

von der Apparatur getrennt. Farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht und mit Wasser unter Zischen Salzsäure entwickelt. Bei Aufbewahren in zugeschmolzenem Gefäß tritt nach einigen Tagen Zersetzung zu gelatinösen Massen ein. Bei Erwärmen auf ca. 120°, oder auch bei Berührung mit konz. Salpetersäure, erfolgt Explosion unter Bildung sehr voluminöser, schwammig-kohleartiger Massen.

0.1377 g Sbst.: 0.1318 g AgCl. — 0.1591 g Sbst.: 0.2237 g BaSO₄. — 0.7954 g Sbst. (mit Wasser hydrolysiert, mit konz. Salpetersäure stark eingeeengt, mit NH₃ und Magnesium-Lösung gefällt): 0.5707 g Mg₂P₂O₇.

C₂H₄O₂ClSP. Ber. Cl 22.7, S 20.5, P 19.8. Gef. Cl 23.7, S 20.3, P 20.0.

366. F. Arndt und Nadji Bekir: Über 1-Thio-γ-pyron und Derivate.

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

(Eingegangen am 14. August 1930.)

Von Apitzsch¹⁾ wurden 2.6-Dithiole des 1-Thio-pyrons, z. B. III, durch Kondensation von substituierten Acetonen mit Schwefelkohlenstoff und Alkali gewonnen. Als funktionell einfacheres Thio-pyron-Derivat wurde von Arndt und Mitarbeitern²⁾ das 2.6-Diphenyl-1-thiopyron durch Dehydrierung von 2.6-Diphenyl-penthianon dargestellt, welches seinerseits aus Dibenzal-aceton und Schwefelwasserstoff erhalten wurde. Dies Diphenyl-thiopyron gab Aufschlüsse über die Funktion des Ring-Schwefels, und damit auch des Ring-Sauerstoffs in den Pyronen und Pyron-Salzen³⁾. In der Zwischenzeit ist das einfache Penthianon (II) von Bennet⁴⁾ beschrieben worden, der es durch innere Claisen-Kondensation von Thio-dihydracrylsäure-ester und nachfolgende „Keton-Spaltung“ erhielt. Aus diesem Penthianon läßt sich durch Dehydrierung mit Phosphorpentachlorid unter bestimmten Bedingungen in leidlicher Ausbeute das einfache 1-Thio-pyron (I) darstellen.

Das Thio-pyron gleicht dem γ-Pyron weitgehend, schmilzt aber viel höher, kristallisiert besser und ist in organischen Mitteln etwas weniger löslich. In Wasser löst es sich spielend, im Gegensatz zu dem darin wenig löslichen Penthianon, was wieder für die betain-artige Natur des (nicht acidifizierend substituierten) Pyron-Systems spricht. Das Hydrochlorid ist beständig, die basische Funktion also ausgesprochen. Ein schwerlösliches Salz entsteht mit Ferrocyanwasserstoffsäure; hierin gleicht das Thio-pyron nicht dem Pyron, sondern dem Pyridin.

Während Penthianon sehr leicht zum Sulfon oxydiert wird, setzt Thio-pyron einer Oxydation am Schwefel großen Widerstand entgegen; durch anhaltende Einwirkung von Perhydrol tritt Spaltung unter Bildung von

¹⁾ H. Apitzsch, B. 41, 4028 [1908].

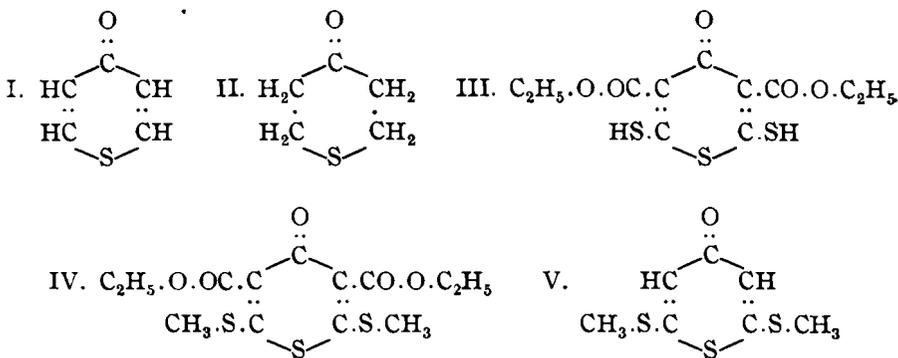
²⁾ Arndt, Nachtwey, Pusch, B. 58, 1633 [1925]. Dehydrierung von Flavanon z. 1. Flavon: A. Löwenbein, B. 57, 1515 [1924].

³⁾ a. a. O., S. 1636 und Fußnote 10. Weiteres im vorliegenden Text.

⁴⁾ G. M. Bennet u. Scora, Journ. chem. Soc. London 1927, 194. Wenn Bennet nach Erwähnung der Apitzschschen Arbeiten fortfährt: „Simple substituted derivatives of penthianon have not hitherto been prepared by smooth ring-closure from open-chain compounds“, so hat er die in Fußnote 2 angezogene Arbeit wohl übersehen.

Schwefelsäure ein. Das Thiopyron-sulfon wird erhalten durch Dehydrierung von Penthianon-sulfon; es ist hellgelb und löst sich in konz. Schwefelsäure gelb. Die Farben sind hier also nur schwach (vergl. Phoron); bei den in der 2.6-Diphenyl-Reihe beschriebenen intensiven Farben wirken demnach die Phenyle erheblich mit (vergl. Chalkone, Dibenzal-aceton). Das Wesentliche in beiden Fällen ist aber, daß der Sulfon-Schwefel nur zwei Bindungsstellen für den Ring zur Verfügung hat und daher die Ring-Doppelbindungen und das Carbonyl ein echtes Diolefin-keton bilden, während in den nicht oxydierten Thio-pyronen die weiteren Bindungsstellen des Schwefels sich mit den Bindungslücken des Ringes und des Carbonyls ausgleichen und dadurch die Angreifbarkeit der Doppelbindungen, des Carbonyls und des Schwefels herabsetzen. In den Penthianonen anderseits sind Carbonyl und Schwefel wieder reaktionsfähig, weil die Ring-Doppelbindungen für den gegenseitigen Ausgleich fehlen.

Die Konstitution der von Apitzsch beschriebenen Stoffe ergab sich aus der Bruttoformel und dem Nachweis der Seitenketten, woraus dann für den Rest der Molekel ein Thio-pyron-Ring übrig blieb. Es schien uns wünschenswert, auch in diesen Stoffen das Thio-pyron-System direkt durch seine charakteristischen Eigenschaften nachzuweisen. Schon Apitzsch hat aus III den Disulfmethyl-ester IV gewonnen. Dieser löst sich in starker Salzsäure, hat also bereits basische Eigenschaften. Durch Kochen mit konz. Salzsäure konnten wir die Carboxäthyle schrittweise verseifen und die Dicarbonsäure entcarboxylieren zu dem Disulfmethyl-thiopyron (V). Dieses zeigt schon erhebliche Annäherung an das charakteristischste der γ -Pyrone, nämlich 2.6-Dimethyl-pyron. Zwar ist es in Wasser viel weniger löslich, was aus der Einschiebung der beiden hydrophoben sulfidischen Schwefelatome in die Seitenketten erklärlich ist. Trotz dieser geringen Wasserlöslichkeit löst es sich leicht schon in 2-n. Säure, ist also ausgesprochen basisch, und sein 4-Thio-Derivat zeigt den Typus des 4-Thio-dimethylpyrons.



Durch Oxydation lassen sich 4 Sauerstoffatome leicht, weitere aber nicht einführen. Da die seitenständigen Schwefelatome zweifellos zum Sulfon oxydierbar sind, so folgt, daß der Ring-Schwefel auch hier nicht oxydiert wird; dies zeigt besonders deutlich den Unterschied zwischen aliphatisch und „aromatisch“ gebundenem Schwefel.

Beschreibung der Versuche.

Thio-dihydracrylsäure-diäthylester: Aus β-Chlor-propionsäure-ester und Natriumsulfid. Sdp.₁₅ 168°.

3-Carboxäthyl-penthianon: Aus dem Vorigen nach Bennet mit Natriumamid in 40-proz. Ausbeute erhalten. Keto-Form Schmp. 59°.

Penthianon: Aus dem Vorigen (10 g) nach Bennet durch 4-stdg. Kochen mit 2-n. Schwefelsäure. Ausbeute 5.4 g. Schmp. 66°.

1-Thio-γ-pyron (I): 2 g Penthianon wurden in 8 ccm trockenem Benzol gelöst, unter anfänglicher Kühlung 11 g Phosphorpentachlorid zugesetzt, nach 15 Min. auf dem Wasserbade unter Rückfluß 30—40 Min. erwärmt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Die ausgeschiedene Additions-Verbindung wurde durch kurzes, scharfes Absaugen isoliert und sofort in 50 g Eis eingetragen. Die Lösung wurde mit überschüssigem gefällten Calciumcarbonat behandelt (Grünfärbung), filtriert, mit Kochsalz gesättigt und 5-mal mit je 40 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Lösung wurde nach Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum eingedunstet. Rückstand 0.4—0.7 g kristallisiertes Thio-pyron. Aus Tetrachlorkohlenstoff lange, farblose Krystallbalken, Schmp. 110°, fast geruchlos, spielend löslich in Wasser, Alkohol, Äther, wenig in Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst farblos. Thio-pyron wurde nach 10 Min. langem Kochen mit Eisessig-Perhydrol unverändert zurückgewonnen. Nach $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen war keine organische Substanz mehr zu isolieren und Schwefelsäure nachzuweisen.

0.1258 g Sbst.: 0.2462 g CO₂, 0.0380 g H₂O, 0.2605 g BaSO₄.

C₅H₄O₃S. Ber. C 53.5, H 3.6, S 28.6. Gef. C 53.4, H 3.4, S 28.4.

Hydrochlorid: Aus der Benzol-Lösung von Thio-pyron mit Chlorwasserstoff-Gas gefällt. Schmp. unscharf gegen 135°.

Additions-Verbindung mit Mercurichlorid: Bei Vermischen der wäßrigen Lösungen der Komponenten in farblosen, weichen Nadeln ausgeschieden, Schmp. 189°.

Ferrocyanid: Aus der Lösung von Thio-pyron in verd. Schwefelsäure mit Kaliumferrocyanid-Lösung in hellgrünen Krystallen ausgeschieden.

Penthianon-sulfon: 5 g Penthianon wurden in 20 ccm Eisessig mit 5 ccm Perhydrol einige Min. unter Einengung gekocht; nach Stehen in der Kälte und Ankratzen krystallisierten 5 g einer Additions-Verbindung des Sulfons mit Wasserstoffsperoxyd. Diese wurde mit reichlich Wasser 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann im Vakuum zur Trockne gedampft. Der Rückstand gab aus Eisessig 2 g Sulfon vom Schmp. 171—172°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther und Benzol. In konz. Schwefelsäure fast unlöslich.

0.1234 g Sbst.: 0.1844 g CO₂, 0.0591 g H₂O, 0.1919 g BaSO₄.

C₅H₄O₃S. Ber. C 40.5, H 5.4, S 21.6. Gef. C 40.7, H 5.4, S 21.4.

3.5-Dibrom-penthianon-sulfon: 1.5 g Penthianon-sulfon wurden durch Lösen in der nötigen Menge siedenden Eisessigs und Abkühlen suspendiert, 3.3 g Brom zugegeben und im Wasserbade erwärmt. Das unter Bromwasserstoff-Entwicklung erstarrte Gemisch wurde mit etwas mehr Eisessig $\frac{1}{4}$ Stde. erhitzt, abgekühlt und abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Ausbeute 2.5 g. Aus Eisessig kleine farblose Krystalle, Schmp. 220° (unt. Zers.).

0.1341 g Sbst.: 0.1652 g AgBr, 0.1060 g BaSO₄.

C₅H₄O₃Br₂S. Ber. Br 52.2, S 10.5. Gef. Br 52.4, S 10.8.

Thiopyron-sulfon: 0.4 g Dibrom-pentthianon-sulfon wurden mit 6 ccm Pyridin kurz aufgeköcht, sofort abgekühlt und im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Der bräunliche Rückstand wurde 3-mal mit Äther ausgezogen; der Äther-Rückstand gab aus Butanol halogen-freie, hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 174°. Leicht löslich in Alkohol. Konz. Schwefelsäure löst hellgelb. Verd. Lauge spaltet sofort unter Violettfärbung.

1-Thiopyron-2.6-dithiol-2.5-dicarbonssäure-ester (III): Darstellung nach Apitzsch⁵⁾, aber unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und Turbinieren; Temperatur nicht über 0°, nach Eintragen des Kaliumhydroxyds noch 4—5 Stdn. bei 0—5° Weiter-Turbinieren. Ausbeute aus 50 g Aceton-dicarbonssäure-ester 27 g. Schmp. auch bei gewöhnlichem Erhitzen scharf 131—132°.

Dimethyläther IV: Aus dem Vorigen in verd. Lauge mit Dimethylsulfat. Aus Methanol mit Tierkohle farblose Nadeln, Schmp. 82—83° (Apitzsch: 82—83°). Löslich in 20-proz. Salzsäure, bei Wasser-Zusatz z. T. hydrolytisch abgeschieden.

2.6-Disulfmethyl-1-thiopyron-3.5-dicarbonssäure: Eine Lösung von 4.2 g des Esters IV in 100 ccm konz. Salzsäure wurde unter Rückfluß gekocht. Nach 1/2 Stde. schieden sich voluminöse Krystalle des Halb-esters (aus Eisessig Schmp. 176°) aus, worauf weitere 50 ccm konz. Salzsäure zugefügt und 3 Stdn. gekocht wurde. Nach Abkühlen wurde die Krystall-Ausscheidung getrocknet (3.1 g) und in siedendem Pyridin gelöst; nach Abkühlen krystallisierten 3.9 g des Pyridin-Salzes der Dicarbonssäure, das nach Kochen mit 20-proz. Salzsäure die reine Dicarbonssäure gab, 2.8—3.0 g. Aus sehr viel Eisessig krystallisierbar, Schmp. 243—245° (unt. Zers.). (Apitzsch erhielt die Säure, indem zuerst verseift und dann methyliert wurde; er gibt Schmp. 230° an.) Schwerlöslich in den üblichen Mitteln.

0.1093 g Stbst.: 0.1470 g CO₂, 0.0261 g H₂O. — 0.1107 g Stbst.: 0.2656 g BaSO₄.

C₉H₆O₅S₃. Ber. C 36.9, H 2.8, S 32.9. Gef. C 36.7, H 2.7, S 32.9.

2.6-Disulfmethyl-1-thiopyron (V): 5 g der Dicarbonssäure wurden im Ölbade auf 245° bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt, die abgekühlte, erstarrte Schmelze mit Ammoniak-Lösung ausgezogen und darauf mit 3-n. Salzsäure gekocht, wobei der größte Teil der Substanz sich braunrot löste. Nach Kochen mit Tierkohle wurde die Lösung mit konz. Ammoniak eben alkalisch gemacht und die Ausscheidung mehrmals aus Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Krystallspieße, Schmp. 130—131°. Leicht löslich in den üblichen Mitteln, wenig in kaltem Wasser, leicht in 2-n. Salzsäure.

0.1149 g Stbst.: 0.1728 g CO₂, 0.0400 g H₂O, 0.3939 g BaSO₄.

C₇H₆O₅S. Ber. C 41.1, H 3.9, S 47.1. Gef. C 41.0, H 3.9, S 47.1.

Oxydation des Disulfmethyl-thiopyrons: 0.5 g Disulfmethyl-thiopyron wurden mit einigen ccm Eisessig und dem halben Raumteil Perhydrol einige Minuten gekocht und im Vakuum über Kaliumhydroxyd eingedunstet. Aus Wasser oder Eisessig mit Tierkohle farblose, derbe Kryställchen, 0.57 g, Schmp. 270°. Nach 1 1/2-stdg. Kochen des Ausgangsstoffes mit Eisessig-Perhydrol wurde das gleiche Disulfon neben etwas Schwefelsäure erhalten.

0.1206 g Stbst.: 0.1398 g CO₂, 0.0336 g H₂O, 0.3168 g BaSO₄.

C₇H₆O₅S₃. Ber. C 31.3, H 3.0, S 35.9. Gef. C 31.6, H 3.1, S 36.1.

2.6-Disulfmethyl-dithiopyron: 0.5 g Disulfmethyl-thiopyron in 20 ccm Benzol wurden mit 1 g Phosphorpentasulfid 1 Stde. gekocht, dann das Benzol im Vakuum verdampft und der Rückstand mit Ammonium-

⁵⁾ a. a. O., S. 4031.

sulfid behandelt. Die Ausscheidung wurde aus Alkohol mit Tierkohle kristallisiert: gelbbraune Nadeln, Schmp. 121°, in konz. Säuren mit gelber Farbe löslich.

0.1127 g Sbst.: 0.1568 g CO₂, 0.0385 g H₂O, 0.4795 g BaSO₄.
C₇H₈S₄. Ber. C 38.1, H 3.7, S 58.2. Gef. C 38.0, H 3.8, S 58.4.

Hrn. Dr. W. Partale danken wir für erfolgreiche Mitarbeit.

Von Hrn. C. Martius wurde aus β-Chlor-buttersäure-methylester sehr glatt der 2.6-Dimethyl-penthianon-3-carbonsäure-methylester als einheitliche Substanz vom Schmp. 86° erhalten. Durch Spaltung mit Wasser bei 175° entstand daraus 2.6-Dimethyl-penthianon vom Schmp. 38.5°, während durch Spaltung bei 210–220° ein flüssiges Stereoisomeres davon gebildet wurde. Beide gaben bei Dehydrierung mit Chlor oder Sulfurylchlorid das 3-Chlor-2.6-dimethyl-1-thiopyron, Schmp. 96°. Bei Dehydrierung mit Phosphorpentachlorid wurden aus der Additions-Verbindung, statt des erwarteten Thio-dimethylpyrons, nur dunkelblaue Lacke erhalten. Näheres in der Dissertation C. Martius.

Interessant ist der Geruch der Penthianone: Das einfache Penthianon zeigt den unangenehmen Geruch der Schwefel-Verbindungen, aber mit einem Stich ins Terpen-artige; das Dimethyl-penthianon riecht nach Menthol, aber noch etwas unangenehm; das 2.2.6.6-Tetramethyl-penthianon⁶⁾ besitzt reinen Campher-Geruch.

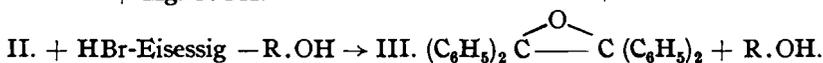
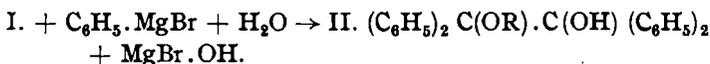
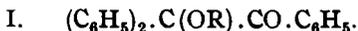
367. Ludwig Schuster: Über Halbäther des Benzpinakons.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. August 1930.)

Als Ausgangskörper dieser Verbindungen, die in einem anderen Zusammenhang kurz erwähnt wurden¹⁾, dienten die Monoalkyl- und Monoaryl-äther des 3-Phenyl-benzoins. Den Monomethyl- resp. -äthyl-äther hat schon Werner²⁾ aus Benzoyl-diphenyl-methylbromid und Natrium-methylat bzw. -äthylat erhalten. Den Monophenyläther habe ich durch Zusammenschmelzen des Bromids mit der äquivalenten Menge Phenol gewonnen. Die Schmelze des Bromids mit α- und β-Naphthol lieferte leider nur amorphe und ölige Produkte, ebenso Kochen des Bromids mit einer alkoholischen Lösung von α- bzw. β-Naphthol-natrium.

Durch Umsetzung dieser Phenyl-benzoin-monoalkyl- bzw. -aryl-äther (I) mit Phenyl-magnesiumbromid erhält man die Halbäther des Benzpinakons (II) in sehr guter Ausbeute als farblose, schön krystallisierende Körper. Erwärmt man die Monoalkyläther nur kurze Zeit mit Bromwasserstoff-Eisessig, so lagern sie sich fast augenblicklich und quantitativ unter Abspaltung von Alkohol in β-Benzpinakolin (III) um.



⁶⁾ Aus Phoron und Schwefelwasserstoff, siehe Dissertation R. Schwarz, Breslau 1927.

¹⁾ Löwenbein u. Schuster, A. 481, 110 [1930].

²⁾ B. 39, 1286 [1906].