

303. F. Arndt und J. Pusch: Über die Halochromie hydrirter Pyron- und Thiopyron-Systeme.

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

(Eingegangen am 9. Juni 1925.)

Schon wiederholt machte der eine von uns darauf aufmerksam, daß alle 1-Thiobenzopyron-Derivate, die den hydrirten Heteroring enthalten, also Thiochromanone, Thioflavanone und ihre sämtlichen Substitutionsprodukte, sich in konz. Schwefelsäure mit intensiver Farbe lösen, welche, wie aus dem nunmehr vorliegenden Gesamtmaterial ersichtlich, durch Substituenten in 3 und 6 von Rot nach Violett, bei gleichzeitiger Benzal-Doppelbindung in 3 zum Teil noch weiter nach Tiefgrün, vertieft wird. Die Sulfone all dieser Stoffe lösen sich dagegen farblos. Bei den dehydrierten Systemen, d. h. Thiochromonen und -flavonen sind es umgekehrt nur die Sulfone, welche, namentlich bei den Thioflavonen, Lösungsfarbe zeigen. Die Lösungsfarbe der hydrirten Systeme tritt, wie schon früher erwähnt, auch bei den Sauerstoff-Isologen, den Chromanonen und Flavanonen, auf, ist dort aber nur gelb. Wir suchten festzustellen, ob die auffällige Lösungsfarbe der hydrirten Systeme wirkliche Halochromie ist, d. h. auf direkter Bildung farbiger Salze beruht. Diese Frage war bejahend zu beantworten, wenn faßbare, analysierbare, farbige Salze solcher Stoffe dargestellt wurden, aus denen durch Hydrolyse die organische Komponente unverändert hervorgeht. Bei den Thiochromanonen ist dies in vollem Umfang gelungen.

6-Methyl-thiochromanon gibt leicht ein schön orangerotes, krystallisiertes Perchlorat, welches mit Wasser so glatt das Thiochromanon zurückbildet, daß man letzteres geradezu über das Perchlorat reinigen kann. Dies Perchlorat besteht aus 1 Mol. Thiochromanon und 1 Mol. Überchlorsäure, ist also ein einfaches Salz. Eine Benzol-Lösung von 6-Methyl-thiochromanon gibt mit Stannichlorid ein gelbes „Addukt“ aus 2 Mol. Thiochromanon und 1 Mol. Stannichlorid. Es ist anzunehmen, daß hier die zwei Keto-Sauerstoffatome der beiden Thiochromanon-Molekeln die zwei noch freien Koordinationsstellen des Zinns im Stannichlorid besetzen. Werden dagegen die Komponenten in Benzol in Gegenwart von Chlorwasserstoff zusammengebracht oder wird das „Addukt“ nachträglich mit Chlorwasserstoff behandelt, so entsteht ein tiefrotes, krystallisiertes Salz, das aus 2 Mol. Thiochromanon, 2 HCl und 1 SnCl₄ besteht, also das dem Perchlorat entsprechende Hexachlorostannat darstellt. Bei dem gewöhnlichen Chromanon ist das „Addukt“ schwach gelb, das Hexachlorostannat sattgelb, gibt aber schon bei der Isolierung leicht Chlorwasserstoff ab unter Rückbildung des Adduktes. Das Perchlorat wurde nicht krystallisiert erhalten.

Es besteht also kein Zweifel, daß die Thiochromanone und auch die Chromanone direkt farbige Salze bilden. Aus einem im Versuchsteil beschriebenen Versuche unter Mitwirkung von Dimethylsulfat, wie auch aus dem Fehlen der Halochromie bei den Sulfonen, kann man schließen, daß diese Salze bei den Thiochromanonen jedenfalls Sulfoniumsalze, bei den Chromanonen also Oxoniumsalze des Ring-Sauerstoffs sind.

Solange es sich nur um die bisher behandelten, mit Benzolring kondensierten Stoffe handelt, kann man die farbigen Salze in Parallele stellen zu denen des Xanthydrols bzw. Thioxanthydrols, denen Werner¹⁾

¹⁾ B. 34, 3301 [1901].

Formel I erteilt hat; denn auch bei diesen ist die Salzfärbung bei den Sauerstoffverbindungen gelb, bei den Schwefelverbindungen orangerot, wie Werner²⁾ besonders hervorhebt. Die entsprechende Formel für die Salze der Thiochromanone wäre dann II. Faßt man die Formeln I und II so auf, daß der Chromophor in dem orthochinoiden Benzolring zu suchen sei, so müßten vollständig hydrierte und nicht mit Benzolring kondensierte Pyron- und Thiopyron-Ringe die Halochromie nicht geben. In Wirklichkeit löst sich aber 2.6-Diphenyl-thiopyranon (III) in konz. Schwefelsäure ebenfalls mit tieferer Färbung, die sogar noch viel intensiver ist als bei den Thiochromanonen und auf Wasserzusatz ebenfalls verschwindet. Bei derartigen Systemen, die statt Schwefel Sauerstoff im Ring enthalten, ist auch hier die Lösungsfarbe gelb. Allerdings ist dies bei dem Sauerstoff-Isologen von III (vergl. voranstehende Abhandlung „1-Thiopyrone usw.“) nicht feststellbar, da dieses durch konz. Schwefelsäure augenblicklich in Dibenzal-aceton verwandelt wird, so daß nur dessen starke Lösungsfarbe beobachtet wird. Solche Bildung von Diolefin-ketonen findet aber bei Pyranonen, die auch in den β -Stellungen substituiert sind, nicht statt. Schon Vorländer³⁾ ist es aufgefallen, daß 2.6-Diphenyl-3.5-dimethyl-pyranon sich in Schwefelsäure mit gelber Färbung löst; er sprach die Vermutung aus, daß dabei vielleicht Dibenzal-diäthylketon entstehe, ist aber unseres Wissens später nicht wieder darauf zurückgekommen. Wir untersuchten den 2.6-Diphenyl-pyranon-3.5-dicarbonsäure-dimethylester (V)⁴⁾; dieser löst sich in Schwefelsäure ebenfalls mit stark gelber Färbung.

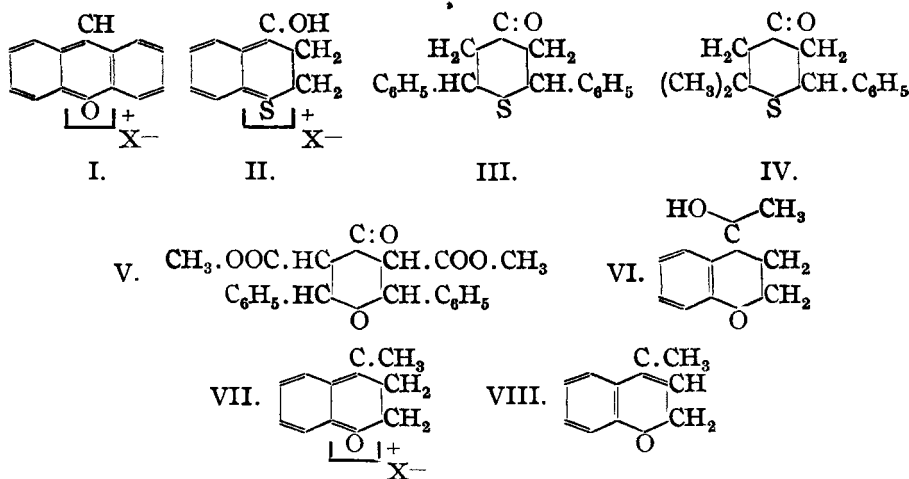
Indessen hat sich bei diesen nichtkondensierten Systemen der entscheidende Nachweis, daß sie selber die organische Komponente farbiger Salze sind, nicht erbringen lassen. Im Gegenteil sprechen die im Versuchsteil beschriebenen Tatsachen, besonders das Verhalten von 2-Phenyl-6.6-dimethyl-thiopyranon (IV, aus Benzal-mesityloxyd und Schwefelwasserstoff), eher für die Annahme, daß diese Systeme als solche farblose, unbeständige Salze bilden, dagegen die Färbung von der Halochromie eines Umwandlungsproduktes herrührt, welches zu einem ganz kleinen Bruchteil aus dem Ausgangsstoff unter der Einwirkung der Säure (Schwefelsäure, Überchlorsäure usw.) entsteht und auch in dem entfärbten Hydrolysenprodukt enthalten ist. Welcher Art diese Umwandlung ist, hat sich bisher nicht feststellen lassen, da das Umwandlungsprodukt entweder nur in ganz kleiner Menge neben dem Ausgangsstoff vorhanden ist, oder aber, wenn man die Einwirkung der Säure weiter treibt, sonstige Zersetzungen dieser empfindlicheren Systeme das Bild noch mehr trüben. Dies gilt namentlich von dem Ester V, dessen gelbe Schwefelsäure-Lösung in Wasser nur eine ölige Ausscheidung gibt, die stark nach Benzaldehyd riecht; diese völlige Aufspaltung ist sicher nicht identisch mit der Umwandlung, welche die Färbung bewirkt, hindert aber deren Aufklärung. Als sicher feststehend kann aber gelten, daß die Färbung (außer beim Diphenyl-pyranon) nicht auf Bildung der entsprechenden α, α' -Diolefin-ketone beruht, schon weil sie für solche Erklärungsweise bei den Sauerstoffverbindungen zu schwach, bei den Schwefelverbindungen viel zu stark ist.

²⁾ a. a. O., S. 3311.

³⁾ A. 341, 48 [1905]. Nach unseren Beobachtungen ist die Lösungsfarbe orange.

⁴⁾ Petrenko-Kritschenko, J. pr. [2] 60, 157 [1899].

Bedenkt man, daß die Farbunterschiede zwischen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen einerseits, zwischen hydrierten und dehydrierten Systemen und den Sulfonen beider andererseits, in der nichtkondensierten Reihe genau die gleichen sind wie in der Benzo-Reihe, so fällt es schwer, an eine grundsätzlich verschiedene Ursache für die Farberscheinungen der hydrierten Systeme in beiden Reihen zu glauben. Vielmehr kann man annehmen, daß für das Zustandekommen der Halochromie noch ein Faktor hinzukommen muß, der in der Benzo-Reihe ohne weiteres gegeben ist, in der nichtkondensierten Reihe dagegen erst durch eine Umwandlung herbeigeführt wird⁵⁾. Da die Umwandlung aber keinesfalls eine Ringkondensation bewirken kann, so darf man dann auch in der Benzo-Reihe den Chromophor nicht in dem Benzolring suchen. Deshalb braucht aber die Parallele mit den Xanthhydrol-Salzen nicht aufgegeben zu werden. Auch wenn man nämlich diese, nach Art von I, als Oxonium- bzw. Sulfoniumsalze auffaßt, ist es keineswegs gesagt, daß ein orthochinoider Benzolring ihr Chromophor ist; man kann z. B., mit demselben Recht wie im farblosen Anthracen, eine Diagonalbindung in dem Heteroring annehmen. Wir glauben vielmehr, daß bei all diesen Farberscheinungen dem Heteroringatom selber eine viel größere Rolle bei der Lichtabsorption zugeschrieben werden muß, als es bisher geschehen ist. Bei manchen Thiochromanon-Derivaten bewirkt der Ring-Schwefel im hydrierten Ring sogar Eigenfarbe, die bei seiner Oxydation zum Sulfon verschwindet; vergl. die erste der voranstehenden Abhandlungen.



Die durch Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf Chromanon, Thiochromanone und -flavanone entstehenden Chroman- bzw. Thiochroman-4-ole, z. B. VI, lösen sich in konz. Schwefelsäure im ersten Augenblick mit blauer Farbe; auch hier kommt eine Formulierung analog zu I, nämlich VII, in Frage. Die Farbe verschwindet aber schnell und macht einer

⁵⁾ Der Annahme, daß diese Umwandlung in der Bildung von Dihydro-pyron-Ringen besteht, widerspricht einstweilen das Verhalten der in voranstehender Abhandlung „1-Thiopyrone usw.“ mit VII bezeichneten Verbindung, deren Halochromie erheblich schwächer ist als bei der Tetrahydroverbindung.

schmutzig-braunen Platz, was auf Übergang in Chromene, VII → VIII, beruhen dürfte. Die nähere Untersuchung dieser Stoffe, wenigstens bei den Thiochromanonen, wurde Hrn. Krollpfeiffer überlassen. Endlich wurden verschiedene Stoffe dargestellt, um zu prüfen, ob für die Halochromie-Erscheinung ringförmig gebundener Schwefel erforderlich ist. Da diese Versuche noch keine endgültigen Schlüsse zulassen, so sollen sie erst später, zusammen mit weiteren, mitgeteilt werden.

Beschreibung der Versuche.

6-Methyl-thiochromanon-Perchlorat.

6-Methyl-thiochromanon wird mit 70-proz. Überchlorsäure erwärmt, bis alles mit intensiv roter Farbe klar gelöst ist. Beim Abkühlen krystallisiert das Perchlorat in schön orangeroten, glänzenden Krystallblättern; das Ganze erstarrt meist zu einem Krystallbrei. Durch Absaugen und wiederholtes Abstreichen auf Ton im Vakuum-Exsiccator werden die Krystalle von der Mutterlauge befreit; sie sind an der Luft einige Zeit beständig, beim Aufbewahren unter Feuchtigkeitsausschluß länger haltbar. Beim Erhitzen erfolgt heftige Verpuffung. Beim Schütteln mit Wasser tritt Entfärbung und Ausscheidung von 6-Methyl-thiochromanon ein, das im ersten Augenblick ölig ist, aber schnell zu Krystallen vom richtigen Schmp. $41-42^{\circ}$ erstarrt.

0.5288, 0.1317 g Sbst.: 0.2635, 0.0661 g KClO_4° .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OS}$, HClO_4 . Ber. HClO_4 36.0. Gef. HClO_4 36.1, 36.4.

Das einfache Thiochromanon löst sich in 70-proz. Überchlorsäure schon in der Kälte leicht mit roter Farbe; sein Perchlorat ist sehr leicht löslich und wurde nicht krystallisiert erhalten. Das gleiche gilt vom gewöhnlichen Chromanon, dessen Lösung sattgelb ist.

6-Methyl-thiochromanon-Hexachlorostannat.

In einem Tropftrichter mit weiter, nichtgefetteter Hahnbohrung, dessen Abflußrohr mittels Gummistopfens auf einen Gooch-Tiegel mit Papierfilter montiert ist und dessen obere Öffnung durch einen Stopfen mit Chlorcalcium-Rohr verschließbar ist, wird eine trockne benzolische Lösung von 6-Methyl-thiochromanon mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt; sie färbt sich dabei gelb. Auf Zusatz einer mit Chlorwasserstoff gesättigten benzolischen Lösung von Stannichlorid tritt Farbumschlag nach intensiv Rot auf, und nach kurzer Zeit scheiden sich tiefrote Krystalle ab. Lösung und Krystallniederschlag werden mittels eines durch das Chlorcalcium-Rohr gesaugten Luftstromes durch die Hahnbohrung auf das Gooch-tiegel-Filter abgesaugt, der Niederschlag in der Apparatur mit chlorwasserstoff-gesättigtem Benzol gewaschen und im Gooch-Tiegel durch gelindes Erwärmen in trockenem Chlorwasserstoff-Strom von Benzol befreit. Wasser oder Feuchtigkeit zersetzt das rote Salz schnell. Auch in völlig trockener Luft wird es allmählich inhomogen, indem es unter Chlorwasserstoff-Abgabe teilweise in das nachstehende gelbe „Addukt“ übergeht; im Einschmelzrohr ist es haltbar.

Zur Chlor-Bestimmung wurde das frisch gewonnene Salz mit verd. Ammoniak übergossen, das ausgeschiedene 6-Methyl-thiochromanon mit Äther aufgenommen und identifiziert, die wäbrig-ammoniakalische Lösung mit verd. Salpetersäure angesäuert,

^{o)} Über Analyse organischer Perchlorate wird später zusammenhängend berichtet.

aufgekocht, von ausgeschiedener Zinnsäure abfiltriert und dann wie üblich das Cl' als AgCl bestimmt. Die Zinn-Bestimmung geschah durch Abrauchen zuerst mit verdünnter, dann mit konzentrierter Schwefelsäure, Verglühen mit Ammoniumcarbonat und Wägen als Zinndioxyd.

0.1821 g Sbst.: 0.2319 g AgCl. — 0.1729 g Sbst.: 0.0374 g SnO₂.
(C₁₀H₁₀OS)₂, H₂SnCl₆. Ber. Cl 30.9, Sn 17.2. Gef. Cl 31.5, Sn 17.0.

Stannichlorid-Addukt des 6-Methyl-thiochromanons.

In der eben beschriebenen Apparatur wird eine trockne benzolische Lösung von 6-Methyl-thiochromanon mit einer solchen von Stannichlorid im Überschuß versetzt. Nach einigem Stehen und Ankratzen scheidet sich ein gelber krystalliner Niederschlag aus, der wie oben isoliert, aber nicht mit Chlorwasserstoff behandelt, sondern im trocknen Luftstrom erwärmt wird. Beim Behandeln der benzolischen Suspension mit Chlorwasserstoff geht das gelbe Addukt in das rote Salz über. Analyse des Adduktes wie oben.

0.1762 g Sbst.: 0.1674 g AgCl. — 0.1379 g Sbst.: 0.0326 g SnO₂.
(C₁₀H₁₀OS)₂, SnCl₄. Ber. Cl 23.0, Sn 19.2. Gef. Cl 23.5, Sn 18.6.

Stannichlorid-Addukt des Chromanons

fällt beim Versetzen einer benzolischen Lösung von Chromanon mit solcher von Stannichlorid als schwach gelblicher Niederschlag; Isolierung und Analyse wie beim Vorigen.

0.1500 g Sbst.: 0.1511 g AgCl. — 0.1335 g Sbst.: 0.0353 g SnO₂.
(C₉H₈O₂)₂, SnCl₄. Ber. Cl 25.5, Sn 21.3. Gef. Cl 24.9, Sn 20.8.

Chromanon Hexachlorostannat

wurde bei Behandlung von Chromanon in der beim entsprechenden Salz des 6-Methyl-thiochromanons beschriebenen Weise als sattgelbes, schweres Öl ausgeschieden, das nach kurzer Zeit zu Krystallen erstarrte. Das isolierte Salz geht aber sehr leicht unter Chlorwasserstoff-Abspaltung in das Addukt über; die Analysenwerte lagen stets zwischen den für Salz und Addukt berechneten. Umgekehrt geht das Addukt mit Chlorwasserstoff in Benzol in das tiefgelbe Salz über.

Mitwirkung von Dimethylsulfat: 6-Methyl-thiochromanon wurde mit etwas über 1 Mol. Dimethylsulfat $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Eine wasserlösliche Additionsverbindung (*S*-Methyl-sulfoniumsalz) wie bei den Thiophenol-äthern und beim Thiochroman wurde nicht erhalten; aber das Gemisch löst sich in konz. Schwefelsäure mit erheblich schwächerer Farbe, als sie das Thiochromanon allein bewirken würde. Eine gewisse Zurückdrängung der halochromen Salzbildung durch Methyl-Addition am Schwefel scheint also stattzufinden.

Versuche mit 2.6-Diphenyl-thiopyranon (III): Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist sofort äußerst intensiv dunkelrot; die Farbe verstärkt sich beim Stehen aber noch weiter und wird infolge Zersetzung braunstichiger. Nach Eingießen in Eiswasser wurde bei einigen Versuchen ein nur schwach bräunlicher Niederschlag erhalten, der nach Umkrystallisieren aus Äther den Schmelzpunkt des reinen Ausgangsstoffes, 113° bis 114°, zeigte. Bei anderen Versuchen wurde ein gelblicher, nicht krystallisierbarer Niederschlag erhalten. Die Beschaffenheit der Schwefelsäure scheint dabei eine Rolle zu spielen.

Perchlorate: Mit kalter 70-proz. Überchlorsäure tritt weder Färbung noch Lösung ein, in der Wärme Zersetzung unter Bildung eines braunen Öles. Wird aber die kalt-gesättigte Chloroform-Lösung des Stoffes mit etwa dem halben Raumteil 70-proz. Überchlorsäure geschüttelt, so scheiden sich, besonders auf Ankratzen, derbe Krystalle eines

Perchlorats ab, die zunächst farblos sind, sich aber manchmal schon schwach violett färben. Nach Abpressen auf Ton und Stehen im Vakuum-Exsiccator gaben zahlreiche so hergestellte Präparate Analysenwerte, die zwischen 20 und 30% HClO_4 schwankten; auf gleiche Mole Thiopyranon und HClO_4 berechnet 27,2% HClO_4 . Das Salz scheint Wasser zu enthalten und außerdem in einem Dissoziations-Gleichgewicht zu stehen: Beim Behandeln mit trockenem Chloroform geht es nämlich in Lösung, wobei Tröpfchen von Überchlorsäure an den Gefäßwänden bleiben; nach Filtrieren durch ein chloroformfeuchtes Filter, Eindunsten und Aufnehmen des farblosen Rückstands in Alkohol erhält man eine Lösung, die keine oder ganz wenig Überchlorsäure enthält; gelöst ist lediglich der Ausgangsstoff.

Wird dagegen die Benzol-Lösung des Thiopyranons bei etwa 60° mit 70-proz. Überchlorsäure geschüttelt, so färbt sich die Benzol-Schicht schnell tiefviolett und gibt in der Kälte tiefviolette Krystalle, die ihre Farbe bei feuchtigkeits-freiem Aufbewahren beibehalten, dagegen in warmem Alkohol unter Entfärbung in Lösung gehen; Versetzen dieser Lösung mit Wasser und Umkrystallisieren aus Äther liefert das reine Thiopyranon zurück. Für die Analysenwerte der tiefvioletten Perchlorat-Präparate gilt das gleiche wie für die farblosen. Mit Chloroform liefern sie eine violette Lösung, wobei aber wiederum farblose Tröpfchen zurückbleiben; nach Behandeln wie oben bleibt ein violetter Rückstand, dessen farblose alkoholische Lösung zwar wenig, aber merklich mehr Überchlorsäure enthält wie die beim farblosen Präparat erhaltene. Es scheint demnach, daß die violetten Perchlorat-Präparate doch im wesentlichen aus dem farblosen Salz bestehen, aber ein wenig eines ungemein stark färbenden violetten Salzes enthalten, welches, im Gegensatz zu dem farblosen, als solches in Chloroform sich löst.

Wird die mit Chlorwasserstoff gesättigte Benzol-Lösung des Thiopyranons mit benzolischer Stannichlorid-Lösung versetzt, so tritt schnell intensive Violettfärbung ein, aber zunächst keine Ausscheidung; erst innerhalb einer Stunde bildet sich, unter weiterer Farbverstärkung, ein fast schwarzer, harziger Niederschlag.

2-Phenyl-6.6-dimethyl-thiopyranon (IV).

(Mit R. Schwarz.)

50 g Benzal-mesityloxyd (Sdp.₁₀ 173°) und 20 g wasserfreies Natriumacetat werden in 200 ccm 90-proz. Alkohol gelöst und unter Sieden am Rückfluß ca. 10 Stdn. Schwefelwasserstoff in langsamem Strom durchgeleitet. Nach Abkühlen und Wasserzusatz wird das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, die Äther-Schicht mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach Verdampfen des Äthers der — bei starker Kühlung meist erstarrende — Rückstand im Vakuum destilliert; Hauptfraktion Sdp.₁₀ 168—178°, schwach gelbliches Öl. Dieses wird in niedrig siedendem Petroläther gelöst und in Kältemischung krystallisieren lassen; nötigenfalls wiederholt man die Krystallisation, bis man farblose, schwach und nicht unangenehm riechende, derbe Prismen vom Schmp. 42° erhält. Ausbeute ca. 47 g = 80% d. Th. In reinem Zustand Sdp.₁₀ 175—176°. Es wurde stets der gleiche Stoff erhalten, was mit der Unmöglichkeit einer *cis-trans*-Isomerie in Einklang steht.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{OS}$. Ber. C 70,9, H 7,3, S 14,6. Gef. C 71,0, H 7,3, S 14,6.

Dieser Stoff löst sich, im Gegensatz zu III, in kalter konz. Schwefelsäure im ersten Augenblick fast farblos, was zweifellos der Bildung des farblosen Perchlorats von III entspricht. Erst innerhalb 1—2 Min. nimmt die Lösung carminrote Farbe an, die sich innerhalb ca. 1 Stde., schnell bei gelindem Erwärmen, zu äußerster Intensität steigert. Bei Eingießen dieser Lösung in Eiswasser Ausscheidung eines gelblichen Öles, dessen ätherische Lösung an Natronlauge nichts abgibt, also keine Mercaptogruppen enthält; nach Trocknen und Verdampfen des Äthers gelbes Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war und die Lösungsfarbe in Schwefelsäure sofort mit voller Intensität gibt.

Zur Vermeidung der zersetzenden Nebenwirkung der Schwefelsäure wurde das Thiopyranon IV in Eisessig gelöst und etwa der halbe Raumteil konz. Schwefelsäure zugefügt; unter mäßiger Erwärmung bildete sich eine prächtig carminrote Lösung; bei Eingießen in Wasser trat, ganz wie bei den Thiochromanonen, völlige Entfärbung ein, und das ausgeschiedene Öl erstarrte nach Kühlen und Kratzen freiwillig zu schwach gelblichen Krystallen, die bei 40° schmolzen, also nur 2° tiefer als der reine Ausgangsstoff, aber, im Gegensatz zu diesem, wieder die Lösungsfarbe in kalter Schwefelsäure sofort gaben. Nach Umkrystallisieren aus Petroläther wurden Krystalle vom richtigen Schmp. 42° erhalten, die aber immer noch, wenn auch schwächer, sofortige Halochromie gaben; die Mutterlauge hinterließ Krystalle von stärkerer Halochromie. Für die Perchlorate gilt bei IV das gleiche wie bei III, nur daß sie nicht krystallisieren, sondern erst auf Ligroin-Zusatz als Öle sich ausscheiden.

4-Methyl-chroman-4-ol (VI).

Aus Chromanon mit Methyl-magnesiumjodid; Aufarbeitung der gelben Additionsverbindung in üblicher Weise. Aus Petroläther derbe, farblose Kryställchen, Schmp. 107°. Lösung in konz. Schwefelsäure im ersten Augenblick blau, dann bräunlichgelb.

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.1, H 7.4. Gef. C 73.1, H 7.4.

4.6-Dimethyl-thioflavan-4-ol.

Aus 6-Methyl-thioflavanon mit 3 Mol. Methyl-magnesiumjodid (mit 1—2 Mol. wurde schließlich der unveränderte Ausgangsstoff zurückerhalten), 10—15 Min. unter Kühlung stehen lassen, dann übliche Aufarbeitung. Farblose Platten aus Ligroin, Schmp. 115—116°. Bei Erwärmen mit 70-proz. Überchlorsäure und Abkühlen wurden gelbe Krystalle erhalten. Lösung in konz. Schwefelsäure zuerst blau, dann bräunlich.

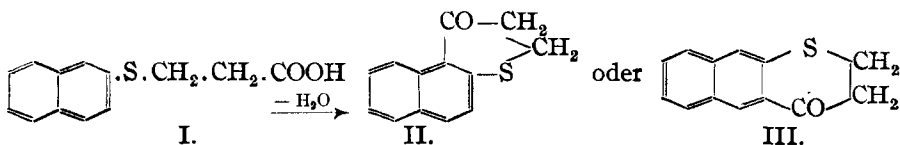
$C_{17}H_{18}OS$. Ber. C 75.5, H 6.7, S 11.9. Gef. C 76.0, H 6.7, S 12.2.

304. F. Krollpfeiffer mit H. Schultze, E. Schlumbohm und E. Sommermeyer: Über Thiochromanone und Umwandlungsprodukte (II).

(Eingegangen am 9. Juni 1925.)

In einer vorläufigen Mitteilung, die den Zweck hatte, unsere Unabhängigkeit von einer kurz vorher erschienenen vorläufigen Mitteilung F. Arndts über den gleichen Gegenstand zu wahren und unsere Arbeitsgebiete nach persönlicher Übereinkunft abzugrenzen, berichteten die beiden Erstgenannten¹⁾ über die Synthese einiger Thiochromanone durch Ringschluß von β -[Aryl-mercapto]-propionsäuren unter dem Einfluß konz. Schwefelsäure.

Thiochromanone aus β -[Aryl-mercapto]-propionsäuren, bei denen der Ringschluß zu verschiedenen Isomeren führen kann, wie z. B. bei der



β -[Naphthyl-2-mercapto]-propionsäure (I), erforderten die Ausarbeitung von Methoden zur Konstitutionsbestimmung dieser Produkte.

¹⁾ B. 56, 1819 [1923].