

**485. F. Arndt: Über den Abbau der 2.2-Dichlor-thiochromonole.**

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

(Eingegangen am 13. November 1925.)

In den Mitteilungen von F. Krollpfeiffer und mir im September-Heft dieser „Berichte“ stehen die beiderseitigen Angaben in Einklang mit Ausnahme derjenigen über die 2-Mercapto-5-methyl-benzoessäure, welche Konstitution in meiner Mitteilung einem farblosen Spaltungsprodukt des 2.2-Dichlor-6-methyl-thiochromonols zugeschrieben wurde. Ein damals von mir erstrebter privater Meinungs-austausch kam erst Anfang November zustande, da mein Brief im Marburger Institut liegen blieb. Nunmehr erfuhr ich von Hrn. Krollpfeiffer, daß er die Konstitution seiner Säure durch Synthese sichergestellt und dies an die „Berichte“ mitgeteilt habe (vergl. voranstehende Mitteilung). Inzwischen war hier auch festgestellt worden, daß die farblosen Spaltungsprodukte der 2.2-Dichlor-thiochromonole nicht mit den entsprechenden Thiosalicylsäuren identisch sind. Der Irrtum beruhte auf einem erheblichen Plusfehler bei der Schwefel-Bestimmung des damaligen Mitarbeiters (Pusch); der Schwefel-Gehalt der 6-Methylverbindung wurde jetzt zu 15,5% gefunden, der Kohlenstoff-Gehalt dagegen annähernd übereinstimmend mit dem früher angegebenen. Ich bin vorläufig zu der Ansicht gelangt, daß diese Spaltungsprodukte 2.3-Dioxythiochromone sind, was ihre Säure-Eigenschaften und ihre Bildung, neben dem Thionaphthenchinon, aus Dichlor-thiochromonol und Wasser gut erklären würde. Vor näherer Mitteilung soll jedoch versucht werden, diese Ansicht noch besser zu stützen und einige bei der Darstellung des Dichlor-thiochromonols gemachte Beobachtungen auszuwerten.

**Zusatz vom 18. 11. 25:** Nach heute erfolgter Kenntnisnahme von dem Inhalt der voranstehenden Krollpfeifferschen Abhandlung ist Folgendes hinzuzufügen: Die Darstellung des „P 224“ erfolgte hier jetzt so, daß das Dichlor-thiochromonol ca. 10 Min. mit wenig Wasser gekocht und das nach Abkühlen isolierte und getrocknete Stoffgemisch aus Benzol krystallisiert wird, wobei das Thionaphthenchinon in Lösung bleibt. Das Auftreten verschiedener Krystallformen wurde auch hier in manchen Fällen beobachtet. — Daß 3-Brom-chromanon durch längeres Kochen mit tertiären Basen in Chromon übergeht, wurde auch hier alsbald nach Auffindung der Stellen der v.-Auwersschen Arbeit festgestellt. In bezug auf Leichtigkeit dieser Bromwasserstoff-Abspaltung besteht aber zwischen der Chromanon- und Thiochromanon-Reihe ein erheblicher Unterschied: Während in letzterer wenige Minuten genügen, ist von dem Brom-chromanon noch nach einem Vielfachen dieser Zeit ein großer Teil unverändert. Ich bin daher, im Gegensatz zu Krollpfeiffer, nach wie vor der Ansicht, daß auch bei diesen Stoffen, wie bei manchen anderen, die dem Schwefel benachbarte Methylengruppe reaktionsfähiger ist als die dem Sauerstoff benachbarte.

---