-Dibrom-6-methyl-thiochromanon-sulfoxyd: 1 g 3,3-Dibrom-6-methyl-thiochromanon werden in 25 ccm Eisessig gelöst, 5 ccm Perhydrol zugegeben, wobei der Ausgangsstoff zum Teil wieder ausfällt. Wird nun zum Sieden erhitzt, so geht alles wieder in Lösung, und die intensiv gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwindet innerhalb 1–2 Minuten. Die abgekühlte Lösung scheidet bei allmählichem Wasserzusatz farblose Krystalle aus; aus Alkohol farblose Nadelchen, Schmp. 166°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei dem Monobromprodukt. Die alkoholische Lösung wird mit etwas Natronlauge braunviolett (Sulfoxyd). Oxydation zum Sulfon wurde auch hier nicht erreicht.

$C_{10}H_8O_2Br_2S$ . Ber. Br 45.4, S 9.1. Gef. Br 45.4, S 9.2.

3-Brom-6-methyl-thioflavanon-sulfon: Aus 6-Methyl-thioflavanon-sulfon in Chloroform mit 2 Atomen Brom; nach 3 Stdn. ist ein großer Teil des Bromderivates auskrystallisiert, der Rest wird durch Ätherzusatz ausgeschieden. Aus Eisessig weiße Nadeln, Zersetzung bei 238–239°. Konz. Schwefelsäure löst schwer mit schwach gelblicher Farbe. Durch alkohol. Lauge wird der Stoff zersetzt, wobei intensiver Geruch nach Benzaldehyd auftritt. Bromwasserstoff-Abspaltung durch Pyridin siehe unten.

$C_{16}H_{13}O_3BrS$ . Ber. Br 21.4. Gef. Br 21.4.

3-Brom-thiochromanon-sulfon: Darstellung entsprechend. Aus Eisessig kleine, farblose Platten, Schmp. 175–176°. Schmelze rot.

3,3-Dibrom-6-methyl-thioflavanon-sulfon: Aus 6-Methyl-thioflavanon-sulfon in Chloroform mit 4 Atomen Brom. Aus Eisessig farblose, glänzende Nadeln, Zersetzung bei 232–239°. Ein Gemisch mit dem Monobromprodukt zeigt den gleichen Zersetzungspunkt; die Verschiedenheit

beider geht aber, außer der Analyse, aus den Produkten der Bromwasserstoff-Abspaltung (siehe unten) deutlich hervor. Kochen mit Lauge führt zum Teil zu 3-Brom-6-methyl-thioflavon-sulfon, zum Teil zu Spaltung, wobei auch hier Geruch nach Benzaldehyd auftritt.

$C_{16}H_{12}O_3Br_2S$ . Ber. Br 36.0, S 7.2. Gef. Br 35.6, S 7.4.

### 3-Benzal-6-methyl-thiochromanon-sulfon.

a) Zu einer siedenden Lösung von 1 g 3-Benzal-6-methyl-thiochromanon in 30 ccm Eisessig werden 15–20 Tropfen Perhydrol zuge tropft; die intensiv gelbe Lösung entfärbt sich innerhalb 1–2 Minuten. Die Aufhebung der chromophoren Funktion des Brücken-Schwefels durch Oxydation desselben zum Sulfon-Zustand zeigt sich hier besonders augenfällig. Das Reaktionsprodukt wird durch Wasserzusatz ausgeschieden und aus Alkohol kristallisiert. Feine, verfilzte, farblose bis schwach gelbliche Nadeln, Schmp. 204 bis 205°. Schwefelsäure hell-orangeroten (einfach ungesättigtes Keton!).

b) 2 g 6-Methyl-thiochromanon-sulfon werden mit 1.5 g reinem Benzaldehyd in 20 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung 10 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben, nach  $\frac{1}{4}$  Stde. die orangerote Flüssigkeit auf Eis gegossen und die Ausscheidung aus Alkohol mit Tierkohle kristallisiert. Das Produkt ist mit dem nach a) erhaltenen identisch.

$C_{17}H_{14}O_3S$ . Ber. C 68.4, H 4.7, S 10.8. Gef. C 68.3, H 4.9, S 10.7.

Oxydierbarkeit von Thiochromanon und Thiochromon: Nebeneinander wurden 0.5 g Thiochromanon und 0.5 g Thiochromon in je 5 ccm Eisessig gelöst und mit je 2.5 ccm Perhydrol über Nacht stehengelassen. Dann wurden beide Lösungen mit dem doppelten Raum Wasser versetzt. Im ersten Falle kristallisierte Thiochromanon-sulfon aus, im zweiten unverändertes Thiochromon.

### 6-Methyl-thiochromon-sulfon.

a) In eine siedende Lösung von 2 g 6-Methyl-thiochromon in 20 ccm Eisessig werden im Laufe einer halben Stunde 40 Tropfen Perhydrol getropft; die Lösung färbt sich dabei allmählich stark gelb. Dann wird durch Abkühlung unter Wasserzusatz das Sulfon abgeschieden und aus Alkohol kristallisiert. Man erhält lange Nadeln vom Schmp. 145°, die stets mehr oder weniger gelb gefärbt sind; auch durch Reinigen mit Tierkohle ist die Farbe nur schwer zu beseitigen.

b) 0.4 g 3-Brom-6-methyl-thiochromanon-sulfon werden mit 5–6 ccm reinem Pyridin kurz aufgekocht und die braune Lösung mit Wasser verdünnt, worauf sich das Methyl-thiochromon-sulfon schwach bräunlich (nicht gelb) ausscheidet. Aus Alkohol mit Tierkohle erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 146°; Misch-Schmelzpunkt mit nach a) erhaltenem Präparat 145°. Kaum löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, leicht in Chloroform, heißem Alkohol und Benzol. Lösung in konz. Schwefelsäure grünlichgelb.

$C_{10}H_8O_3S$ . Ber. C 57.7, H 3.9, S 15.4. Gef. C 57.6, H 4.0, S 15.3.

Wird eine Eisessig-Lösung von 6-Methyl-thiochromon in der Kälte mit Perhydrol versetzt, so scheiden sich glänzende Krystalle aus, die, aus Eisessig unter mäßigem Erwärmen umkristallisiert, bei 125° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Bei Berührung mit Wasser zerfallen die Krystalle zu flockigem Methyl-thiochromon, in der Lösung ist Wasserstoffsperoxyd nachweisbar. Es handelt sich also um eine Additionsverbindung von 6-Methyl-thiochromon mit Wasserstoffsperoxyd. Wird diese mit Eisessig und Perhydrol längere Zeit stehen gelassen, so geht sie allmählich in Lösung; nach 4–5 Tagen scheidet sich aus der gelben Flüssigkeit das Sulfon ab.

Thiochromon-sulfon: Eine Additionsverbindung von Thiochromon mit Wasserstoffsuperoxyd wurde nicht beobachtet. Das Sulfon wurde, wie das voranstehende, einerseits durch direkte Oxydation von Thiochromon, hier wieder gelb gefärbt, andererseits durch Bromwasserstoff-Abspaltung aus 3-Brom-thiochromanon-sulfon mittels Pyridins, hier direkt farblos, erhalten. Bei der ersten Ausscheidung bildet es Blättchen, aus Alkohol Nadeln, Schmp. 144°. Lösung in konz. Schwefelsäure gelb.

$C_9H_8O_3S$ . Ber. C 55.6, H 3.1, S 16.5. Gef. C 55.6, H 3.0, S 16.4.

6-Methyl-thiochromon-sulfon-dibromid  
(2.3-Dibrom-6-methyl-thiochromanon-sulfon, IV).

Zu einer Lösung von 6-Methyl-thiochromon-sulfon in warmem Eisessig wird eine Lösung von etwas mehr als 2 Atomen Brom in wenig Eisessig zugegeben; die Bromfarbe verschwindet sofort, und das Dibromid scheidet sich in faserigen, weißen Krystallen ab. Aus Benzol farblose, stark verfilzte, feine Nadeln, Schmp. 192° (unt. Zers.). Ziemlich löslich in Chloroform, Lösung in konz. Schwefelsäure farblos. Kochen mit wasser-haltigem Eisessig oder mit Alkohol verwandelt in 3-Brom-6-methyl-thiochromon-sulfon.

$C_{10}H_8O_3Br_2S$ . Ber. Br 43.4, S 8.9. Gef. Br 43.4, S 9.0.

3-Brom-6-methyl-thiochromon-sulfon.

a) Aus 3.3-Dibrom-6-methyl-thiochromanon-sulfon (V). Direktes Kochen mit Pyridin führt zu tiefgefärbten Schmierern. Man übergießt 1 g des zerriebenen Ausgangsstoffes mit ca. 20 ccm Alkohol, fügt 0.5 g Pyridin zu und hält einige Zeit im Sieden: Die ursprünglichen Krystalle verschwinden allmählich, die Lösung färbt sich rötlich und scheidet neue, feine Kryställchen ab. Nach 10 Min. fügt man noch 0.2 g Pyridin zu und zerdrückt die noch vorhandenen derben Ausgangskrystalle. Nach weiteren 5 Min. läßt man erkalten und krystallisiert die Ausscheidung aus Eisessig. Farblose, gedrungene Kryställchen, Schmp. 216–217°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform und Benzol.

b) Aus 2.3-Dibrom-6-methyl-thiochromanon-sulfon (IV). Hier erfolgt der Übergang schon durch bloßes Kochen mit Alkohol; die filzige Masse verschwindet zugunsten der glänzenden, derben Kryställchen.

c) Durch Oxydation von 3-Brom-6-methyl-thiochromon in wenig Eisessig in der Siedehitze mit tropfenweise zugesetztem Perhydrol, Versuchsdauer  $^3$ /<sub>4</sub> Stdn., Ausscheidung durch Abkühlen.

Die auf allen drei Wegen gewonnenen Präparate wurden, nach Umkrystallisieren aus Eisessig, durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert (Stellungsnachweis!).

$C_{10}H_7O_3BrS$ . Ber. Br 27.9, S 11.2. Gef. Br 28.0, S 11.2.

6-Methyl-thioflavon-sulfon: a) Durch Oxydation von 6-Methyl-thioflavon, wie bei den Thiochromonen, erhält man das Sulfon gelb; mehrfaches Krystallisieren aus Alkohol mit Tierkohle, oder aus Äther, gibt ein farbloses Präparat. Schmp. 156–157°.

b) Aus 3-Brom-6-methyl-thioflavanon-sulfon mit Pyridin erhält man das Methyl-thioflavon-sulfon direkt farblos, nach Krystallisieren aus Alkohol mit dem nach a) identisch. Das Sulfon ist gegen siedende Laugen, im Gegensatz zu den Thioflavanon-sulfonen, recht beständig. Lösung in konz. Schwefelsäure schön orangefarben.

$C_{16}H_{12}O_3S$ . Ber. C 67.6, H 4.3, S 11.3. Gef. C 67.4, H 4.3, S 11.5.

Thioflavon-sulfon: Durch Oxydation von Thioflavon erhält man ein stark gelb gefärbtes Präparat; nach Krystallisieren aus Alkohol oder Äther mit Tierkohle wird die Farbe schwächer, verschwindet aber nicht. Aus 3-Brom-thioflavanon-sulfon mit Pyridin erhält man ebenfalls ein hellgelbes Produkt, das seine Farbe beim Reinigen beibehält. Da dieser Weg in den bisher beschriebenen Fällen stets zu farblosen Produkten führt, so muß es sich hier um Eigenfarbe handeln. Nadeln, Schmp. 132—133°, Verhalten wie beim 6-Methyl-Homologen, z. B. Lösungsfarbe in Schwefelsäure.

$C_{16}H_{10}O_3S$ . Ber. C 66.6, H 3.7, S 11.9. Gef. C 66.6, H 4.0, S 12.1.

6-Methyl-thioflavonsulfon-dibromid  
(2.3-Dibrom-6-methyl-thioflavanon-sulfon).

Aus 6-Methyl-thioflavon-sulfon in Chloroform mit 2 Atomen Brom; Stehenlassen bis zum Verschwinden der Bromfarbe, was einige Stunden dauert, Verdampfen des Lösungsmittels und Krystallisieren aus Eisessig. Farblose, manchmal schwach gelbliche Nadeln, Schmp. 221°. Kaum löslich in Alkohol. Mit alkohol. Lauge tritt bei Erwärmen schnell Lösung ein, die beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt; bei dieser Spaltung tritt, wie nach der Formel zu erwarten, kein Geruch nach Benzaldehyd auf. Aufkochen des Dibromids mit Pyridin bewirkt keine Veränderung.

$C_{16}H_{12}O_3Br_2S$ . Ber. Br 36.0, S 7.2. Gef. Br 35.9, S 7.3.

3-Brom-6-methyl-thioflavon-sulfon: Wird durch Aufkochen von 3.3-Dibrom-6-methyl-thioflavanon-sulfon mit Pyridin, Ausscheidung durch Wasserzusatz und Umkrystallisieren aus Eisessig (unter Vermeidung zu langen Kochens) in Form schwach gelblicher, feiner Nadeln erhalten, die bei schnellem Erhitzen bei 175—176° schmelzen; bei langsamem Erhitzen tritt nur Sintern und Übergang in eine höherschmelzende Stabilform ein, der nach mehrmaligem Schmelzen (180—195°) und Wiedererstarren beendet ist; die Stabilform schmilzt bei 206—207°. Die Umwandlung wird durch längeres Kochen der Labilform mit Eisessig oder durch Animpfen mit der Stabilform bewirkt. Die Stabilform wird direkt, ebenfalls schwach gelblich, erhalten durch Oxydation von 3-Brom-6-methyl-thioflavon in siedendem Eisessig-Perhydrol; dabei ist es gleichgültig, ob vom Ausgangsstoff die Stabilform (Schmp. 117—118°) oder die Labilform (Schmp. 98—99°) verwendet wird. Lösung des Sulfons in konz. Schwefelsäure orangefarben.

$C_{16}H_{11}O_3BrS$ . Ber. Br 22.0, S 8.8. Gef. Br 22.2, S 9.0.

Versuche mit Thiochromonolen.

6-Methyl-thiochromonol-O-methyläther: Aus 6-Methyl-thiochromonol (Schmp. 170—171°) in überschüssiger 2-n. Natronlauge durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln mit einem kleinen Überschuß von Dimethylsulfat. Aus Ligroin derbe, weiße Nadeln, Schmp. 108—109°. Unlöslich in Laugen, was, im Verein mit der Farblosigkeit, die Konstitution als O-Methyläther beweist.

$C_{11}H_{10}O_2S$ . Ber. C 64.0, H 4.9, S 15.6. Gef. C 63.9, H 4.8, S 15.7.

6-Methyl-O-benzoyl-thiochromonol: Aus 6-Methyl-thiochromonol in heißer verd. Natronlauge mit Benzoylchlorid. Farblose Nadeln aus Eisessig, Schmp. 181°, schwer löslich in heißem Alkohol.

$C_{17}H_{12}O_2S$ . Ber. C 68.9, H 4.1, S 10.8. Gef. C 68.8, H 4.3, S 10.8.

## Abbau des 2.2-Dichlor-6-methyl-thiochromonols.

Kocht man die Verbindung mit Wasser, so geht ein Teil in Lösung, der Rest bildet dunkelbraunrote Massen, die nach Krystallisieren aus Alkohol sich als das früher beschriebene rote 5-Methyl-thionaphthenchinon, Schmp. 145°, erwiesen. Der in dem heißen Wasser gelöste Anteil scheidet sich beim Abkühlen in Flocken aus und krystallisiert aus Benzol in feinen, verfilzten, farblosen Nadeln vom Schmp. 224°, die sich in Sodalösung leicht mit gelblicher Farbe lösen. Nach Analyse und Verhalten (Methylierung) liegt die entsprechende kern-methylierte Thiosalicylsäure, d. h. 3-Methyl-6-mercaptop-benzoessäure-I vor.

$C_8H_6O_2S$ . Ber. C 57.1, H 4.8, S 19.1. Gef. C 57.2, H 4.5, S 19.1.

Die alkalische Lösung der Säure gibt nach Schütteln mit Dimethylsulfat beim Ansäuern die am Schwefel methylierte Säure, d. h. 3-Methyl-6-methylmercaptop-benzoessäure-I, die aus Benzol in derben, farblosen Nadeln vom Schmp. 134° krystallisiert.

$C_9H_{10}O_2S$ . Ber. C 59.3, H 5.5, S 17.6. Gef. C 59.6, H 5.4, S 17.4.

Übergießt man das Dichlor-methyl-thiochromonol mit konz. Schwefelsäure, so geht es zunächst mit brauner Farbe in Lösung; nach einiger Zeit, schnell in der Wärme, schlägt die Farbe nach Tiefgrün um (Lösungsfarbe des Dimethyl-thioindigos), während gleichzeitig beim Erwärmen Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd entweichen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde in Wasser gegossen, wobei ein violetter Niederschlag ausfiel. Dieser gab an heißen Alkohol einen farblosen Stoff ab, der, durch Wasser ausgeschieden und aus Wasser und dann aus Benzol krystallisiert, sich als die oben beschriebene homologe Thiosalicylsäure vom Schmp. 224° erwies. Der in Alkohol unlösliche Teil erwies sich als 5.5-Dimethyl-thioindigo.

Eine Kondensation von 6-Methyl-thiochromonol mit *p*-Nitroso-N-dimethylanilin in Alkohol mit Natronlauge gelang nicht; es bildete sich lediglich das Natriumsalz des Thiochromonols neben Zersetzungsprodukten der Nitroverbindung. Durch Einwirkung von Dichlor-thiochromonol auf Anilin wurde lediglich die Thiosalicylsäure vom Schmp. 224° erhalten, also auch hier Ringabbau. Weitere Umsetzungen und Ringspaltungen der Thiochromonole siehe in der (S. 1646) nachfolgenden Abhandlung „Zur Frage der Existenz indigoide Farbstoffe mit hydriertem Sechsring“.

Dem Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft sei auch an dieser Stelle für seine Beihilfe zu den in dieser und den nachfolgenden Abhandlungen mitgeteilten Untersuchungen aufrichtig gedankt; ebenso der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik für freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial.