

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.

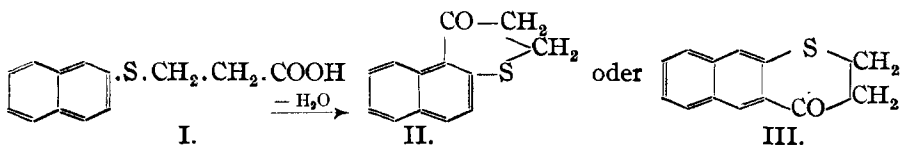
$C_{17}H_{18}OS$. Ber. C 75.5, H 6.7, S 11.9. Gef. C 76.0, H 6.7, S 12.2.

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.

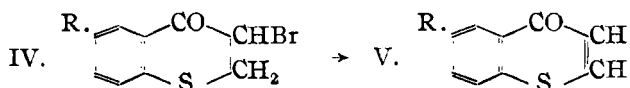
Thiochromanone aus β -[Aryl-mercapto]-propionsäuren, bei denen der Ringschluß zu verschiedenen Isomeren führen kann, wie z. B. bei der



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

¹⁾ B. 56, 1819 [1923].

Der nächstliegende Weg war der Abbau des Hetero-Ringes durch Alkali-Spaltung der entsprechenden Thiochromone. Solche Spaltungen sind von Simonis und seinen Schülern²⁾ gelegentlich seiner Arbeiten über die Aufspaltung von Chromonen durch Alkalien in *o*-Oxy-ketone oder Salicylsäuren an einigen im Thiopyron-Ring alkyl-substituierten Thiochromonen durchgeführt worden. Die Überführung unserer Thiochromanone in die Thiochromone erfolgte auf dem gleichen Wege, wie ihn v. Auwers³⁾ bei den Chromanonen mit Erfolg benutzte. Durch Bromierung entstehen aus den Thiochromanonen die 3-Brom-thiochromanone (IV), die beim Kochen mit tertiären Basen unter Bromwasserstoff-Abspaltung in die entsprechenden Thiochromone (V) übergehen.



Um einen Überblick über die Abbaumöglichkeiten bei Thiochromanonen zu bekommen, haben wir zunächst alle Verhältnisse eingehend an dem besonders leicht zugänglichen 6-Methyl-thiochromanon untersucht.

Bei Anwendung von Natronlauge als Halogenwasserstoff abspaltendes Mittel erhielten wir aus dem 3-Brom-6-methyl-thiochromanon beim Kochen direkt *o*-Aceto-*p*-thiokresol und Ameisensäure als Abbauprodukte. Die Spaltung verläuft verhältnismäßig glatt und stellt somit ein brauchbares Verfahren zur Gewinnung von *o*-Aceto-thiophenolen dar, die bisher nur aus den schlecht darstellbaren *o*-Nitro-acetophenonen nach Reduktion und Diazotierung über die entsprechenden Xanthogenester wegen ungenügender Ausbeuten schwer zugänglich waren⁴⁾.

Auch in der Sauerstoff-Reihe erhielten wir aus dem 3-Brom-6-methyl-chromanon beim Kochen mit wäßrigem Alkali direkt das *o*-Aceto-*p*-kresol.

Nach Simonis und Elias⁵⁾ entstehen bei der Spaltung des 2,3-Dimethyl-thiochromons Thiosalicylsäure und Methyl-äthyl-keton, beim direkten Abbau des 3-Brom-6-methyl-thiochromanons mit Natronlauge haben wir nie die Bildung der entsprechenden Thiokresotinsäure beobachtet, wohl aber beim Eintritt einer Methylgruppe in die 2-Stellung des Thiochromanons. So erhielten wir bei der Spaltung des 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanons mit Natronlauge nicht mehr das *o*-Aceto-*p*-thiokresol, sondern lediglich die 2-Mercapto-5-methylbenzoesäure als wohldefiniertes Spaltprodukt.

Der Abbau von Thiochromanonen zu *o*-Aceto-mercaptanen wäre nun für Konstitutionsbestimmungen gut brauchbar, wenn die entstehenden *o*-Aceto-mercaptane leicht zugängliche Verbindungen wären. Dieses ist aber, wie schon erwähnt, keineswegs der Fall. Bekannt waren bis heute nur das einfachste *o*-Aceto-thiophenol und der Methyläther des *o*-Aceto-

²⁾ Sammlung chem.-techn. Vorträge Ahrens-Herz: Bd. 24, 340, 368, 433; B. 47, 693 [1914], 49, 771 [1916], 50, 779 [1917].

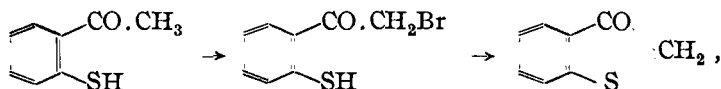
³⁾ A. 421, 50 [1920].

⁴⁾ Über die Schwierigkeiten bei der Gewinnung von *o*-Mercapto-acetophenon vergl. Alfred Kirsch, Dissertation, Breslau 1924.

⁵⁾ B. 47, 693 [1914].

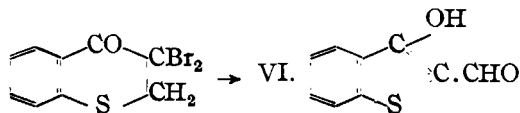
p-thiokresols. Versuche, die von Fries⁶⁾ eingeführte Methode zur Herstellung von aromatischen *o*-Oxy-ketonen durch Verbacken von Phenolestern mit Aluminiumchlorid auf die Herstellung entsprechender aromatischer *o*-Mercapto-ketone zu übertragen, verliefen ebenso erfolglos, wie früher bei v. Auwers und F. Arndt⁷⁾. Als einzig faßbares, wohl charakterisiertes Reaktionsprodukt konnten wir bei der Verbackung von *p*-Thiokresol-acetat neben den hauptsächlich entstandenen schwarzen teerigen Massen geringe Mengen von *p*-Methyl-acetophenon isolieren.

Wir dachten nun weiter daran, die bei der Alkalisplaltung der 3-Bromthiochromanone erhaltenen aromatischen *o*-Aceto-mercaptane zur Charakterisierung durch Bromierung und Bromwasserstoff-Abspaltung in die besonders in der Technik in größter Anzahl bekannten Oxy-thionaphthene überzuführen:

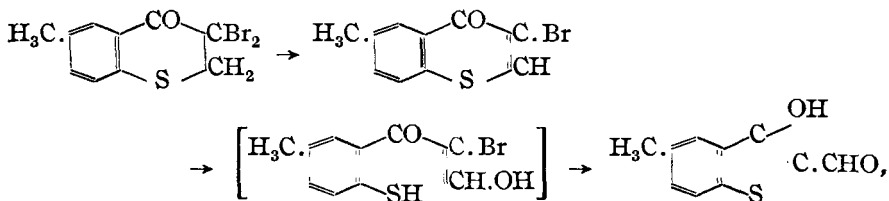


und glaubten dieses Ziel durch direkte Alkali-Splaltung der 3,3-Dibrom-thiochromanone zu erreichen.

Der alkalische Abbau der 3,3-Dibrom-thiochromanone führte uns zwar nicht zu den entsprechenden β -Oxy-thionaphthenen selbst, sondern zu den 3-Oxy-thionaphthen-2-aldehyden (VI).



Diese Verbindungen stellte zuerst Friedländer⁸⁾ durch Äthylat-Splaltung von 2-Indol-2'-thionaphthen-indigos⁹⁾ dar. Schneller und in wesentlich besserer Ausbeute kann man diese Aldehyde, wie der eine von uns und F. Thorn¹⁰⁾ zeigten, aus Oxy-thionaphthenen nach der Gattermannschen Aldehyd-Synthese erhalten. Hiermit war ein gangbarer Weg für die Konstitutionsbestimmungen von Thiochromanonen geschaffen, der von uns auch erfolgreich im Falle des 5,6-Benzo-thiochromanons besprochen wurde. Die Ausarbeitung der Methode und Aufklärung ihres Reaktionsmechanismus führten wir am 3,3-Dibrom-6-methyl-thiochromanon durch. In der ersten Phase des Reaktionsverlaufes geht das 3,3-Dibrom-6-methyl-thiochromanon durch Bromwasserstoff-Abspaltung in das entsprechende 3-Brom-6-methyl-thiochromon über:



⁶⁾ B. 41, 4278 [1908].

⁷⁾ B. 42, 545 [1909].

⁸⁾ B. 44, 3106 [1911].

⁹⁾ B. 41, 776 [1908], 43, 996, 1373 [1910], 44, 347 [1911].

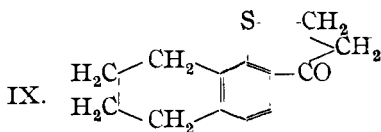
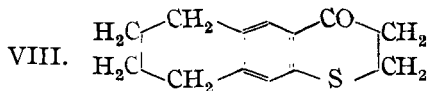
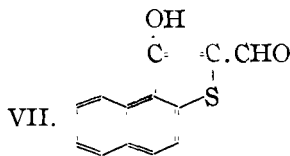
¹⁰⁾ noch unveröffentlichte Arbeiten.

das dann, selbst schon in der Kälte, unter dem Einfluß von Äthylat Sprengung des Sechsrings am Schwefel erleidet und im Sinne des vorstehenden Schemas in das fünfgliedrige heterocyclische System übergeht. Der Übergang des sechsgliedrigen Ringsystems in das fünfgliedrige erinnert an die von Perkin¹¹⁾ beobachtete Bildung der Cumarilsäure aus dem Cumarin-dibromid beim Kochen mit alkohol. Kalilauge. Die Umwandlung von 3,3-Dibrom-thiochromanonen in 3-Oxy-thionaphthen-2-aldehyde geschieht am besten in der Weise, daß man zunächst durch Kochen mit *N*-Dimethylanilin die 3-Monobrom-thiochromone als Zwischenprodukte isoliert und auf diese dann in der Kälte konz. Äthylat-Lösung einwirken läßt.

Gelegentlich dieser Spaltungen konnten wir feststellen, daß das mehr oder minder leichte Eintreten der Aufspaltung des Thiopyron-Ringes abhängig ist von der Art des in 3-Stellung vorhandenen Substituenten. Äthylat läßt z. B. das 6-Methyl-thiochromon in der Kälte unverändert, unter welchen Bedingungen das 3-Brom-6-methyl-thiochromon schon abgebaut wird. Das 3-Oxy-6-methyl-thiochromon, das von Arndt dargestellte 6-Methyl-thiochromonol, dagegen wird selbst bei längerem Kochen mit Äthylat nicht angegriffen.

Bei Übertragung unserer Spaltversuche an 3-Brom-thiochromonen mit Äthylat auf die entsprechenden Verbindungen der Sauerstoff-Reihe z. B. auf das 3-Brom-6-methyl-chromon beobachteten wir ebenfalls Einwirkung, jedoch war hier das primär erhaltene Spaltprodukt noch halogenhaltig und in der Kälte in wäßriger Soda zunächst löslich. Nach kurzer Zeit schieden dann aber diese Lösungen ein halogen-freies, in Soda unlösliches Produkt ab. Da diese Verhältnisse von uns zur Zeit noch näher untersucht werden, behalten wir ihre Wiedergabe einer späteren Veröffentlichung vor.

Durch Abbau des aus der β -[Naphthyl-2-mercapto]-propionsäure dargestellten 3,3-Dibrom-benzo-thiochromanons erhielten wir denselben Benzo-oxy-thionaphthen-aldehyd (VII), wie aus dem 4,5-Benzo-3-oxy-thionaphthen durch Einwirkung wasserfreier Blausäure und trocknen Chlorwasserstoffs in absolut ätherischer Lösung. Hier-



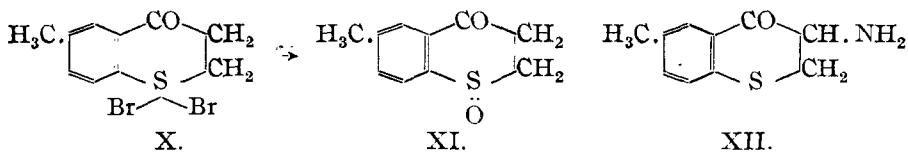
durch ist die Konstitution dieses Thiochromanons als 5,6-Benzo-thiochromanone sichergestellt, was wir vorher schon durch seine Bildung bei der Einwirkung von β -Brom-propionylchlorid auf Methyl-[naphthyl-2]-sulfid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid insofern wahrscheinlich gemacht hatten, als wir bei Verwendung von Chlor-acetylchlorid statt

¹¹⁾ Z. 1871, 178.

β -Brom-propionylchlorids das von Friedländer¹²⁾ beschriebene 1.2-Naphtho-oxy-thiophen erhielten.

Aus dem Gemisch der aus der β -[Tetra-yl-2-mercapto]-propionsäure erhaltenen Tetrahydrobenzo-thiochromanone¹³⁾ konnten wir über die Semicarbazone das eine Isomere, höchstwahrscheinlich das 6.7-Tetrahydrobenzo-thiochromanon (VIII) rein isolieren, während die Darstellung des anderen im Zustand völliger Reinheit nicht gelang. Von einer Konstitutionsbestimmung sahen wir vorläufig ab, da die hierzu notwendigen Oxy-thionaphthene zunächst hergestellt und in ihrer Konstitution sichergestellt werden müssen. Aus der β -[Tetra-yl-1-mercapto]-propionsäure gewannen wir das reine 7.8-Tetrahydrobenzo-thiochromanon (IX).

Die für die oben beschriebenen Spaltungen benutzten 3-Brom- bzw. 3.3-Dibrom-thiochromanone erhielten wir aus den Thiochromanonen durch Behandlung (in Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Eisessig) mit einem oder zwei Molekülen Brom. Hierbei beobachteten wir in der Kälte das Auftreten dunkelroter, krystalliner Zwischenprodukte vom Aussehen des roten Phosphors, die beim Erwärmen auf Zimmertemperatur unter Bromwasserstoff-Abspaltung in die bromierten Thiochromanone übergehen. Es handelt sich bei diesen Produkten um Perbromide, wie sie schon von Hantzsch¹⁴⁾, Pummerer¹⁵⁾, Fromm¹⁶⁾, besonders aber von Zincke¹⁷⁾ und seinen Schülern bei der Bromierung von Äthern aromatischer Mercaptane beschrieben worden sind. Beweisend hierfür ist der Übergang des 6-Methyl-thiochromanon-perbromids (X) beim Behandeln mit Wasser in das 6-Methyl-thiochromanon-sulfoxyd (XI), das wir auch durch



Oxydation des 6-Methyl-thiochromanons mit Wasserstoffsulfoxyd erhalten konnten.

Auch bei der Bromierung von Chromanonen haben v. Auwers und Mitarbeiter¹⁸⁾ das Auftreten von Zwischenprodukten beobachtet und vermuten in diesen Enol-bromide, wogegen unseres Erachtens die starke Eigenfarbe — so ist z. B. das Zwischenprodukt der Bromierung des 6-Methyl-chromanons nach unseren Feststellungen orange gefärbt — dieser Produkte spricht. Ob es sich hierbei um den Perbromiden der Schwefel-Reihe analog gebaute Verbindungen mit vierwertigem Sauerstoff oder um Molekülverbindungen des 6-Methyl-thiochromanons mit einem Molekül Brom handelt, bleibt zunächst dahingestellt.

Anlässlich der Ausarbeitung von Methoden zur Konstitutionsbestimmung der Thiochromanone waren wir gezwungen, uns eingehend mit der Ein-

¹²⁾ A. **388**, 10 [1912]; vergl. auch v. Auwers und F. Arndt, B. **42**, 541 [1909].

¹³⁾ B. **56**, 1823 [1923].

¹⁴⁾ B. **40**, 1508 [1907].

¹⁵⁾ B. **42**, 2282 [1909].

¹⁶⁾ A. **347**, 90 [1910].

¹⁷⁾ B. **42**, 2721, 3356 [1909], **43**, 837 [1910], **45**, 471, 1507, 3467, 3468 [1912], **46**, 782 [1913].

¹⁸⁾ A. **421**, 50 [1920].

wirkung Halogenwasserstoff abspaltender Mittel auf die bromierten Thiochromanone zu beschäftigen. Kochen mit *N*-Dialkyl-anilinen, wie *N*-Dimethyl-anilin, führte die 3-Brom-thiochromanone und 3,3-Dibrom-thiochromanone in die entsprechenden Thiochromone und 3-Brom-thiochromone über. Wäßrig-alkoholisches Alkali wirkt in der gleichen Weise wie schon für Äthylat beschrieben. Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf eine absolut-alkoholische Lösung des 3-Brom-6-methyl-thiochromanons erhielten wir das 3-Amino-6-methyl-thiochromanon (XII), während die Einwirkung von konz. wäßrigem Ammoniak auf eine alkohol. Lösung des 3-Brom-6-methyl-thiochromanons zum 6-Methyl-thiochromon führte. In der Sauerstoff-Reihe konnten wir aus dem 3-Brom-6-methyl-chromanon keine entsprechende Aminoverbindung erhalten¹⁹⁾.

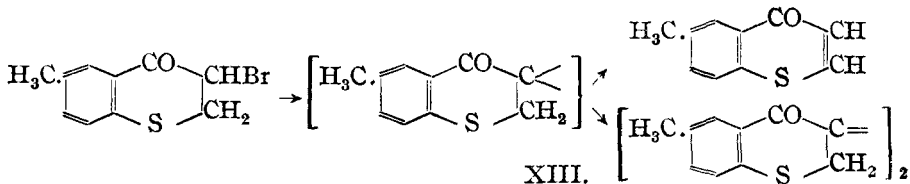
Die Behandlung mit Cyankalium führte nicht zum 3-Cyan-6-methyl-thiochromanon, sondern zum 6-Methyl-thiochromon, das auch bei Anwendung einer alkohol. Lösung von krystallisiertem Natriumacetat entstand. Ganz anders verlief aber die Einwirkung von wasserfreiem Natriumacetat auf eine Lösung des 3-Brom-6-methyl-thiochromanons in Eisessig. Hierbei entstand ein halogen-freies, fast farbloses Produkt von doppeltem Molekulargewicht. Dem ganzen Verhalten nach liegt hierin ein Kondensationsprodukt aus 2 Mol. des 6-Methyl-thiochromanons der Formel XIII vor, das wir als 6,6'-Dimethyl-3,3'-di-thiochromanolen bezeichnen. Das daneben rein formal noch in Betracht kommende Symbol eines dimeren 6-Methyl-thiochromons mit einem Cyclobutan-Ring wird dem Verhalten der Verbindung nicht gerecht. Die fast völlige Farblosigkeit der Verbindung widerspricht nicht der angenommenen Formel XIII, ist doch auch die von Paal und Schulze²⁰⁾ dargestellte *cis*-Form des Dibenzoyl-äthylens farblos.

Die Bildung von 3,3'-Di-thiochromanolenen aus 3-Brom-thiochromanonen besitzt ihr Analogon bei den entsprechenden Verbindungen der Reihe mit fünfgliedrigem Hetero-Ring, den 2-Brom-3-oxy-thionaphthenen. Hiervon treten beim Behandeln mit Natriumacetat 2 Mol. zum Thioindigo zusammen²¹⁾. Je nach dem Halogenwasserstoff abspaltenden Agens und Verdünnungsmittel erhält man also aus den 3-Brom-thiochromanonen Thiochromone oder Di-thiochromanole als Hauptreaktionsprodukte. Bei den Versuchen mit dem 3-Brom-6-methyl-thiochromanon konnten wir bei Verwendung von geschmolzenem Natriumacetat und Eisessig neben dem 6,6'-Dimethyl-3,3'-di-thiochromanolenen auch stets geringe Mengen 6-Methyl-thiochromon isolieren. Für den Verlauf der Umwandlung von 3-Brom-thiochromanonen durch Halogenwasserstoff abspaltende Mittel nehmen wir im Sinne umstehenden Schemas in erster Phase die Entstehung eines unbeständigen Zwischenproduktes an, das je nach den Bedingungen hauptsächlich in Thiochromon oder in Di-thiochromanolenen übergeht.

¹⁹⁾ Den von G. Wittig, B. 58, 20 [1925], beschriebenen Amino-chromanonen kommt nach privater Mitteilung die angenommene Konstitution nicht zu, worüber Hr. Wittig später berichten wird.

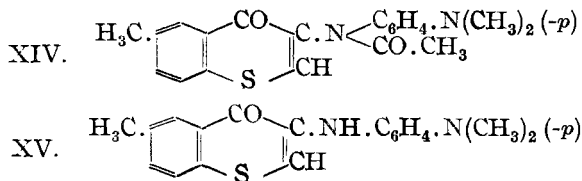
²⁰⁾ B. 33, 3800 [1900].

²¹⁾ Meyer-Jacobson, Bd. II, 3 [1920], S. 140; ähnliche Verhältnisse in der Reihe des α -Hydrindons s. Revis und Kipping, Soc. 71, 240 [1897].



Die Bildung des Di-thiochromanols ist ferner abhängig von der Natur des in 6-Stellung des 3-Brom-thiochromanons befindlichen Substituenten. So war die Ausbeute an dimolekularem Produkt bei Verwendung des unsubstituierten 3-Brom-thiochromanons wesentlich geringer als beim 6-Methylderivat, beim 3-Brom-6-chlor-thiochromanon war sie gleich Null, beim 6-Methoxyderivat war sie größer als beim 6-Methylderivat. Es scheint also die Bildung von Di-thiochromanolen aus 3-Brom-thiochromanonen bei Einwirkung von geschmolzenem Natriumacetat und Eisessig durch Substituenten positiven Charakters begünstigt, durch solche negativen Charakters verhindert zu werden. Bei Versuchen mit 3-Brom-2,6-dimethyl-thiochromanon blieb die Bildung des dimolekularen Produktes ebenfalls aus.

Den Nachweis der Doppelbindung in den Di-thiochromanolenen führten wir durch Darstellung der entsprechenden Dibromide. Leider gelang es nicht, die Konstitution dieser Verbindungen noch durch eine durchsichtige Synthese zu belegen. Der Aufbau durch Kondensation von Thiochromanonen mit Thiochromonolen ließ die Möglichkeit der Bildung von zwei verschiedenen Kondensationsprodukten zu, nicht aber der durch Kondensation von Thiochromanonen mit ihren von F. Arndt²²⁾ dargestellten *p*-Dimethylamino-anilen. Als wir jedoch äquivalente Mengen von 6-Methyl-thiochromanon und dem entsprechenden *p*-Dimethylamino-anil durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid zu kondensieren versuchten, bildete sich nicht das 6,6'-Dimethyl-3,3'-di-thiochromanolen, sondern das 3-[*N*-Dimethylaminophenyl-*N*-acetyl-amino]-6-methyl-thiochromon (XIV), das sich auch beim Kochen des *p*-Dimethylamino-anils vom 6-Methyl-thiochromonol mit Essigsäure-anhydrid bildete. Bei Verwendung von Propionsäure-anhydrid erhielten wir die



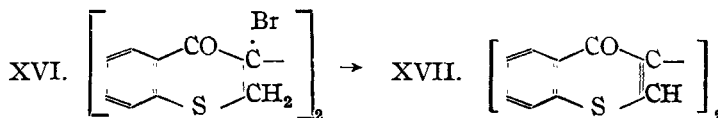
Propionylverbindung. Das *p*-Dimethylamino-anil vom 6-Methyl-thiochromonol reagiert also Säure-anhydriden gegenüber in der tautomeren Form (XV). Die erhaltenen Acylverbindungen sind fast farblose Produkte, die beim Verseifen mit 50-proz. Schwefelsäure in Thiochromonole und *p*-Amino-*N*-dimethyl-anilin gespalten werden.

Die Bildung dimolekularer Produkte tritt unter den angegebenen Bedingungen nur in der Reihe der 3-Brom-thiochromanone ein, beim

²²⁾ B. 56, 1278 [1920].

3-Brom-6-methyl-chromanon und beim β -Brom- α -tetralon bleibt sie aus.

Unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure gehen die 3,3'-Di-thiochromanole in Küpenfarbstoffe über, die wir zunächst für Thioindigo-Derivate hielten, zumal ja schon F. Arndt und Scholz²³⁾ eine ähnliche Umwandlung durch die zum 5,5'-Dimethyl-thioindigo führende Oxydation des 6-Methyl-thiochromonols sichergestellt hatten. Die nähere Untersuchung zeigte aber sehr bald, daß es sich hier um eine neue Gruppe von Küpenfarbstoffen, die wir als 3,3'-Di-thiochromone (XVII) bezeichnen, handelt. In quantitativer Ausbeute und im Zustand größter Reinheit erhält man die 3,3'-Di-thiochromone durch Kochen von 3,3'-Di-thiochromanolen-dibromiden (XVI) mit tertiären aromatischen Basen.



Versuche, die angenommene Formel auch noch durch Abbau mit Äthylat zu stützen, verliefen erfolglos. Hierbei entstanden aus dem 6,6'-Dimethyl-derivat nur Spuren von 3-Oxy-5-methyl-thionaphthen-2'-aldehyd-5'-methyl-thioindogen als einzig wohl charakterisiertes Abbauprodukt, was keinen Rückschluß auf die Konstitution zuläßt.

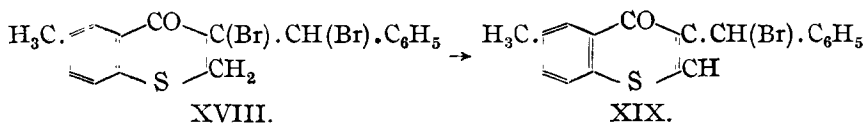
Was die färberischen Eigenschaften des 6,6'-Dimethyl-di-thiochromons im Vergleich zum entsprechenden 5,5'-Dimethyl-thioindigo angeht, so lassen die quantitativen Ausfärbungen sowohl ausgeprägte Ähnlichkeiten als auch charakteristische Unterschiede erkennen. Zieht schon das 6,6'-Dimethyl-3,3'-di-thiochromon auf Baumwolle wesentlich schwächer auf als der 5,5'-Dimethyl-thioindigo, so ist sein Ziehvermögen gegenüber Wolle fast erloschen. Daß dem Di-thiochromon mit seinem System gekreuzt konjugierter Doppelbindungen eine geringere Farbstärke als dem Thioindigo zukommt, ist ohne weiteres verständlich. Die Nuance des neuen Farbstoffes tritt erst nach dem Seifen richtig hervor. Am bemerkenswertesten ist aber die Tatsache, daß dem Di-thiochromon die gleiche hervorragende Waschechtheit zukommt wie dem entsprechenden Thioindigo. Für die Beeinflussung der Nuance bei Di-thiochromonen konnten wir zeigen, daß der Eintritt von Substituenten in 6-Stellung wie beim Thioindigo in die entsprechende, also in die 5-Stellung, Verschiebung des Farbtones nach Blau bewirkt. Gelegentlich dieser Untersuchungen beobachteten wir bei Versuchen zur Herstellung des 6-Methoxy-thiochromanons, das sich nach unserem Verfahren durch Ringschluß mit konz. Schwefelsäure aus der β -[*p*-Methoxy-phenylmercapto]-propionsäure nur in geringer Ausbeute gewinnen ließ, bei Verwendung von Phosphoroxchlorid als Kondensationsmittel den Übergang dieser Säure in das entsprechende Thiochromon²⁴⁾.

Unsere Versuche über die Darstellung der 3,3'-Di-thiochromone aus den Di-thiochromanolen-dibromiden veranlaßten uns auch zum Studium über die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Dibromid des

²³⁾ Dissertat. Scholz, Breslau 1924.

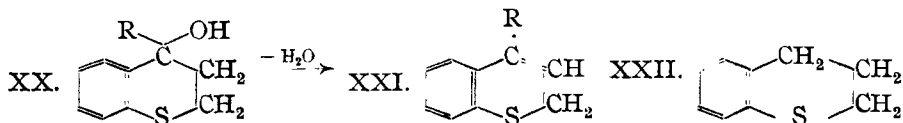
²⁴⁾ vergl. hierzu A. Löwenbein, B. 57, 1516 [1924].

3-Benzyliden-6-methyl-thiochromanons (XVIII). Kochen mit tertiären aromatischen Basen führt unter Austritt von Brom zum 3-Benzyliden-6-methyl-thiochromanon. Erhitzt man jedoch das Dibromid



(XVIII) auf seinen Schmelzpunkt, so geht es unter Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoff in das reaktionsfähige Bromid (XIX) über, das wir durch die Bildung des Methyl- und Äthyläthers des zugehörigen Carbinols beim Umkrystallisieren aus den entsprechenden Alkoholen, durch das Carbinolacetat, sowie durch sein Pyridiniumsalz charakterisierten.

Die Einwirkung Grignardscher Verbindungen auf Thiochromanone führt zu den Thiochromanolen (XX), aus denen durch Wasser-Abspaltung die α -Thiochromene (XXI) entstehen.



Thiochromane (XXII), deren einfachsten Vertreter J. v. Braun über das *o*-[γ -Chlor-*n*-propyl]-anilin dargestellt hat, sind aus Thiochromanonen nach der Clemmensen'schen Reduktionsmethode zugänglich. Zur Identifizierung geringer Mengen der öligen Thiochromane benutzt man am besten ihre Oxydation mit Permanganat zu den festen Sulfonen.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung der β -[Aryl-mercapto]-propionsäuren und Thiochromanone geschah nach dem in unserer vorläufigen Mitteilung²⁵⁾ angegebenen Verfahren. Die erforderlichen β -Halogen-propionsäuren gewannen wir auf die im D. R. P.²⁶⁾ des Erstgenannten von uns niedergelegte Weise.

β -[Aryl-mercapto]-propionsäuren.

β -[*p*-Chlor-phenylmercapto]-propionsäure, $\text{Cl}^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4^1 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$: 45 g des aus *p*-Chlor-anilin über den Xanthogen-ester dargestellten *p*-Chlor-thiophenols lieferten ca. 58 g Säure. Aus Methylalkohol oder Petroläther derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 90–91°.

o.1167 g Sbst.: o.1250 g BaSO_4 . — $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{ClS}$. Ber. S 14.81. Gef. S 14.71.

β -[*p*-Methoxy-phenylmercapto]-propionsäure, $\text{CH}_3\text{O}^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4^1 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$: Zur Erzielung guter Ausbeute wandten wir bei der Kupplung von *p*-Methoxy-thiophenol (aus *p*-Anisidin) mit β -Brompropionsäure einen Überschuß der letzteren an. Aus Benzol-Petroläther farblose, fettglänzende Blättchen, die nach vorhergehendem Erweichen bei 81–82° schmelzen.

o.2390 g Sbst.: o.2688 g BaSO_4 . — $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$. Ber. S 15.12. Gef. S 15.45.

β -[Tetra-*l*-mercapto]-propionsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}^1 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$: Nach der Vorschrift von Bamberger²⁷⁾ bereitetes *ar.* Tetra-

²⁵⁾ B. 56, 1819 [1923].

²⁶⁾ D. R. P. 410 185.

²⁷⁾ B. 21, 1786 [1888].

hydro- α -naphthylamin wurde über den Xanthogen-ester in das *ar.* Tetrahydro- α -thionaphthol übergeführt, das sich durch Darstellung einer Probe Tetralyl-1-thioglykolsäure von dem in der Literatur²⁸⁾ angegebenen Schmp. 133–135⁰ identifizieren ließ. Die β -[Tetralyl-1-mercapto]-propionsäure krystallisiert aus Benzol oder Benzol-Ligroin in farblosen Blättchen, die nach vorhergehendem Erweichen bei 95⁰ schmelzen.

0.1082 g Sbst.: 1.0088 g BaSO₄. — C₁₃H₁₆O₂S. Ber. S 13.58. Gef. S 13.81.

β -[Aryl-mercapto]-*n*-buttersäuren.

Die nach Cloves²⁹⁾ dargestellte β -Chlor-*n*-buttersäure wird in Eiswasser gelöst und portionsweise zur eiskalten natron-alkalischen Lösung der Mercaptane in der Weise zugegeben, daß man etwa ausfallendes Mercaptan durch Zusatz der gerade erforderlichen Menge Alkali wieder in Lösung bringt. Zum Schluß wird noch ca. 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Kupplungen mit β -Chlor-*n*-buttersäure müssen wegen der leichten Bildung von Crotonsäure in alkalischen Lösungen dieser Säure wesentlich vorsichtiger ausgeführt werden als bei Verwendung von β -Halogen-propionsäuren.

β -[Phenyl-mercapto]-*n*-buttersäure, C₆H₅.S.CH(CH₃).CH₂.COOH: Das mit Äther aufgenommene Rohprodukt wird zur Entfernung entstandener Crotonsäure mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Rektifizieren im Vakuum farbloses, dickflüssiges Öl vom Sdp.₁₀ 185⁰. Ausbeute ca. 60 %.

0.1416 g Sbst.: 0.1700 g BaSO₄. — C₁₀H₁₂O₂S. Ber. S 16.34. Gef. S 16.49.

β -[*p*-Tolyl-mercapto]-*n*-buttersäure, CH₃⁴.C₆H₄¹.S.CH(CH₃).CH₂.COOH: Durch Rektifizieren im Vakuum liefert das Rohprodukt eine farblose, ölige Säure vom Sdp.₁₀ 193⁰, die durch Abkühlung mit Äther-Kohlensäure und längerem Reiben zum Erstarren gebracht werden kann. Ausbeute ca. 75 %. Prismatische Krystalle (aus Petroläther) vom Schmp. 44–45⁰.

0.1532 g Sbst.: 0.1704 g BaSO₄. — C₁₁H₁₄O₂S. Ber. S 15.25. Gef. S 15.28.

Thiochromanone.

6-Chlor-thiochromanon: Aus Benzol-Petroläther farblose, kurze Prismen, die nach vorhergehendem Erweichen bei 67–69⁰ schmelzen. Ausbeute quantitativ.

0.1528 g Sbst.: 0.1836 g BaSO₄. — C₉H₇OClS. Ber. S 16.2. Gef. S 16.5.

6-Methoxy-thiochromanon: Beim Ringschluß der β -[*p*-Methoxyphenylmercapto]-propionsäure mit konz. Schwefelsäure betrug die Ausbeute nur ca. 40 %. Bei Verwendung von Phosphoroxchlorid entstand nicht das entsprechende Thiochromanon, sondern das Thiochromon. Erst die Destillation der β -[*p*-Methoxyphenylmercapto]-propionsäure im Vakuum über Phosphorpenoxyd lieferte das 6-Methoxy-thiochromanon in einer Ausbeute von 65 %. Sdp.₁₂ 185–186⁰. Aus Benzol-Petroläther farblose Krystalle vom Schmp. 29–30⁰.

0.1972 g Sbst.: 0.2366 g BaSO₄. — C₁₀H₁₀O₂S. Ber. S 16.51. Gef. S 16.48.

Semicarbazon: Farblose Nadelchen aus Alkohol, die beim langsamen Erhitzen bei 212⁰ unter Zersetzung, beim Eintauchen in das auf 205⁰ vorgewärmte Bad und schnellen Weitererhitzen bei 221⁰ schmelzen.

²⁸⁾ Schröter, A. 426, 118 [1922].

²⁹⁾ A. 319, 357 [1901].

0.1285 g Sbst.: 18.8 ccm N (14°, 754 mm, über Wasser).

$C_{11}H_{13}O_2N_3S$. Ber. N 16.73. Gef. N 16.54.

7.8-Tetrahydrobenzo-thiochromanon (IX): Aus Methylalkohol farblose Prismen vom Schmp. 60–61°, die mit konz. Schwefelsäure eine rein rote Lösung geben.

0.1202 g Sbst.: 0.1308 g $BaSO_4$. — $C_{13}H_{14}OS$. Ber. S 14.70. Gef. S 14.95.

Das Semicarbazon krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 232°.

Tetrahydrobenzo-thiochromanone aus β -[Tetraalyl-2-mercapto]-propionsäure: Die Wiederholung unserer in der vorläufigen Mitteilung³⁰⁾ erwähnten Versuche mit reinstem Ausgangsmaterial führte zum Tetrahydrobenzo-thiochromanon vom gleichen Schmp. 60–61°.

0.1106 g Sbst.: 0.1194 g $BaSO_4$. — $C_{13}H_{14}OS$. Ber. S 14.70. Gef. S 14.83.

Diese Versuche zeigten auch, daß in dem damals erhaltenen Semicarbazon vom Schmp. 224° ein Gemisch der beiden isomeren Semicarbazone vorlag. Durch mehrfache fraktionierte Krystallisation erhielten wir dieses Mal neben dem Semicarbazon vom Schmp. 255° ein zweites vom Schmp. 238–240°, dessen Gemisch mit dem bei 255° schmelzenden Produkt bei 226° schmolz.

0.0964 g Semicarbazon vom Schmp. 238–240°: 13.15 ccm N (21°, 746 mm, über Wasser).

$C_{14}H_{17}ON_3S$. Ber. N 15.27. Gef. N 15.16.

Bei der Zersetzung des Semicarbazons vom Schmp. 238–240° erhielten wir ein fast farbloses, sehr viscoses Öl vom Sdp.₁₄ 223°, das selbst beim Abkühlen mit Äther-Kohlensäure nicht krystallin erstarrte. Nach längerem Stehen schied es Spuren von glänzenden Flitterchen ab. Weitere Versuche zur Reindarstellung des zweiten isomeren Tetrahydrobenzo-thiochromanons haben wir nicht unternommen.

2-Methyl-thiochromanon: Ausbeute ca. 60%. Farbloses, viscoses Öl vom Sdp.₁₃ 152°, das, mit Äther-Kohlensäure zum Erstarren gebracht, bei 18–19° schmolz. Den gleichen Schmelzpunkt besaß ein über das Semicarbazon gereinigtes Präparat.

0.1288 g Sbst.: 0.1696 g $BaSO_4$. — $C_{10}H_{10}OS$. Ber. S 17.99. Gef. S 18.08.

Semicarbazon: Aus Alkohol feine weiße Nadelchen, die bei schnellem Erhitzen bei 167–168° schmelzen.

0.0948 g Sbst.: 15.2 ccm N (20°, 746 mm, über Wasser).

$C_{11}H_{13}ON_3S$. Ber. N 17.87. Gef. N 17.84.

2.6-Dimethyl-thiochromanon: Ausbeute ca. 65%. Sdp.₂₀ 179°. Aus Petroläther feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 64–65°.

0.1284 g Sbst.: 0.1574 g $BaSO_4$. — $C_{11}H_{12}OS$. Ber. S 16.68. Gef. S 16.84.

Semicarbazon: Aus Alkohol derbe, prismatische Krystalle vom Schmp. 205° bis 206°.

0.1080 g Sbst.: 16.3 ccm N (19°, 746 mm, über Wasser).

$C_{12}H_{15}ON_3S$. Ber. N 16.86. Gef. N 16.95.

Thiochromanon-perbromide und -sulfoxyde.

6-Methyl-thiochromanon-perbromid (X): Versetzt man das in der 10-fachen Menge Schwefelkohlenstoff oder in der 3–5-fachen Menge Chloroform oder Eisessig gelöste 6-Methyl-thiochromanon unter guter Kühlung in einem Guß mit der 1 Mol. entsprechenden Menge Brom, das mit dem Lösungsmittel verdünnt ist, so scheidet sich das Perbromid als

³⁰⁾ a. a. O.

dunkelrotes krystallines Produkt vom Aussehen des roten Phosphors aus. Das abgesaugte Perbromid geht beim Stehen an der Luft wie auch im Exsiccator sehr bald unter Bromwasserstoff-Abspaltung in das 3-Brom-6-methyl-thiochromanon über. Hierbei zerfließt es zunächst zu einem gelben Öl, das später erstarrt. Eine Analyse war infolge der großen Unbeständigkeit nicht durchzuführen.

Beim Kochen des Perbromids mit *N*-Diäthyl-anilin wird das 6-Methyl-thiochromanon regeneriert. Die Einwirkung von Äthylat in der Kälte führt zu einem orangefarbenen Produkt, das von alkoholisch-wässriger Natronlauge mit der Farbe des Kaliumpermanganats gelöst wird. Aus solchen Lösungen wird Baumwolle violettrot angefärbt. Die Ausfärbung schlägt aber schon beim Betupfen mit Essigsäure in Gelb um.

6-Methyl-thiochromanon-sulfoxyd (XI): Aus 5 g 6-Methyl-thiochromanon dargestelltes Perbromid wird in ca. 100 ccm Wasser ohne Erwärmung unter kräftigem Schütteln langsam gelöst. Der nach 10 Min. noch ungelöste, geringe, halogen-haltige Anteil wird durch Aufnehmen mit Äther entfernt, der bei der Zersetzung des Perbromids gebildete Bromwasserstoff mit Natriumacetat abgestumpft und hiernach das gebildete Sulfoxyd mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus Benzol-Ligroin farblose Blättchen vom Schmp. 110°. Ausbeute 3 g.

Das gleiche Sulfoxyd erhielten wir auch nach Versetzen einer Lösung von 5 g 6-Methyl-thiochromanon in der zehnfachen Menge Eisessig mit 3,3 g Perhydrol. Nach 48-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur wurde nach der Vorschrift von Zincke³¹⁾ aufgearbeitet.

0.1054 g Sbst.: 0.1268 g BaSO₄. — C₁₀H₁₀O₂S. Ber. S 16.52. Gef. S 16.52.

Beim Eindampfen einer Probe des 6-Methyl-thiochromanon-sulfoxyds mit Bromwasserstoff entsteht 3-Brom-6-methyl-thiochromanon. Die Reduktion mit Zink und Schwefelsäure führt zum 6-Methyl-thiochromanon. Bei der Einwirkung von Äthylat in der Kälte entstehen zwei Produkte vom Schmp. 195° und 243°, die noch nicht näher untersucht wurden.

2.6-Dimethyl-thiochromanon-sulfoxyd: Das entsprechende Perbromid konnte lediglich beim Arbeiten in Eisessig als scharlachrotes Pulver erhalten werden. Das bei der Zersetzung mit Wasser entstehende Sulfoxyd krystallisiert aus Benzol-Petroläther in farblosen Nadelchen vom Schmp. 97-98°: 7 g 2.6-Dimethyl-thiochromanon lieferten 4.5 g Sulfoxyd = 60% der Theorie.

0.1224 g Sbst.: 0.1362 g BaSO₄. — C₁₁H₁₂O₂S. Ber. S 15.40. Gef. S 15.28.

3-Brom- und 3.3-Dibrom-thiochromanone.

Die Bromierung der Thiochromanone mit der berechneten Menge Brom geschah nach Auflösung in der 10-fachen Menge Schwefelkohlenstoff zunächst unter Kühlung mit Eiswasser. Zum Schluß erwärmten wir noch kurze Zeit auf ca. 30° und reinigten die nach Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs erhaltenen bromierten Thiochromanone durch Umkrystallisieren. Die Darstellung der 3.3-Dibrom-thiochromanone ließ sich besonders gut in Eisessig als Lösungsmittel durchführen, wobei die Dibromverbindungen gleich rein auskrystallisierten. Die 3-Brom-thiochromanone rufen,

³¹⁾ B. 45, 3468 [1912].

wie auch die β -Brom- α -tetralone und 3-Brom-chromanone, auf der Haut heftiges Brennen hervor. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure violettrot.

3-Brom-thiochromanon (IV, R = H): Aus Methylalkohol schwachgelbe Prismen vom Schmp. 76–77°.

0.1458 g Sbst.: 0.1136 g AgBr. — C_9H_7OBrS . Ber. Br 32.88. Gef. Br 33.16.

3-Brom-6-methyl-thiochromanon (IV, R = CH_3): Aus Alkohol schwach gelbe, derbe Prismen vom Schmp. 60–61°.

0.1519 g Sbst.: 0.1114 g AgBr. — $C_{10}H_9OBrS$. Ber. Br 31.09. Gef. Br 31.21.

3.3-Dibrom-6-methyl-thiochromanon: Aus Alkohol oder Eisessig gelbe Krystalle vom Schmp. 156° unter Zersetzung.

0.1522 g Sbst.: 0.1706 g AgBr. — $C_{10}H_8OBr_2S$. Ber. Br 47.57. Gef. Br 47.70.

2.6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon: Aus Methylalkohol sternförmig angeordnete, schwach gelbliche Krystalle vom Schmp. 101–102°.

0.1114 g Sbst.: 4.1 ccm n_{10}^2 -AgNO₃ (nach Baubigny).

$C_{11}H_{11}OBrS$. Ber. Br 29.48. Gef. Br 29.41.

2.6-Dimethyl-3.3-dibrom-thiochromanon: Aus Benzol-Petroläther fahlgelbe Stäbchen vom Schmp. 111–112°.

0.1210 g Sbst.: 0.0802 g BaSO₄. — 0.0922 g Sbst.: 5.24 ccm n_{10}^2 -AgNO₃ (nach Baubigny).

$C_{11}H_{10}OBr_2S$. Ber. S 9.16, Br 45.66. Gef. S 9.10, Br 45.42.

3-Brom-6-chlor-thiochromanon (IV, R = Cl): Aus Alkohol oder Benzol-Petroläther schwach gelbliche, zu Drusen vereinigte, kurze prismatische Krystalle, die nach vorhergehendem Erweichen bei 111–112° schmelzen.

0.1119 g Sbst.: 0.0942 g BaSO₄. — 0.1369 g Sbst.: 0.1631 g (AgCl + AgBr).

$C_9H_6OClBrS$. Ber. S 11.56, (AgCl + AgBr) 0.1634 g. Gef. S 11.56.

3-Brom-6-methoxy-thiochromanon (IV, R = OCH_3): Wurde stets als halbfestes Produkt erhalten und als solches direkt weiter verarbeitet.

3.3-Dibrom-5.6-benzo-thiochromanon: Aus Methylalkohol blaßgelbe, zu Sternchen vereinigte Prismen vom Schmp. 115–116°.

0.1000 g Sbst.: 0.1010 g AgBr. — $C_{13}H_8OBr_2S$. Ber. Br 42.97. Gef. Br 42.98.

Thiochromone und 3-Brom-thiochromone.

Zur Überführung der in 3-Stellung bromierten Thiochromanone in die entsprechenden Thiochromone kochten wir $\frac{1}{2}$ Stde. mit der 5-fachen Menge frisch destilliertem *N*-Dimethyl-anilin. Nach Eingießen in verd. Schwefelsäure wurde das ausgeschiedene Reaktionsprodukt direkt oder nach Destillation im Vakuum durch Umkrystallisieren weiter gereinigt. Charakteristisch für die Thiochromone ist die Fluoreszenz ihrer Lösungen in konz. Schwefelsäure.

6-Methyl-thiochromon (V, R = CH_3): Das abgeschiedene Rohprodukt reinigten wir zunächst durch Vakuum-Destillation, Sdp.₁₂ 194°, nach Umkrystallisieren aus verd. Alkohol oder Benzol schmolz es bei 69–70°. Ohne vorhergehende Vakuum-Destillation ging der Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren nicht über 60–61°. Die farblosen Lösungen in konz. Schwefelsäure zeigen stark blaue Fluoreszenz.

0.1024 g Sbst.: 0.1378 g BaSO₄. — $C_{10}H_8OS$. Ber. S 18.21. Gef. S 18.48.

3-Brom-6-methyl-thiochromon: Aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 117°. In konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe löslich.

0.1140 g Sbst.: 0.0836 g AgBr. — 0.1496 g Sbst.: 0.1327 g BaSO₄.

C₁₀H₉OBrS. Ber. Br 31.33, S 12.57. Gef. Br 31.17, S 12.18.

6-Chlor-thiochromon: Sdp.₁₂ 205–210°. Aus Methylalkohol oder Benzol-Petroläther farblose, prismatische Krystalle vom Schmp. 143–144°. Lösung in konz. Schwefelsäure farblos von stark blauer Fluorescenz.

0.1209 g Sbst.: 0.0869 g AgCl, 0.1426 g BaSO₄.

C₉H₈OClS. Ber. S 16.32, Cl 18.04. Gef. S 16.20, Cl 17.78.

6-Methoxy-thiochromon: Wurde außer in der üblichen Weise auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die β-[p-Methoxy-phenyl-mercapto]-propionsäure erhalten. Nach 1/2-stdg. Sieden von 5 g Mercaptosäure mit 20 g Phosphoroxychlorid schied sich beim Eingießen in Wasser ein rotes Harz ab. Dem Filtrat hiervon konnten wir mit Äther 6-Methoxy-thiochromon entziehen, das wir nach der Reinigung durch Vakuum-Destillation und Umkrystallisieren aus Wasser oder Methylalkohol in farblosen, verwachsenen Nadelchen vom Schmp. 110–111° erhielten. Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt stark grüne Fluorescenz.

0.1044 g Sbst.: 0.1251 g BaSO₄. — C₁₀H₈O₂S. Ber. S 16.69. Gef. S 16.46.

2.6-Dimethyl-thiochromon: War nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther-Benzol immer noch schwach rosa gefärbt. Nach Sublimieren im Vakuum farblose Nadelchen vom Schmp. 120–121°. Lösung in konz. Schwefelsäure farblos mit blauer Fluorescenz.

0.1172 g Sbst.: 0.1444 g BaSO₄. — C₁₁H₁₀OS. Ber. S 16.86. Gef. S 16.92.

2.6-Dimethyl-3-brom-thiochromon: Ausbeute 78%. Nach Kochen mit Tierkohle aus Benzol-Petroläther lange, farblose Nadeln vom Schmp. 134 bis 135°.

0.0940 g Sbst.: 3.48 ccm n₁₀-AgNO₃ (Baubigny). — 0.1334 g Sbst.: 0.1162 g BaSO₄.

C₁₁H₉OBrS. Ber. Br 29.7, S 11.91. Gef. Br 29.59, S 11.96.

3-Brom-5.6-benzo-thiochromon: Aus 4 g 3.3-Dibrom-5.6-benzo-thiochroman 2 g sternförmig angeordnete derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 168–169°.

0.1427 g Sbst.: 0.0924 g AgBr. — C₁₈H₇OBrS. Ber. Br 27.46. Gef. Br 27.56.

Einwirkung von Ammoniak auf 3-Brom-6-methyl-thiochromanon.

Kocht man eine alkohol. Lösung des 3-Brom-6-methyl-thiochromanons unter Zusatz von konz. wäßrigem Ammoniak, so wird unter Bromwasserstoff-Abspaltung 6-Methyl-thiochromon gebildet. Verwendet man aber eine absolut-alkoholische ammoniakalische Lösung, so erhält man das 3-Amino-6-methyl-thiochromanon. Am besten arbeitet man in der Kälte.

Eine Lösung von 5 g 3-Brom-6-methyl-thiochromanon in 80 ccm absol. Alkohol wird unter Eiskühlung mit trockenem Ammoniak gesättigt. Nach ca. 12-stdg. Stehen fällt auf Zusatz von Wasser das 3-Amino-6-methyl-thiochromanon als gelber, flockiger Niederschlag. Das reine Produkt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther, woraus es in feinen, grünlichgelben Nadeln erhalten wird, nach vorhergehendem Erweichen von 67–68° unter Abgabe von Ammoniak. Ausbeute 3 g = 80%.

0.0982 g Sbst.: 6.00 ccm N (17°, 757 mm, über Wasser). — 0.0952 g Sbst.: 0.1162 g BaSO₄.

C₁₀H₁₁ONS. Ber. N 7.25, S 16.59. Gef. N 7.00, S 16.76.

Die Verbindung ist unlöslich in Alkali. In konz. Schwefelsäure erfolgt im ersten Moment Lösung mit gelber Farbe, nach deren Schwinden starke blaue Fluorescenz auftritt. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entsteht das salzsaure 6-Methyl-thiochromon. Bei Acetylierungsversuchen entstand, selbst beim Arbeiten in Pyridin, unter Ammoniak-Abspaltung stets 6-Methyl-thiochromon. Der Aufbau durch Anlagerung von Ammoniak an 6-Methyl-thiochromon gelang nicht.

Abbau von 3-Brom-thiochromanon und 3-Brom-thiochromonen durch Einwirkung von Alkali.

o-Aceto-*p*-thiokresol aus 3-Brom-6-methyl-thiochromanon: Ohne das intermediär entstehende 6-Methyl-thiochromon zu isolieren, arbeitet man am besten in wäßrig-alkoholischer Lösung. 5 g 3-Brom-6-methyl-thiochromanon werden in ca. 100 ccm Alkohol gelöst und nach Versetzen mit 30–40 ccm 2-*n*. Natronlauge $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung durch geringe Mengen gebildeter Nebenprodukte violettrot färbt. Nach Abtreiben des Alkohols mit Wasserdampf wird von wenig unverändertem Ausgangsmaterial und Nebenprodukten filtriert, im Filtrat das *o*-Aceto-*p*-thiokresol nach Ansäuern mit Wasserdampf abgetrieben. Schwach gelbes Öl vom Sdp.₁₂ 144–146°, das wir durch Überführung in seinen bekanntesten Methyläther³²⁾ identifizierten. Ausbeute 70–75 % d. Th. an *o*-Aceto-*p*-thiokresol.

0.1553 g Sbst.: 0.2144 g BaSO₄. — C₉H₁₀OS. Ber. S 19.30. Gef. S 19.89.

Semicarbazon: Aus Alkohol farblose, alkalilösliche Nadelchen vom Schmp. 199° bis 200°.

Disulfid: Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 173–174°.

0.1050 g Sbst.: 0.1469 g BaSO₄. — C₁₈H₁₈O₂S₂. Ber. S 19.41. Gef. S 19.20.

Um etwa neben dem *o*-Aceto-*p*-thiokresol gebildete 2-Mercapto-5-methylbenzoesäure nachzuweisen, wurde bei einem Ansatz vor dem Ansäuern die alkalische Lösung mit ausreichender Menge Ferricyankalium versetzt, das angesäuerte Filtrat blieb klar, womit die Abwesenheit von 2-Mercapto-5-methylbenzoesäure in der ursprünglichen alkalischen Lösung bewiesen ist. Enthielt das für die Spaltung benutzte 3-Brom-6-methyl-thiochromanon etwas Dibromderivat, so fällt an der Stelle der erwarteten Säure etwas 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen-2-aldehyd aus.

2-Mercapto-5-methylbenzoesäure aus 2.6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon: Eine Lösung von 6 g 2.6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon in 200 ccm Alkohol werden mit 75 ccm 2-*n*. Natronlauge versetzt. Nach 1-stdg. Kochen unter Rückfluß und Abtreiben des Alkohols mit Wasserdampf wird die vom nicht näher untersuchten Rückstand (ca. 0.5 g) abfiltrierte Lösung angesäuert und der ausfallende flockige Niederschlag von 2-Mercapto-5-methylbenzoesäure aus Benzol umkrystallisiert. Derbe, farblose Nadeln. Schmelzpunkt nach vorhergehendem Erweichen 155–157°. Mit Ferrichlorid wie bei der Thiosalicylsäure vorübergehende Blaufärbung. Ausbeute 2 g = 54 %.

0.1146 g Sbst.: 0.2408 g CO₂, 0.0502 g H₂O. — 0.1030 g Sbst.: 0.1435 g BaSO₄, C₈H₈O₂S. Ber. C 57.11, H 4.80, S 19.06. Gef. C 57.32, H 4.9, S 19.13.

Bei Methylierung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung entsteht der Methyläther der 2-Mercapto-5-methylbenzoesäure. Nach Umfällen aus Ammoniak

³²⁾ v. Auwers und F. Arndt, B. 42, 545 [1909].

feine, farblose Blättchen aus Benzol-Petroläther, die nach vorhergehendem Erweichen bei 140—141° schmelzen.

0.0442 g Subst.: 0.0564 g BaSO₄. — C₉H₁₀O₂S. Ber. S 17.60. Gef. S 17.53.

Disulfid aus 2-Mercapto-5-methyl-benzoessäure: Durch Oxydation der natron-alkalischen Lösung der 2-Mercapto-5-methyl-benzoessäure mit Ferricyankalium. Der beim Ansäuern ausfallende voluminöse, amorphe Niederschlag krystallisiert aus Alkohol in farblosen, derben Krystallen vom Schmp. 291° nach vorhergehendem Erweichen.

0.0862 g Subst.: 0.1212 g BaSO₄. — C₁₆H₁₄O₄S₂. Ber. S 19.18. Gef. S 19.31.

Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf das 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon konnten wir ein in alkoholischer Lösung auf Zusatz von verd. Salzsäure stark blaurot fluoreszierendes Produkt isolieren, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

5-Methyl-3-oxy-thionaphthen-2-aldehyd aus 3-Brom-6-methyl-thiochromon: Die erkaltete Auflösung von 3 g Natrium in der 10-15-fachen Menge Alkohol bleibt nach Versetzen mit 2 g 3-Brom-6-methyl-thiochromon unter häufigem Umschütteln über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Der am nächsten Morgen abgeschiedene gelbe Krystallbrei des in dem starken Alkali schwerlöslichen Natriumsalzes vom 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen-2-aldehyd wird nach dem Absaugen in wenig Wasser gelöst. Aus der filtrierten Lösung fällt auf Zusatz von Essigsäure der 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen-2-aldehyd in Form einer milchigen, bald erstarrenden Trübung aus. Ausbeute 1 g. Aus verd. Alkohol glänzende, schwach gelblichgrüne Blättchen vom Schmp. 126—127°.

0.1140 g Subst.: 0.1389 g BaSO₄. — C₁₀H₈O₂S. Ber. S 16.69. Gef. S 16.73.

Die alkalischen Lösungen des Aldehyds sind gelb gefärbt, bei Zusatz von Ferricyankalium scheiden die konzentrierteren den entsprechenden Thioindigo aus. Alkoholische Lösungen färben sich beim Versetzen mit Ferrichlorid olivgrün. Beim Kochen mit Säure bildet sich unter teilweiser Abspaltung der Aldehydgruppe 3-Oxy-5-methyl-thionaphthen-2'-aldehyd-5'-methyl-thioindogen. Charakteristisch für Oxy-thionaphthenaldehyde ist, daß sie, obgleich halogen-frei, bei der Beilstein-Probe doch geringe Grünfärbung der Flamme bewirken, wenn auch nicht in dem ausgeprägten Maße wie das ebenfalls halogen-freie *o*-Oxy-chinolin.

Ein Vergleichspräparat von gleichen Eigenschaften erhielten wir nach der Methode von Friedländer³³⁾ durch Äthylat-Spaltung des entsprechenden 2-Indol-2'-thionaphthen-indigos, den wir durch Kondensation von 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen mit Isatinchlorid gewannen.

Phenyl-hydrizon des 3-Oxy-5-methyl-thionaphthen-2-aldehyds: Aus Eisessig oder verd. Alkohol goldgelbe Blättchen vom Schmp. 143°, leicht löslich in Alkali. Jedoch scheiden diese Lösungen sehr bald von der Oberfläche her ein rotes Produkt ab, dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

4.976 mg Subst.: 0.412 ccm N (15°, 748 mm)³⁴⁾. — C₁₆H₁₄ON₂S. Ber. N 9.9. Gef. N 9.7.

Bei Versuchen zur Darstellung des Phenyl-hydrizons in alkoholischer Lösung beobachteten wir oft die Bildung eines bisher noch nicht näher untersuchten, sehr schwer löslichen roten Produktes mit einem Stickstoffgehalt von 6.4%. Der 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen-2-aldehyd entsteht auch bei Einwirkung von Äthylat auf das 3,3-Di-

³³⁾ B. 44, 3106 [1911].

³⁴⁾ Für die Mikro-Bestimmung sind wir Hrn. Dipl.-Ing. Dr. M. Oberlin zu bestem Dank verpflichtet.

brom-6-methyl-thiochromanon, jedoch nicht in der Ausbeute wie bei der Isolierung des 3-Brom-6-methyl-thiochromons als Zwischenprodukt.

4.5-Benzo-3-oxy-thionaphthen-2-aldehyd (VII): Bei Verarbeitung von 1.5 g reinem 3-Brom-5.6-benzo-thiochromon erhielten wir 0.7 g Aldehyd. Aus Alkohol derbe, gelbe Nadeln vom Schmp. 147°. Das beim Erwärmen mit Säuren entstehende, rote Kondensationsprodukt löst sich in alkoholischem Alkali mit blaugrüner Farbe. Aus einer konz. Auflösung des Aldehyds in wäßrigem Alkali fällt bei Zusatz von Ferricyankalium der rotbraune Bis-2.1-naphthothiophen-indigo, den Friedländer³⁵⁾ aus dem 4.5-Benzo-3-oxy-thionaphthen erhielt.

Ein Vergleichspräparat des 4.5-Benzo-3-oxy-thionaphthen-2-aldehyds erhielten wir nach der von dem Erstgenannten von uns mit F. Thorn³⁶⁾ für die Darstellung des 3-Oxy-thionaphthen-2-aldehyds angewandten Methode: 5 g 4.5-Benzo-3-oxy-thionaphthen lösten wir in der zehnfachen Menge über Phosphorpentoxyd getrockneten Chloroforms. Nach Versetzen mit 5 ccm wasserfreier Blausäure sättigten wir unter starker Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoff und ließen dann noch ca. 3 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Aus dem abgeschiedenen schmutziggroenen Reaktionsprodukt entfernten wir durch Verreiben mit Wasser beigemengtes Formimidchlorid. Das zurückbleibende, rotbraune, salzsaure Aldimid wurde bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung mit 1-n. Natronlauge unter Rückfluß gekocht, wobei die anfangs smaragdgrüne Lösung gelblich wird. Aus dem von Nebenprodukten befreiten Filtrat fällt verd. Salzsäure den Aldehyd in fast farblosen, feinen Nadelchen. Ausbeute 3 g. Aus Alkohol umkrystallisiert, besaß das Produkt gleiche Eigenschaften wie das durch Abbau des Benzo-thiochromanons erhaltene. Eine Mischprobe schmolz unverändert bei 147°.

0.1151 g Subst.: 0.1180 g BaSO₄. — C₁₃H₈O₂S. Ber. S 14.06. Gef. S 14.08.

4.5-Benzo-3-oxy-thionaphthen: Bei Anwendung von 5 g β-Thionaphthol-methyläther, 3.2 g Chlor-acetylchlorid, 6 g Aluminiumchlorid erhielten wir analog der Vorschrift von Auwers und Arndt³⁷⁾ für die Darstellung des 5-Methyl-3-oxy-thionaphthens 0.5 g des von Friedländer beschriebenen 4.5-Benzo-3-oxy-thionaphthens. Bei Verwendung von β-Brom-propionylchlorid statt Chlor-acetylchlorids erhielten wir aus der gleichen Menge β-Thionaphthol-methyläther nur Spuren des 5.6-Benzo-thiochromanons, die wir durch Überführung in das Semicarbazon identifizieren konnten.

Einwirkung von wasserfreiem Natriumacetat auf Eisessig-Lösungen von 3-Brom-thiochromanonen.

Als wir die mit 10 g krystallisiertem Natriumacetat versetzte Lösung von 5 g 3-Brom-6-methyl-thiochromanon in 50 ccm Alkohol nach 1-stdg. Kochen unter Rückfluß mit Wasser versetzten, fiel in einer Ausbeute von 80% das 6-Methyl-thiochromon aus.

6.6'-Dimethyl-3.3'-di-thiochromanolen: Dieses Produkt bildete sich bei 3/4-stdg. Sieden unter Rückfluß einer mit 8 g wasserfreiem Natriumacetat versetzten Lösung von 5 g 3-Brom-6-methyl-thiochromanon in der 10-fachen Menge Eisessig. Das nach Versetzen mit Wasser abgeschiedene Öl wird nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit mit Äther angerieben,

³⁵⁾ A. 389, 2 [1912].

³⁶⁾ noch unveröffentlichte Arbeiten.

³⁷⁾ a. a. O.

wobei es zu einem Brei fast farbloser Krystalle erstarrt. Aus viel Alkohol erhielten wir fast farblose Nadeln vom Schmp. 151—152°. Ausbeute 17.5% der Theorie.

0.1434 g Sbst.: 0.3587 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.1100 g Sbst.: 0.1492 g BaSO₄. — 0.2570, 0.2456, 0.2519 g Sbst. in 14.422 g Benzol: Δ 0.329°, 0.300°, 0.296°.

C₂₀H₁₆O₂S₂. Ber. C 68.13, H 4.58, S 18.21, M. 352.27.

Gef. „ 68.20, „ 4.60, „ 18.46, „ 349, 366, 380 (Mittel 365).

Aus dem zum Anreiben benutzten Äther konnten wir durch Destillation im Vakuum noch etwas 6-Methyl-thiochromon isolieren.

3-[*N*-Dimethylaminophenyl-*N*-acetyl-amino]-6-methyl-thiochromon (XIV): Bei Versuchen, 6,6'-Dimethyl-3,3'-di-thiochromanolen durch Kondensation von 6-Methyl-thiochromanon mit dem *p*-Dimethylamino-anil des 6-Methyl-thiochromonols unter Verwendung von Essigsäure-anhydrid als Kondensationsmittel aufzubauen, erhielten wir die Acetylverbindung der tautomeren Form des angewandten Anils. Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man 3.1 g des nach der Vorschrift von F. Arndt³⁸⁾ bereiteten *p*-Dimethylamino-anils des 6-Methyl-thiochromonols mit 5 g Essigsäure-anhydrid 4 Stdn. unter Rückfluß. Das nach dem Erkalten auf Zusatz von Äther ausfallende hellgelbe Produkt wird in verd. Salzsäure gelöst und aus der filtrierten Lösung durch Versetzen mit Ammoniak wieder ausgefällt. Aus Alkohol fast farblose Nadelchen vom Schmp. 193°. Ausbeute 3.2 g = 91% d. Th. Die Verbindung reagiert nicht mit Semicarbazid.

0.0524 g Sbst.: 0.1314 g CO₂. — 19.92 mg Sbst.: 49.46 mg CO₂, 10.785 mg H₂O. — 0.1038 g Sbst.: 7.3 ccm N (18.5°, 744 mm, über Wasser). — 0.1106 g Sbst.: 0.0728 g BaSO₄.

C₂₀H₂₀O₂N₂S. Ber. C 68.14, H 5.72, N 7.95, S 9.1.

Gef. „ 68.41, 67.74, „ 6.06, „ 7.88, „ 9.04.

0.5166 g Sbst.: *k* für Volum Chloroform = 2700.

Gef. M. 370 378 390 396 405 Ber. M. 352. Mittel Gef. M. 388.

v 8 8.8 9.5 10.7 11.7

Δ 0.471° 0.419° 0.374° 0.329° 0.294°

Wird 1 g dieser Acetylverbindung mit 50-proz. Schwefelsäure kurze Zeit gekocht, so fällt nach dem Erkalten auf Zusatz von Wasser ein grauer Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 168—169° schmilzt und identisch ist mit dem von F. Arndt beschriebenen 6-Methyl-thiochromonol. Ausbeute an reinem Chromonol 0.4 g. Aus der schwefelsauren Lösung konnten wir das abgespaltene *p*-Amino-*N*-dimethyl-anilin isolieren und durch die Methylenblau-Reaktion und sein Pikrat identifizieren. Das Pikrat des *p*-Amino-*N*-dimethyl-anilins krystallisiert aus Wasser in gelben Blättchen vom Schmp. 139°.

0.0872 g Sbst.: 14.4 ccm N (12°, 747 mm, über Wasser).

C₁₄H₁₅O₇N₅. Ber. N 19.18. Gef. N 19.05.

3-[*N*-Dimethylaminophenyl-*N*-propionyl-amino]-6-methyl-thiochromon: Bei Verwendung von Propionsäure-anhydrid erhielten wir entsprechend der für die Darstellung der Acetylverbindung gegebenen Vorschrift die Propionylverbindung. Aus Alkohol fast farblose Nadelchen vom Schmp. 157—158°. Ausbeute 93%.

20.125 mg Sbst.: 50.485 mg CO₂, 10.875 mg H₂O. — 0.1199 g Sbst.: 8.2 ccm N (15°, 738 mm, über Wasser). — 0.1128 g Sbst.: 0.0732 g BaSO₄.

C₂₁H₂₂O₂N₂S. Ber. C 68.81, H 6.05, N 7.65, S 8.75.

Gef. „ 68.44, „ 6.05, „ 7.71, „ 8.91.

³⁸⁾ a. a. O.

Beim Kochen der Acetylverbindung mit überschüssigem Propionsäure-anhydrid wird der Acetylrest nicht verdrängt, ebenso läßt sich auch die Propionylverbindung nicht durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid in die Acetylverbindung überführen.

3.3'-Di-thiochromanolen.

Die Herstellung geschieht analog der für das Methylderivat gegebenen Vorschrift, nur empfiehlt es sich, das ölige Rohprodukt zur Entfernung aller Essigsäure kräftig mit Wasser durchzuarbeiten. Aus Eisessig schwach gelbliche Nadelchen vom Schmp. $170-171^{\circ}$. Ausbeute 7%.

0.0978 g Sbst.: 0.1408 g BaSO_4 . — $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$. Ber. S 19.78. Gef. S 19.77.

Bei Verwendung von 3-Brom-6-chlor-thiochromanon entstand kein dimolekulares Produkt, sondern lediglich das schon beschriebene 6-Chlor-thiochromon.

6.6'-Dimethoxy-3.3'-di-thiochromanolen: Bei einem Ansatz von 15 g 3-Brom-6-methoxy-thiochromanon schieden sich nach dem Versetzen mit Wasser neben dem stark verharzten Hauptprodukt 0.8 g 6-Methoxy-thiochromon aus. Die harzigen Verunreinigungen des Hauptproduktes wurden durch Erwärmen mit dem doppelten Volumen Alkohol entfernt. Der grüne, mit kaltem Alkohol ausgewaschene Rückstand lieferte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle 2.4 g 6.6'-Dimethoxy-3.3'-dithiochromanolen in Form gelber Krystalle vom Schmp. $168-169^{\circ}$. Ausbeute 23.5%.

0.1075 g Sbst.: 0.1294 g BaSO_4 . — $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2$. Ber. S 16.69. Gef. S 16.53.

Versuche zur Herstellung dimolekularer Produkte aus 3-Brom-6-methylchromanon und α -Tetralon.

Die Einwirkung von wasserfreiem Natriumacetat auf 3-Brom-6-methylchromanon führte lediglich zum 6-Methylchromon.

Zur Herstellung des β -Brom- α -tetralons³⁹⁾ versetzten wir 7.3 g α -Tetralon (Riedel) mit 8 g Brom in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel. Das nach Abblasen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl erstarrte bei längerem Reiben und krystallisierte dann aus Petroläther in farblosen Nadeln vom Schmp. $40-41^{\circ}$. Das Produkt bewirkt in geringsten Mengen heftigen Augenreiz und Brennen auf der Haut.

0.1458 g Sbst.: 0.1221 g AgBr. — $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OBr}$. Ber. Br 35.52. Gef. Br 35.64.

Die Einwirkung von wasserfreiem Natriumacetat und Eisessig führte nicht zur Bildung eines dimolekularen Produktes. Neben unverändertem Ausgangsmaterial konnten wir die Bildung von α -Tetralon, α -Naphthol⁴⁰⁾ und merkwürdigerweise von β -Naphthol einwandfrei nachweisen. Die Umsetzung soll gelegentlich mit reinstem β -Brom- α -tetralon wiederholt werden.

3.3'-Di-thiochromanolen-dibromide (XVI).

Man bringt zunächst das Di-thiochromanolen in viel Eisessig durch schwaches Erwärmen in Lösung, kühlt darauf schnell auf Zimmertemperatur ab und versetzt mit der mit Eisessig verdünnten, berechneten Menge Brom.

6.6'-Dimethyl-3.3'-di-thiochromanolen-dibromid: Aus 0.6 g in der 100-fachen Menge Eisessig gelöstem 6.6'-Dimethyl-3.3'-di-thiochromanolen erhielten wir 0.8 g Dibromid in gut ausgebildeten, derben Krystallen, die sich beim Erhitzen von ca. 130° ab dunkel färben und bei $290-295^{\circ}$ unter Verkohlungs zusammenschmelzen. Die ausfallenden, gelben Dibromide sind

³⁹⁾ von F. Strauß, B. 54, 55 [1921], als Öl beschrieben.

⁴⁰⁾ vergl. Krollpfeiffer und Schäfer, B. 56, 625 [1923].

in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, bereits nach kurzem Kochen mit Eisessig oder noch besser mit hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol, tritt Rotfärbung unter Bromwasserstoff-Abspaltung auf. Auch die festen Substanzen färben sich beim Stehen rot.

0.1246 g Sbst.: 0.0917 g AgBr, 0.1127 g BaSO₄.

C₂₀H₁₆O₂Br₂S₂. Ber. Br 31.21, S 12.53. Gef. Br 31.32, S 12.42.

Das 3,3'-Di-thiochromanolen-dibromid und das 6,6'-Dimethoxy-3,3'-di-thiochromanolen-dibromid wurden nicht erst isoliert, sondern direkt weiter verarbeitet.

3,3'-Di-thiochromone (XVII).

Die entsprechenden Dibromide werden am besten durch ca. 10 Min. langes Kochen mit Pyridin oder Chinolin in die zugehörigen 3,3'-Di-thiochromone übergeführt und nach dem Absaugen zunächst mit verd. Salzsäure, dann mit Alkohol-Äther gewaschen. Nimmt man die Brom-Addition in benzolischer Lösung vor, so kann man unter Vermeidung jeglichen Verlustes nach Ausscheidung der gelben Dibromide sofort überschüssiges Pyridin zusetzen und nach 1-stdg. Kochen den gebildeten Farbstoff absaugen.

3,3'-Di-thiochromone entstehen auch bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Di-thiochromanole, wenn auch in weniger reinem Zustande.

6,6'-Dimethyl-3,3'-di-thiochromon: Braunrote, glitzernde Nadelchen aus Nitrobenzol. In Schwefelkohlenstoff und Chloroform gelöste Spuren bewirken Auftreten bläuerer Fluorescenz. Lösung in konz. Schwefelsäure gelb, wird beim Anziehen von Wasser grün. In natron-alkalischer Suspension mit Hydrosulfit gelbe Küpe, aus der Baumwolle in schwach bläueren Tönen angefärbt wird.

0.1352 g Sbst.: 0.3382 g CO₂, 0.0502 g H₂O. 0.1315 g Sbst.: 0.1755 g BaSO₄.

C₂₀H₁₄O₂S₂. Ber. C 68.52, H 4.03, S 18.31. Gef. C 68.24, H 4.16, S 18.33.

3,3'-Di-thiochromon (XVII): Braunrote, glitzernde Nadelchen aus Nitrobenzol.

0.1017 g Sbst.: 0.1483 g BaSO₄. — C₁₈H₁₀O₂S₂. Ber. S 19.91. Gef. S 20.03.

6,6'-Dimethoxy-3,3'-di-thiochromon: Bläuerote, glitzernde Nadelchen aus Nitrobenzol; Baumwolle wird aus der gelben Küpe in bläuviolettem Ton angefärbt.

0.1191 g Sbst.: 0.1424 g BaSO₄. — C₂₀H₁₄O₄S₂. Ber. S 16.78. Gef. S 16.42.

Dibromid des 3-Benzyliden-6-methyl-thiochromanons und Umwandlungsprodukte.

Die von F. Arndt⁴¹⁾ beschriebene Benzalverbindung des 6-Methyl-thiochromanons erhält man am schnellsten, wenn man die erwärmte Lösung von 1 Mol. 6-Methyl-thiochromanon in 1.5 Mol. Benzaldehyd mit einigen Tropfen einer konz. Eisessig-Bromwasserstoffsäure versetzt. Unter Rotfärbung tritt Kondensation ein, die man durch leichtes Erwärmen beendet, was der Fall ist, wenn eine herausgenommene Probe beim Verreiben erstarrt. Nach Eingießen der warmen Lösung in das gleiche Volumen Alkohol kocht man zur Zerstörung etwa gebildeter Spuren vom Bromwasserstoff-Additionsprodukt unter Zusatz etwas verd. Natronlauge auf und krystallisiert nach Fällen mit Wasser die Benzalverbindung aus Alkohol um.

⁴¹⁾ a. a. O.

Dibromid (XVIII): Aus der Lösung des 3-Benzyliden-6-methylthiochromanons in der zehnfachen Menge Schwefelkohlenstoff fällt nach Zusatz von 1 Mol. ebenfalls mit Schwefelkohlenstoff verd. Brom das Dibromid als hellgelber Niederschlag. Aus Xylol prismatische Krystalle, die beim Einbringen in ein auf 160° vorgewärmtes Bad bei weiterem Erhitzen bei ca. 167° unter Bromwasserstoff-Entwicklung schmelzen.

0.1483 g Sbst.: 0.1306 AgBr. — $C_{17}H_{14}OBr_2S$. Ber. Br 37.52. Gef. Br 37.48.

Beim Kochen des Dibromids mit *N*-Dimethyl-anilin wird die Benzalverbindung des 6-Methyl-thiochromanons regeneriert.

Als wir den vom Dibromid beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt abgegebenen Bromwasserstoff durch Auffangen in n_{10} -Silbernitrat-Lösung bestimmten, fanden wir 17.64% Brom. Bei Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff berechnet sich 18.76% Brom. Das zurückbleibende Monobromid, das Phenyl-[6-methyl-thiochromonyl-3]-brom-methan (XIX), besitzt ein reaktionsfähiges Bromatom. Zu seiner Herstellung erhitzen wir 9 g Dibromid in einem mit Chlorcalcium-Rohr verschlossenen Rundkolben im Ölbad bis zum Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung auf 170°. Das zurückbleibende Harz nahmen wir in siedendem absol. Äther auf. Nach dem Filtrieren fielen beim Erkalten 3.7 g farbloser, derber Krystalle aus. Eine weitere Menge gewannen wir durch Zusatz von Petroläther zu den Mutterlaugen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther schmolz das Phenyl-[6-methyl-thiochromonyl-3]-brom-methan bei 115–116°.

0.1759 g Sbst.: 0.0962 g AgBr. — $C_{17}H_{13}OBrS$. Ber. Br 23.16. Gef. Br 23.27.

Methyläther des Phenyl-[6-methyl-thiochromonyl-3]-carbinols.

Das nach Aufhören der Bromwasserstoff-Abspaltung aus dem Dibromid vom 3-Benzyliden-6-methyl-thiochromanon zurückbleibende Harz wird in möglichst wenig siedendem Methylalkohol gelöst. Die filtrierte Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung den Methyläther des Phenyl-[6-methyl-thiochromonyl-3]-carbinols ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 118 bis 119° nach vorhergehendem Erweichen.

0.1146 g Sbst.: 0.0879 g $BaSO_4$. — $C_{18}H_{16}O_2S$. Ber. S 10.83. Gef. S 10.53.

Äthyläther: Die Darstellung geschieht in analoger Weise wie die des Methyläthers, nur unter Verwendung von Äthylalkohol. Aus verd. Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 124–125°.

0.1567 g Sbst.: 0.4224 g CO_2 , 0.0849 g H_2O . — 0.1049 g Sbst.: 0.0772 g $BaSO_4$, — 0.2268 g Sbst. in 11.930 g Benzol: Δ 0.310°, 0.313°. $C_{18}H_{16}O_2S$. Ber. C 73.50, H 5.85, S 10.34, M. 310. Gef. C 73.52, H 6.06, S 10.11, M. 294, 310.

Pyridiniumsalz aus Phenyl-[6-methyl-thiochromonyl-3]-brom-methan: Scheidet sich beim Stehen einer Lösung des Bromids mit überschüssigem Pyridin in trockenem Benzol in Form farbloser Krystalldrusen ab. Nach Umfällen aus Alkohol-Äther, wobei es mikrokristallin erhalten wird, schmilzt es bei 137–138°.

0.1396 g Sbst.: 4.15 ccm N (21°, 748 mm, über Wasser).

$C_{22}H_{18}ONBrS$. Ber. N 3.30. Gef. N 3.30.

Acetat des Phenyl-[6-methyl-thiochromonyl-3]-carbinols: Das Carbinol selbst konnten wir in reinem Zustande nicht erhalten. Das Acetat bildete sich bei einstündigem Kochen des Bromids mit der doppelten Menge entwässertem Natriumacetat in der 20-fachen Menge Eisessig. Aus dem beim Zusatz von Wasser ausfallenden Harz

erhielten wir durch Behandeln mit Alkohol und Tierkohle farblose Täfelchen vom Schmelzpunkt $120-121^{\circ}$

0.1244 g Subst.: 0.0879 g BaSO_4 . $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$. Ber. S 9.89. Gef. S 9.70.

Bei vorsichtigem Eintragen des Äthyläthers vom Phenyl-[6-methyl-thiochromonyl-3]-carbinol in konz. Schwefelsäure entsteht zunächst eine blaurote Lösung, deren Farbe beim Stehen verschwindet. Auf Zusatz von Wasser fällt ein in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chloroform unlösliches Produkt, das bei 290° noch nicht schmilzt. Höchstwahrscheinlich handelt es sich hier um den Diäther des Carbinols. Wegen Schwierigkeiten bei der Reinigung wurde von einer eingehenden Untersuchung abgesehen.

Bei der Einwirkung des Phenyl-[6-methyl-thiochromonyl-3]-brommethans auf Thiophenol entsteht der entsprechende Thiophenoläther. Aus Alkohol schön ausgebildete farblose Nadeln vom Schmp. $129-130^{\circ}$

Thiochromane (XXII) und Thiochroman-sulfone.

Durch Reduktion nach Clemmensen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure konnten wir die Thiochromanone in Thiochromane überführen, die nach Abblasen mit Wasserdampf in der üblichen Weise in Form farbloser Öle isoliert wurden. Letztere oxydierten wir durch Schütteln mit der berechneten Menge konz. Permanganat-Lösung zu den entsprechenden Sulfonen, die wir der Lösung wie auch dem abgeschiedenen Braunstein durch Chloroform entzogen.

*Thiochroman: Besaß die von J. v. Braun⁴²⁾ angegebenen Eigenschaften. Sdp.₁₀ $124-125^{\circ}$. 2 g Thiochroman lieferten bei der Oxydation 0.6 g reines Sulfon, das den von J. v. Braun angegebenen Schmp. $87-88^{\circ}$ nach vorhergehendem Erweichen besaß. Farblose Nadeln aus Petroläther.

6-Methyl-thiochroman: Sdp.₁₂ 137° .

0.2055 g Subst.: 0.2904 g BaSO_4 . — $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}$. Ber. S 19.54. Gef. S 19.41.

Das Sulfon erhielten wir aus Benzol-Petroläther als farblose Nadeln, die nach vorhergehendem Erweichen bei 81° schmolzen.

0.1297 g Subst.: 0.1506 g BaSO_4 . $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$. Ber. S 16.35. Gef. S 15.95.

6.8-Dimethyl-thiochroman: Sdp.₁₂ $146-147^{\circ}$.

0.1366 g Subst.: 0.1756 g BaSO_4 . — $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}$. Ber. S 18.00. Gef. S 17.66.

Sulfon: Aus Benzol-Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. $101-102^{\circ}$.

0.1465 g Subst.: 0.1628 g BaSO_4 . — $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$. Ber. S 15.25. Gef. S 15.26.

Thiochromanole (XX) und α -Thiochromene (XXI).

Zur Gewinnung der Thiochromanole ließen wir in $1\frac{1}{2}$ -2 Mol. absolut-ätherischer Lösung der magnesiumorganischen Verbindungen unter kräftigem Turbinieren bei guter Kühlung die absolut-ätherischen Lösungen der verschiedenen Thiochromanone eintropfen. Nach $1\frac{1}{2}$ -stdg. Nachrühren bei Zimmertemperatur zersetzten wir in der üblichen Weise mit eiskalter Ammoniumchlorid-Lösung. Zur Isolierung der Carbinole wurde der Äther im Vakuum bei Zimmertemperatur abgesaugt. Die Thiochromanole lösen sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

Die Überführung in die α -Thiochromene erfolgte durch Vakuum-Destillation über der gleichen Menge Phosphorperoxyd, die, wenn nötig, nochmals wiederholt wurde. Die erhaltenen Öle nahmen wir in Äther auf, schüttelten

⁴²⁾ B. 43, 3225 [1911]

mit verd. Sodalösung durch und rektifizierten nach dem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat im Vakuum. Die α -Thiochromene sind farblose Öle von charakteristischem Geruch, die beim Stehen, besonders bei Luftzutritt, verharzen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

4-Methyl-thiochromanol-4: Aus Benzol farblose Tafeln vom Schmp. 109–110°. Ausbeute 65%.

0.1388 g Subst.: 0.1785 g BaSO₄. — C₁₀H₁₂OS. Ber. S 17.80. Gef. S 17.66.

4-Methyl- α -thiochromen: Sdp.₁₂ 138°, Ausbeute 85%.

0.1370 g Subst.: 0.1943 g BaSO₄. — C₁₀H₁₀S. Ber. S 19.78. Gef. S 19.47.

4,6-Dimethyl-thiochromanol-4: Aus Benzol-Petroläther dicke, farblose Tafeln vom Schmp. 119–120°. Ausbeute 71%.

0.1224 g Subst.: 0.1452 g BaSO₄. — C₁₁H₁₄OS. Ber. S 16.51. Gef. S 16.29.

4,6-Dimethyl- α -thiochromen: Sdp.₁₆ 145–146°. Ausbeute 80%.

0.1534 g Subst.: 0.2018 g BaSO₄. — C₁₁H₁₂S. Ber. S 18.20. Gef. S 18.07.

4,6,8-Trimethyl-thiochromanol-4: Ließ sich nicht umkrystallisieren und schmolz unscharf von 46–49°.

0.1240 g Subst.: 0.1377 g BaSO₄. — C₁₂H₁₆OS. Ber. S 15.40. Gef. S 15.25.

4,6,8-Trimethyl- α -thiochromen: Sdp.₁₂ 155–157°.

0.2082 g Subst.: 0.2613 g BaSO₄. — C₁₂H₁₄S. Ber. S 16.86. Gef. S 17.24.

4-Äthyl-6-methyl-thiochromanol-4: Erstarrte erst nach einigen Tagen. Aus Petroläther farblose Krystalle vom Schmp. 52–53°. Sdp.₁₂ 159 bis 160°.

0.1207 g Subst.: 0.1322 g BaSO₄. — C₁₂H₁₆OS. Ber. S 15.40. Gef. S 15.04.

4-Äthyl-6-methyl- α -thiochromen: Sdp.₁₂ 158–160°.

4-Phenyl-6-methyl-thiochromanol-4: Aus Benzol-Petroläther prismatische, zu Sternchen vereinigte Krystalle vom Schmp. 112–113°.

0.1342 g Subst.: 0.1198 g BaSO₄. — C₁₆H₁₆OS. Ber. S 12.52. Gef. S 12.26.

4-Phenyl-6-methyl- α -thiochromen: Sdp.₁₂ 211°. Das Destillat erstarrte nach einer Woche. Nach Abpressen auf Ton erhielten wir aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 47–48°.

0.1340 g Subst.: 0.1306 g BaSO₄. — C₁₆H₁₄S. Ber. S 13.46. Gef. S 13.39.

Der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam danken wir ergebenst für die Überlassung von Mitteln aus der van't-Hoff-Stiftung. Für die Überlassung von Materialien sind wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und den Höchster Farbwerken zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Marburg, Chemisches Institut.