

### 305. F. Krollpfeiffer: Spektrochemie der Thiochromane, $\alpha$ -Thiochromene und Thiochromanone.

(Eingegangen am 9. Juni 1925.)

Das spektrochemische Verhalten der in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Verbindungen entspricht den von Auwers<sup>1)</sup> für die analogen Derivate der Sauerstoff-Reihe gemachten Beobachtungen. Die Exaltationen der Refraktion und Dispersion sind durch den spektrochemisch stärker wirksamen Schwefel bei den Thiochromanen größer als bei den Chromanen (Tab. I).

Tabelle I: Thiochromane.

Nr.	Substanz	$t^0$	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$	$d_4^{20}$	$n_{D_0}^{20}$
1	Thiochroman . . .	17.3	+0.40	+0.41	+30%	+32%	1.124	1.615
2	Chroman . . .	15.0	+0.12	+0.13	+17%	+18%	1.064	1.548 <sup>1)</sup>
3	6-Methyl-thiochroman . . .	15.4	+0.63	+0.69	+33%	+32%	1.086	1.600
4	<i>m</i> -Thioxylenolmethyläther . .	17.5	+0.59	+0.65	+31%	+33%	1.019	1.571
5	6-Methyl-chroman .	14.3	+0.44	+0.48	+26%	+27%	1.032	1.540 <sup>1)</sup>
6	<i>m</i> -Xylenol-methyläther . . . .	12.85	+0.49	+0.51	+25%	+26%	0.963	1.514 <sup>2)</sup>
7	6.8-Dimethyl-thiochroman . . . .	15.1	+0.53	+0.60	+33%	+33%	1.075	1.594

Das 6-Methyl-thiochroman (Tab. I, 3) besitzt infolge der zum Schwefel *para*-ständigen Methylgruppe in Übereinstimmung mit der gleichen Beobachtung von Auwers an den entsprechenden Chromanen (Tab. I, 2 u. 5) höhere spektrochemische Konstanten als das unsubstituierte Thiochroman (Tab. I, 1). Der Eintritt einer weiteren Methylgruppe in 8-Stellung (Tab. I, 7) setzt die exaltierende Wirkung der in 6-Stellung befindlichen Methylgruppe durch das Zusammenrücken von Substituenten im Benzolkern<sup>3)</sup> wieder etwas herab. Das zum Vergleich mit dem bicyclischen 6-Methyl-thiochroman (Tab. I, 3) untersuchte monocyclische System des *m*-Thioxylenol-methyläthers (Tab. I, 4) besitzt gleiche optische Werte, was auch bei den entsprechenden Sauerstoff-Derivaten der Fall ist.

Tabelle II: Thiochromene.

Nr.	Substanz	$t^0$	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$	$d_4^{20}$	$n_{D_0}^{20}$
1	4-Methyl- $\alpha$ -thiochromen . . . .	14.6	+0.64	+0.72	+43%	—	1.126	1.631
2	4.6-Dimethyl- $\alpha$ -thiochromen . . . .	12.9	+0.76	+0.85	+46%	+50%	1.096	1.618
3	4.6-Dimethyl- $\alpha$ -chromen . . . .	19.5	+0.86	+0.93	+47%	+52%	1.042	1.563 <sup>4)</sup>
4	4-Äthyl-6-methyl- $\alpha$ -thiochromen .	15.6	+0.58	+0.66	+46%	+51%	1.085	1.608
5	4-Phenyl-6-methyl- $\alpha$ -thiochromen .	97.7	+1.17	+1.28	+49%	—	—	—
6	4.6.8-Trimethyl- $\alpha$ -thiochromen .	18.8	+0.61	+0.69	+43%	—	1.081	1.606

<sup>1)</sup> A. 415, 106 [1917].

<sup>2)</sup> A. 422, 181 [1921].

<sup>3)</sup> v. Auwers, A. 422, 181 [1921].

<sup>4)</sup> v. Auwers, A. 422, 146 [1921].

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	$t^0$	$d_4^t$	$n_\alpha^t$	$n_{He}^t$
Tabelle I							
1	Thiochroman . . . . .	$C_9H_{10}S^{\frac{3}{3}}$	150.15	17.3	1.1267	1.60943	1.61610
3	6-Methyl-thiochroman . . . .	$C_{10}H_{12}S^{\frac{3}{3}}$	164.17	15.4	1.0907	1.59595	1.60227
4	<i>m</i> -Thioxylenol-methyläther . .	$C_9H_{10}S^{\frac{3}{3}}$	152.17	17.5	1.0211	1.56660	1.57258
7	6.8-Dimethyl-thiochroman . .	$C_{11}H_{14}S^{\frac{3}{3}}$	178.18	15.1	1.0801	1.59047	1.59667
Tabelle II							
1	4-Methyl- $\alpha$ -thiochromen . . .	$C_{10}H_{10}S^{\frac{4}{4}}$	162.15	14.6	1.1310	1.62537	1.63315
2	4.6-Dimethyl- $\alpha$ -thiochromen .	$C_{11}H_{12}S^{\frac{4}{4}}$	176.16	12.9	1.1032	1.61340	1.62082
4	4-Äthyl-6-methyl- $\alpha$ -thiochromen . . . . .	$C_{12}H_{14}S^{\frac{4}{4}}$	190.18	15.6	1.0893	1.60319	1.61014
5	4-Phenyl-6-methyl- $\alpha$ -thiochromen . . . . .	$C_{16}H_{14}S^{\frac{7}{7}}$	238.18	99.7	1.0941	1.61902	1.62734
6	4.6.8-Trimethyl- $\alpha$ -thiochromen	$C_{12}H_{14}S^{\frac{4}{4}}$	190.18	18.8	1.0829	1.59939	1.60637
Tabelle III							
1	Thiochromanon . . . . .	$C_9H_8O''S^{\frac{3}{3}}$	164.12	13.7	1.2487	1.63486	1.64313
2	Chromanon . . . . .	$C_9H_8O''O^{\frac{3}{3}}$	148.06	99.8	1.1291	1.53944	1.54598
3	6-Methyl-thiochromanon . . .	$C_{10}H_{10}O''S^{\frac{3}{3}}$	178.15	99.5	1.1376	1.58385	1.59171
5	<i>o</i> -Aceto- <i>p</i> -thiokresol-methyläther . . . . .	$C_{10}H_{12}O''S^{\frac{3}{3}}$	180.17	99.9	1.0616	1.55853	1.56569
6	6.8-Dimethyl-thiochromanon .	$C_{11}H_{12}O''S^{\frac{3}{3}}$	192.17	100.0	1.1204	1.57901	1.58634
7	Tetrahydrobenzo-thiochromanon . . . . .	$C_{13}H_{14}O''S^{\frac{3}{3}}$	218.18	100.5	1.1536	1.59846	1.60589
8	5.6-Benzo-thiochromanon . . .	$C_{13}H_{10}O''S^{\frac{5}{5}}$	214.14	98.9	1.2162	1.67283	1.68556

Die Exaltationen der  $\alpha$ -Thiochromene (Tab. II, 1, 2, 6) stehen im gleichen Verhältnis zueinander wie die der entsprechenden Thiochromane (Tab. I, 1, 3, 7). An sich sind sie natürlich infolge der im Hetero-Ring vorhandenen Doppelbindung, die in ihrer Stellung zum Benzolkern eine einmal gestörte Konjugation bildet, höher. Der Unterschied in den Werten für  $\alpha$ -Thiochromene und  $\alpha$ -Chromene (Tab. II, 2 u. 3) ist nicht mehr so ausgeprägt wie bei den entsprechenden gesättigten Verbindungen.

Bei den Werten des 4-Phenyl-6-methyl- $\alpha$ -thiochromens (Tab. II, 5) ist zu berücksichtigen, daß die Exaltationen der Refraktion wegen der Beobachtungstemperatur von 99.7° für Vergleichszwecke um 0.2—0.3 Einheiten zu vermindern sind. Die so korrigierten Werte besitzen die zu erwartende Größenordnung; denn die im Vergleich zum 4.6-Dimethyl- $\alpha$ -thiochromen (Tab. II, 2) höheren optischen Werte sind bedingt durch die Wirkung der durch die Phenylgruppe in 4-Stellung geschaffenen gekreuzten Konjugation. Zur Erläuterung dieser Verhältnisse seien als Beispiel die  $\alpha$ -substituierten Styrole herangezogen.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_p - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$C_6H_5.CH:CH_2$ . . .	+1.10	+1.13	+45 %	+45 % <sup>5)</sup>
$C_6H_5.C(R):CH_2$ . .	+0.65	+0.70	—	+30 % <sup>6)</sup>
$C_6H_5.C(C_6H_5):CH_2$ .	+0.88	+0.95	+34 %	+38 % <sup>7)</sup>

<sup>5)</sup> v. Auwers, B. 45, 2769 [1912].      <sup>6)</sup> v. Auwers, B. 44, 3684 [1911].

<sup>7)</sup> v. Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 49 [1911].

$n_D^t$	$n_D^t$	$M_\alpha$		$M_{He}$		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		$EM_\alpha$	$EM_{He}$	$EM_\beta - M_\alpha$	$EM_\gamma - M_\alpha$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1.63289	1.64835	45.57	46.17	45.89	46.50	1.09	1.42	1.78	2.34	+ 0.60	+ 0.61	+ 0.33	+ 0.56
1.61813	1.63231	50.17	51.21	50.51	51.65	1.16	1.54	1.89	2.50	+ 1.04	+ 1.14	+ 0.38	+ 0.61
1.58780	1.60153	47.76	48.65	48.09	49.08	1.14	1.49	1.84	2.44	+ 0.89	+ 0.99	+ 0.35	+ 0.60
1.61195	1.62587	54.77	55.71	55.13	56.18	1.23	1.64	2.01	2.68	+ 0.94	+ 1.05	+ 0.41	+ 0.67
1.65323	—	49.67	50.71	50.04	51.21	1.25	1.79	—	—	+ 1.04	+ 1.17	+ 0.54	—
1.64008	1.65835	54.27	55.61	54.66	56.15	1.32	1.93	2.15	3.22	+ 1.34	+ 1.49	+ 0.61	+ 1.07
1.62859	1.64631	58.87	59.98	59.28	60.54	1.39	2.03	2.26	3.42	+ 1.11	+ 1.26	+ 0.64	+ 1.16
1.64809	—	73.58	76.37	74.15	77.19	1.91	2.85	—	—	+ 2.79	+ 3.04	+ 0.94	—
1.62398	—	58.87	60.03	59.28	60.60	1.39	1.98	—	—	+ 1.16	+ 1.32	+ 0.59	—
1.66762	1.69337	45.58	47.05	45.90	47.54	1.10	1.91	1.80	3.38	+ 1.47	+ 1.64	+ 0.81	+ 1.58
1.56305	—	39.34	41.11	39.61	41.53	0.89	1.48	—	—	+ 1.77	+ 1.91	+ 0.59	—
1.61298	—	50.18	52.40	50.52	52.97	1.17	2.10	—	—	+ 2.22	+ 2.45	+ 0.94	—
1.58527	—	52.36	54.76	52.72	55.34	1.22	2.14	—	—	+ 2.40	+ 2.62	+ 0.92	—
1.60734	—	54.77	57.00	55.14	57.59	1.24	2.26	—	—	+ 2.23	+ 2.45	+ 1.02	—
1.62634	—	61.78	64.57	62.18	65.21	1.34	2.41	—	—	+ 2.77	+ 3.03	+ 1.07	—
—	—	60.79	65.99	61.24	66.96	—	—	—	—	+ 5.20	+ 5.72	—	—

Die  $\alpha$ -Alkyl-styrole weisen dem Stammkörper gegenüber als Verbindungen mit einmal gestörter Konjugation in den optischen Werten beträchtliche Depressionen auf, während die Daten des gekreuzt konjugierten  $\alpha$ -Phenyl-styrols nur wenig von denen des unsubstituierten Styrols abweichen.

Tabelle III: Thiochromanone.

Nr.	Substanz	$t^0$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_{20}^0$
1	Thiochromanon . . . . .	13.7	+0.90	+1.00	+74 %	+88 %	1.0
2	Chromanon <sup>8)</sup> . . . . .	99.8	+1.20	+1.29	+66 %	—	1.0
3	6-Methyl-thiochromanon . . . . .	99.5	+1.25	+1.38	+80 %	—	1.1
4	6-Methyl-chromanon . . . . .	57.2	+1.17	+1.27	+71 %	+86 %	1.1
5	<i>o</i> -Aceto- <i>p</i> -thiokresol-methyl- äther . . . . .	99.9	+1.33	+1.45	+75 %	—	1.2
6	6.8-Dimethyl-thiochromanon . . . . .	100.0	+1.16	+1.28	+82 %	—	1.0
7	Tetrahydrobenzo-thiochromanon . . . . .	100.5	+1.27	+1.39	+80 %	—	1.1
8	5.6-Benzo-thiochromanon . . . . .	98.9	+2.43	+2.67	—	—	2.4

Thiochromanone haben in der Refraktion gleiche Werte mit den Chromanonen (Tab. III, 1 u. 2, 3 u. 4), während die Dispersionswerte gegenüber den entsprechenden Chromanonen etwas erhöht sind. Die optischen Werte des im Vergleich zum 6-Methyl-thiochromanon (Tab. III, 3) untersuchten *o*-Aceto-*p*-thiokresol-methyläthers (Tab. III, 5) entsprechen

<sup>8)</sup> Krollpfeiffer und Schultze, B. 57, 206 [1924].

in der Refraktion denen des bicyclischen Derivates, während sie in der Dispersion etwas niedriger sind. Der Einfluß in den Benzolkern eintretender Methylgruppen macht sich auch bei den Thiochromanonen in gleicher Weise wie bei den Thiochromanen und Thiochromenen spektrochemisch bemerkbar (Tab. III, 1, 3, 6). Der Einzelwert des Tetrahydrobenzo-thiochromanons (Tab. III 7) gestattet natürlich noch keinen sicheren Schluß auf die Konstitution, entspricht aber ungefähr der zu erwartenden Höhe. Die wesentlich höheren Werte für das 5.6-Benzo-thiochromanon (Tab. III, 8) stehen mit der spektrochemischen Eigenart eines derartig gebauten Naphthalin-Derivates in bester Übereinstimmung.

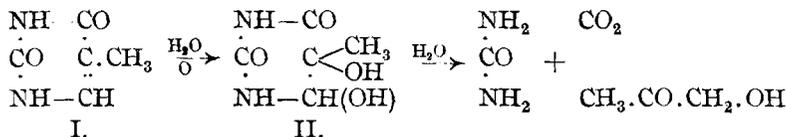
Marburg, Chemisches Institut.

### 306. Oskar Baudisch und David Davidson: Über den Mechanismus der Oxydation von Thymin; 4.5-Dioxy-hydrothymin (Thymin-glykol).

[Aus d. Rockefeller-Institut für medizin. Forschung.]  
(Eingegangen am 3. Juli 1925.)

In diesen „Berichten“ wurde früher von Baudisch und Johnson<sup>1)</sup> mitgeteilt, daß die natürlich vorkommenden Pyrimidine, Thymin und Cytosin durch das System Ferrosulfat + Natriumbicarbonat + Luft (Oxydationsmethode von Baudisch) unter Bildung von Harnstoff und unbekanntem aliphatischen Verbindungen gespalten werden. Nur beim Thymin wurden nähere Angaben über die neben Harnstoff gebildeten Spaltungsprodukte gemacht, weil die hier entstandenen Reaktionsstoffe — Acetol und Brenztraubensäure — durch Farbenreaktionen leicht nachweisbar waren.

Vom Standpunkte des Nucleinsäure-, insbesondere des Pyrimidin-Stoffwechsels war es von größter Bedeutung, in den Mechanismus dieser oxydativen Spaltung näher einzudringen. Aus diesem Grunde befaßten sich Baudisch und Baß<sup>2)</sup> mit der oxydativen Spaltung der Pyrimidine und wandten verschiedene Oxydationsmittel (Hydroperoxyd, Natrium-pentacyano-ferroat) mit ähnlichem Erfolge an. Bei der Verwendung von Jod in Natriumbicarbonat-Lösung zerfiel Thymin (I) außer in den immer auftretenden Harnstoff nur in Acetol, ohne die geringste Bildung von Brenztraubensäure. Baudisch und Baß stellten auf Grund der bisher gewonnenen experimentellen Ergebnisse ein Mechanismus-Schema der Spaltung auf, welches jedoch zunächst nur die Bildung von Harnstoff und Acetol ins Auge faßte.



Um diese Hypothese der primären Bildung von 4.5-Dioxy-hydrothymin (II) zu prüfen, war es nötig, diese bisher unbekannt gebliebene Verbindung

<sup>1)</sup> O. Baudisch und T. B. Johnson, B. 55, 18 [1921].

<sup>2)</sup> O. Baudisch und L. W. Baß, Am. Soc. 46, 184 [1924].