

Carbinol	Schmp. korrr. °	$n_D^{20}$	Analysen	
Di-octadecyl-dodecyl-	44.3—45.3	1.4436	C <sub>49</sub> H <sub>100</sub> O (705.3)	Ber. C 83.44 H 14.29 Gef. C 83.42 H 14.65
Di-octadecyl-tridecyl-	47.7—49	1.4438	C <sub>50</sub> H <sub>102</sub> O (719.3)	Ber. C 83.48 H 14.29 Gef. C 83.15 H 14.03
Di-octadecyl-tetradecyl-	50.5—52.4	1.4441	C <sub>51</sub> H <sub>104</sub> O (733.3)	Ber. C 83.53 H 14.29 Gef. C 83.40 H 14.75
Di-octadecyl-pentadecyl-	52.9—54.2	1.4442	C <sub>52</sub> H <sub>106</sub> O (747.4)	Ber. C 83.57 H 14.29 Gef. C 83.62 H 14.75
Di-octadecyl-hexadecyl-	56.5—57.8	1.4444	C <sub>53</sub> H <sub>108</sub> O (761.4)	Ber. C 83.61 H 14.29 Gef. C 83.23 H 14.40
Di-octadecyl-heptadecyl-	61.6—62.6	1.4446	C <sub>54</sub> H <sub>110</sub> O (775.4)	Ber. C 83.63 H 14.29 Gef. C 83.14 H 14.35
Tri-octadecyl-	64—64.8	1.4446	Lit. <sup>6)</sup> : unverändert	
Di-octadecyl-nonadecyl-	62—63.5	1.4446	C <sub>56</sub> H <sub>114</sub> O (803.5)	Ber. C 83.71 H 14.30 Gef. C 83.32 H 14.34
Di-octadecyl-eikosyl-	60.8—62.2	1.4446	C <sub>57</sub> H <sub>116</sub> O (817.5)	Ber. C 83.74 H 14.30 Gef. C 84.43 H 14.30
Di-octadecyl-heneikosyl-	59.4—61	1.4447	C <sub>58</sub> H <sub>118</sub> O (831.5)	Ber. C 83.77 H 14.30 Gef. C 83.76 H 14.51

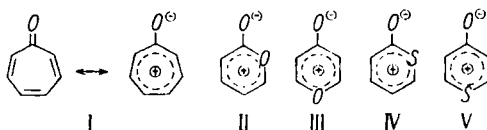
### ROLAND MAYER

## PSEUDO-TROPONE VOM TYP DER $\alpha$ - UND $\gamma$ -PYRONE, THIA- UND THIA-THIO-PYRONE UND ENTSPRECHENDER BENZODERIVATE. 2.3;6.7-DIBENZO-TROPOTHION-(1)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig  
(Eingegangen am 18. Juni 1957)

Nicht nur  $\gamma$ -Pyrone, sondern auch  $\alpha$ -Pyrone und Thia-pyrone sind Pseudo-Tropone. Die beständigen tieffarbenen Thia-thio-pyrone verhalten sich pseudoaromatisch. Im Gegensatz zum Thia-thio-xanthon zeigt Dibenzo-tropothion ungesättigtes Verhalten.

Seit der Synthese des Tropons (I), des Bindegliedes zwischen Tropiliden und Tropolon, haben sich zahlreiche Arbeitskreise mit dessen chemischen und physikalischen Eigenschaften befaßt<sup>1)</sup>. Es besitzt überwiegend pseudoaromatischen Charakter.



<sup>1)</sup> Vgl. Zusammenfass.: F. SANTAVY, Chem. Techn. 8, 316, 445, 512 [1956], T. NOZOE, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] Bd. XIII, 232 [1956].

Ausgehend von der formalen Überlegung, daß sich bei Ersatz einer Äthen-Gruppierung ( $\text{>C=C<}$ ) z. B. durch Sauerstoff ( $-\ddot{\text{O}}-$ ) oder Schwefel ( $-\ddot{\text{S}}-$ ) nichts an der Anzahl der mesomeriefähigen Elektronen ändert, müßten quasi-Tropone in den Verbindungen II, III, IV und V vorliegen.

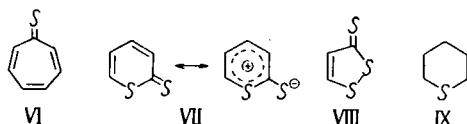
Nun hat bereits 1951 R. D. BROWN<sup>2)</sup> nach wellenmechanischen Berechnungen eine Übereinstimmung des Tropons (I) mit  $\gamma$ -Pyrone (III) postuliert. Zum gleichen Ergebnis gelangten H. J. DAUBEN jr. und H. J. RINGOLD<sup>3)</sup> beim Vergleich der chemischen Eigenschaften.

Nach unseren Überlegungen sollte aber nicht nur das  $\gamma$ -Pyrone (III), sondern auch das  $\alpha$ -Pyrone (II) dem Tropon (I) gleichen. II war bisher in der Literatur nur kurz erwähnt und aus der aus Äpfelsäure zugänglichen Pyrone-(2)-carbonsäure-(5)<sup>4)</sup> durch Decarboxylierung zu erhalten<sup>5)</sup>. Es ließ sich mit Brom unter Abspaltung von Bromwasserstoff in ein kristallines Dibrom- $\alpha$ -pyrone überführen, kuppelte wie Tropon mit Benzoldiazoniumchlorid und gab mit Säuren gut kristallisierende Salze. Der relativ hohe Siedepunkt, die gute Wasserlöslichkeit und die hohe Exaltation<sup>6)</sup> standen im Einklang mit dem pseudo-aromatischen Verhalten und rechtfertigten seine Zuordnung zu den „Pseudo-Troponen“.

Thia- $\alpha$ -pyrone (IV) und Thia- $\gamma$ -pyrone (V), die beide noch unbekannt waren und deren Synthese im folgenden beschrieben sei, wichen in den physikalischen Konstanten und in der Löslichkeit zwar vom Tropon (I) ab, waren aber unter Substitution z. B. bromierbar. Allerdings war der aromatische Zustand bei Oxydationsreaktionen unter Sulfonbildung leicht aufzuheben. Über spezielle Reaktionen der Pyrone und der Thia-pyrone berichten wir später.

#### THIA-THIO- $\alpha$ -PYRONE

Bei Austausch des Carbonylsauerstoffs im Tropon (I) durch Schwefel gelangt man zum hypothetischen Trophothion (VI). Als Quasi-Trophothion wäre demnach neben der  $\gamma$ -Verbindung das bisher nicht beschriebene Thia-thio- $\alpha$ -pyrone (VII) aufzufassen, das aber nach obiger Überlegung eine Mittelstellung zwischen dem Trophothion (VI) und den von B. BÖTTCHER<sup>7)</sup> erschlossenen und vor allem von A. LÜTTRINGHAUS und Mitarbeiter bearbeiteten Trithionen (VIII) einnimmt.



Ebenso wie sich das Trithionensystem (VIII) durch „Schwefelung“ entsprechender Ausgangsverbindungen überraschend leicht bildet, sollte auch VII bei Wahl eines Ausgangsmaterials, das nicht zur Trithionbildung fähig ist, entstehen. Diese Überlegung erwies sich als richtig. So sublimierte das Thia-thio- $\alpha$ -pyrone (VII) bei thermi-

<sup>2)</sup> J. chem. Soc. [London] 1951, 2670; vgl. C. A. COULSON und H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 191, 39 [1947].

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 73, 876 [1951].

<sup>4)</sup> R. H. WILEY und N. R. SMITH, Org. Syntheses 31, 23 [1951]; vgl. H. v. PECHMANN, Liebigs Ann. Chem. 264, 272 [1891].

<sup>5)</sup> H. v. PECHMANN, Liebigs Ann. Chem. 264, 305 [1891].

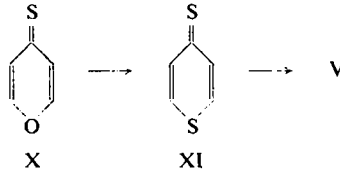
<sup>6)</sup> K. v. AUWERS, Liebigs Ann. Chem. 422, 150 [1921].

<sup>7)</sup> Vgl. B. BÖTTCHER und A. LÜTTRINGHAUS, Liebigs Ann. Chem. 557, 89 [1947].

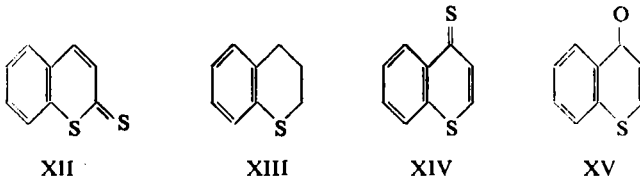
scher Einwirkung von Schwefel auf Thia-cyclohexan (IX) aus dem Reaktionskolben (Ausb. 20—28% d. Th.). Diese tiefweinrote kristalline und sublimierbare Verbindung ließ sich durch Verkochen in alkalischer Lösung in Thia- $\alpha$ -pyron (IV) umwandeln. Die Ausbeute von 5—8% d. Th. war allerdings überraschend gering und dürfte auf Spaltung des Ringsystems zurückzuführen sein.

#### THIA- UND THIA-THIO-VERBINDUNGEN DES $\gamma$ -PYRONS

Thia-pyrone sind alkalibeständiger als Pyrone und sollten sich aus den schwefel-freien Pyronen durch Umsetzung mit KSH-Lösung bilden. Nach F. ARNDT und E. ARON<sup>8)</sup> war diese Umwandlung bei Thio-pyronen erreichbar. Wir konnten analog  $\gamma$ -Pyrone (III) in absol. alkoholischer Lösung in Thia- $\gamma$ -pyron (V) überführen, doch war dieses Verfahren mit großen Substanzverlusten verbunden, so daß wir bei einem weiteren Syntheseversuch Thio- $\gamma$ -pyron (X) in bekannter Weise in Thia-thio- $\gamma$ -pyron (XI)<sup>8)</sup> überführten und dessen Carbthionyl-Gruppe, wie in der  $\alpha$ -Reihe beschrieben, in die Carbonylgruppe abwandelten.



Wie erwähnt, hatten wir Thia-thio- $\alpha$ -pyron (VII) durch thermische Umsetzung von Thia-cyclohexan (IX) mit Schwefel in guter Ausbeute erhalten. Es lag nahe, die Synthese der Benzoverbindung XII, die schon H. SIMONIS und A. ELIAS<sup>9)</sup> aus 1-Thia-cumarin und Diphosphorpentasulfid darstellten, ähnlich aus 2,3-Benzo-1-thia-cyclohexan-



hexen-(2) (XIII) und Schwefel zu versuchen. Dabei war eine tiefweinrote Verbindung zu isolieren, die sich jedoch nicht als XII, sondern als isomeres 2,3-Benzo-thia-thio- $\gamma$ -pyron (XIV) erwies. Den Nachweis für die 1,4-Stellung der Schwefelatome in XIV konnten wir durch dessen Abwandlung in das schon von F. ARNDT und Mitarbb.<sup>10)</sup> auf anderem Wege dargestellte Benzo-thia- $\gamma$ -pyron (XV) erbringen.

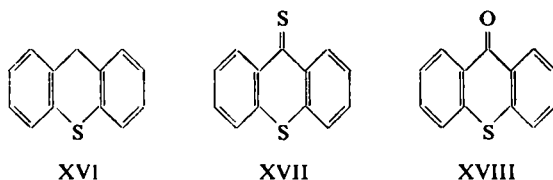
Ganz ähnlich gelang uns die Synthese des noch nicht beschriebenen Dibenzo-thia-thio- $\gamma$ -pyrons (XVII) durch Einwirkung von Schwefel auf 2,3;5,6-Dibenzo-1-thia-cyclohexadien-(2,5) (XVI). Höhermolekulare farbige Produkte ließen sich durch Sublimation abtrennen.

<sup>8)</sup> Istanbul Üniv. Fen Fak. Mecmuası [Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul], Ser. A 13, 57 [1948].

<sup>9)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 765 [1916].

<sup>10)</sup> F. ARNDT und Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1620 [1925].

Für eine weitere Synthese von XVII wählten wir das über Phenyl-thio-salicylsäure bequem zugängliche<sup>11)</sup> Thia-xanthon (XVIII), dessen Carbonylsauerstoff nach der bisherigen Erfahrung mit ähnlichen Verbindungen mit Diphosphorpentasulfid glatt durch Schwefel austauschbar sein sollte. Eine innige Mischung von Thia-xanthon (XVIII) und Diphosphorpen-

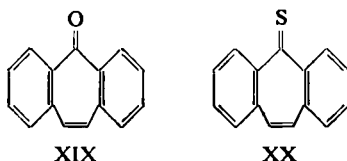


sulfid veränderte sich aber bei der für alle bisherigen Umsetzungen ausreichenden Temperatur von 120° nicht merklich. Das Gemisch blieb pulverförmig. Erst oberhalb von 150° trat die Reaktion ein, doch waren nach der Sublimation in keinem Falle mehr als 5% d. Th. an Thia-thio-xanthon (XVII) zu erhalten. Die relativ hohen Reaktionstemperaturen und die überraschend niedrige Ausbeute an XVII dürften teilweise in der großen Stabilität von XVIII zu suchen sein, dessen Sauerstoff wegen des aromatischen Charakters des Gesamtmoleküls keine Carbonylfunktion erfüllen kann. Andererseits vermag man die Carbonylgruppe mit Zinkamalgame und rauchender Salzsäure glatt zu reduzieren (Ausb. etwa 60% d. Th.).

Bei dem Versuch, XVII direkt aus Diphenylmethan und Schwefel zu erhalten, isolierten wir in etwa 25-proz. Ausbeute das schon mehrfach auf anderem Wege dargestellte tiefblaue Thio-benzophenon<sup>12)</sup>.

Auch diese so erhaltenen farbigen Benzo-Derivate wurden hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens mit entsprechenden Troponen verglichen:

Das unsubstituierte 2.3-Benzotropion ist u. W. bisher unbekannt. 2.3;6.7-Dibenzo-cyclohepta-trien-(2.4.6)-on-(I) (XIX) („2.3;6.7-Dibenzo-tropon-(I)“) wurde gleichzeitig von W. TREIBS und H.-J. KLINKHAMMER<sup>13)</sup>, A. C. COPE und S. W. FENTON<sup>14)</sup> und von E. D. BERGMANN, A. PULLMAN und Mitarbb.<sup>15)</sup> synthetisiert und beschrieben. Diese farblose kristalline Verbindung zeigte in spektraler Hinsicht keinerlei Tropon-Charakter. Ein chemischer Vergleich scheint schwierig: Wohl ist die Doppelbindung im Siebenring von XIX nachweisbar, aber entgegen den Literaturangaben<sup>15)</sup> erhielten wir kein Dinitro-phenylhydrazon<sup>16)</sup>. Tage-



langes Kochen von XIX mit Hydroxylamin unter den Bedingungen einer Oximtitration ergab nur einen minimalen Verbrauch. Auch ein Semicarbazon war nicht zu erhalten. Ob hier tat-

<sup>11)</sup> C. GRAEBE und O. SCHULTESS, Liebigs Ann. Chem. **263**, 8 [1891].

<sup>12)</sup> H. STAUDINGER und H. FREUDENBERGER, Org. Syntheses Coll. Vol. II, 573 [1943].

<sup>13)</sup> Chem. Ber. **84**, 671 [1951].

<sup>14)</sup> J. Amer. chem. Soc. **73**, 1673 [1951].

<sup>15)</sup> E. D. BERGMANN, E. FISCHER, D. GINSBURG, Y. HIRSHBERG, D. LAVIE, M. MAYOT, A. PULLMAN und B. PULLMAN, Bull. Soc. chim. France **1951**, 684.

<sup>16)</sup> E. D. BERGMANN und Mitarbb.<sup>15)</sup>, S. 690, geben für das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon einen Schmp. von 252–254° an.

sächlich ein pseudoaromatisches Verhalten vorliegt oder rein sterische Effekte eine Rolle spielen, sei dahingestellt.

Interessant war ein Vergleich der Eigenschaften des „Dibenztropons“ (XIX) mit dem „Dibenztroption“ (XX). XX war noch nicht dargestellt, ließ sich aber bequem aus XIX durch Einwirkung von Diphosphorpentasulfid erhalten. Es zeigte wie XIX kein pseudoaromatisches Verhalten. Das ging nicht nur aus der Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung, sondern aus der tiefblaugrünen Farbe hervor, die charakteristisch für Thione ist (Benzophenon: farblos; Thiobenzophenon: blau). Im Gegensatz dazu sind sowohl das blaßgelbe Thia-xanthon (XVIII) wie das von uns dargestellte braungelbe Thia-thio-xanthon (XVII) wahre Pseudoaromaten und äußerst stabile Verbindungen.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. TREIBS, Leipzig, sei für zahlreiche Anregungen, kritische Diskussionen und Bereitstellung von Forschungsmitteln, FrI. I. IRSIG, Leipzig, für unermüdlige Mithilfe auch an dieser Stelle vielmals gedankt. Ein besonderer Dank gilt der Fa. E. MERCK AG., Darmstadt, für Überlassung von Reagenzien.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>17)</sup>

*α*-Pyron (II): Durch Decarboxylierung der wasserfreien Pyron-(2)-carbonsäure-(5)<sup>4)</sup> unter den von H. v. PECHMANN<sup>5)</sup> angegebenen Bedingungen. Ausb. bei molarem Ansatz: 24 % d. Th., Schmp. 8–9°<sup>18)</sup>. Das farblose, bei 102–103°/20 Torr unzerstört destillierbare hygroskopische *α*-Pyron wird nach einiger Zeit an der Luft blaß braungelb. Es riecht eigenartig unangenehm und schmeckt brennend. In kaltem Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Aus etwa 4 Wochen bei 20–24° aufbewahrter wäßriger Lösung ist es durch Ammoniumsulfat unverändert ab-scheidbar.  $d_4^{20}$  1.1972;  $n_D^{20}$  1.5298.

*Pikrat*: Durch Schütteln von II mit einer gesätt. Lösung von Pikrinsäure in Äthanol erhält man sofort gelbe Nadeln; Schmp. 106–107° (aus Äthanol).



*γ*-Pyron (III): Durch Decarboxylierung von 2000 g entwässerter *Chelidonsäure*<sup>19)</sup> unter Zusatz von Kupferpulver<sup>20)</sup>. Rohausbeute etwa 60 % d. Th. Bei der Vakuumdestillation wird es wasserfrei. Sdp.<sub>9</sub> 91–91.5°. An Luft zerfließliche farblose Kristalle vom Schmp. 32.5–32.6°. In Wasser, Äther, Äthanol, Chloroform und Benzol leicht löslich, schwerer in kaltem Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Aus wäßriger Lösung ist es mit Ammoniumsulfat aussalzbar.

Das *Pikrat* wird wie dasjenige von II in gelben Nadeln vom Schmp. 130.2–130.3° erhalten.



*Thia-thio-α-pyron* (VII): 40 g *Thia-cyclohexan* (IX)<sup>21)</sup> wurden in 10 Portionen in der Wärme mit *Schwefelpulver* gesättigt und in einem schräggestellten reagenzglasähnlichen Kolben mit freier Flamme so erhitzt, daß zunächst die Flamme etwa 4 cm oberhalb des Reaktionsgemisches das Glas erwärmte. Innerhalb von 6 Min. ließ man dann die Flamme – von oben

17) Schmelzpunkte korrigiert. 18) Nach H. v. PECHMANN: +5°.

19) E. R. RIEGEL und F. ZWILGMEYER, Org. Syntheses Coll. Vol. II, 126 [1943].

20) R. WILLSTÄTTER und R. PUMMERER, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 3745 [1904].

21) E. V. WHITEHEAD, R. A. DEAN und F. A. FIDLER, J. Amer. chem. Soc. 73, 3632 [1951].

beginnend — bis zum Kolbenboden vordringen. Dabei verdampfte jeweils nur ein geringer Teil des Thia-cyclohexans und des Schwefels. Die übergelassenen braunrotfarbenen unangenehm riechenden Dämpfe wurden in einer Kühlfalle niedergeschlagen, mit Äther extrahiert und der nach Abdestillieren des tieforange gefärbten Äthers kristallisierende Rückstand fraktioniert sublimiert (100°/4 Torr). VII ließ sich außerdem chromatographisch ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cyclohexan mit Äthanolzusatz) oder über das Addukt mit 85 Vol.-proz. Schwefelsäure reinigen. Gesamtausbeute 10–14 g (20–28 % d. Th.). Tiefweinrote Nadeln vom Schmp. 53–53.9° mit eigenartigem intensivem, schwach an Zwiebeln erinnerndem Geruch und bitterem Geschmack. In Wasser mit oranger Farbe, in organischen Lösungsmitteln mit intensiver gelb- bis rotoranger Farbe löslich. Das Spektrum ist charakterisiert durch 3 Maxima mit überraschend hoher Extinktion: 238 m $\mu$  ( $\log \epsilon$  3.93); 328 m $\mu$  ( $\log \epsilon$  3.90); 432 m $\mu$  ( $\log \epsilon$  3.57). VII gibt mit GROTE-Lösung<sup>22)</sup> sofort eine beständige tiefblaue Färbung; mit wäßriger  $\text{HgCl}_2$ -Lösung fällt augenblicklich ein gelbes Schwermetallsalz-Addukt. Die Thion-Gruppe reagiert unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin, doch sind keine definierten Kondensationsprodukte faßbar.

$\text{C}_5\text{H}_4\text{S}_2$  (128.2) Ber. C 46.85 H 3.15 S 50.02

Gef. C 46.52 H 2.91 S 49.82 Mol.-Gew. (in Benzol)  $124 \pm 5\%$

*Thia- $\alpha$ -pyron (IV)*: Die in der Wärme bereitete tief orangefarbene Lösung von 50 g VII in wenig Wasser wurde mit einem Überschuß von gesätt. wäßriger  $\text{HgCl}_2$ -Lösung gefällt. Nach Waschen des gelben Niederschlages mit Wasser und  $\frac{1}{2}$  stdg. Kochen mit  $n\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurde vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat mit Chloroform extrahiert. Aus dieser Lösung ließ sich IV durch eine fraktionierte Mikrovakuum-Destillation isolieren und reinigen. Sdp.<sub>3</sub> 105–106°, Schmp. 18–20°; Ausb. 3.5 g (8 % d. Th.). *Thia- $\alpha$ -pyron* riecht wie  $\alpha$ -Pyrone und ist in Wasser etwas weniger, in Pyridin besser löslich als dieses; im Gegensatz zu ihm löst es sich in Schwefelkohlenstoff.

*Pikrat*: Gelbe Nadeln (Äthanol) vom Schmp. 118–118.3°.

$\text{C}_5\text{H}_4\text{OS} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$  (341.3) Ber. N 12.31 Gef. N 11.97

*Thia- $\gamma$ -pyron (V)*: 12.8 g frisch dargestelltes und durch Sublimation gereinigtes *Thia-thio- $\gamma$ -pyron (XI)* wurden, wie von ARNDT und ARON<sup>8)</sup> ausführlich beim Dimethyl-thia-thio- $\gamma$ -pyrone angegeben, mit Natriumcarbonatlösung behandelt. Zur Aufarbeitung wurde das Filtrat mit Chloroform extrahiert, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand destilliert. Sdp.<sub>4</sub> 104–105°; Schmp. 45.5–46°. Schwerer in Wasser löslich als  $\gamma$ -Pyrone; gut löslich in Pyridin und Schwefelkohlenstoff.

*2.3-Benzo-thia-thio- $\gamma$ -pyron (XIV)*: 40 g *2.3-Benzo-1-thia-cyclohexen-(2) (XIII)* wurden zu je 4 g in einem Reagenzglas mit überschüss. *Schwefelpulver* so stark von oben beginnend erhitzt, daß ein gelbrotes Sublimat überging. Dieses wurde in Chloroform aufgenommen und nach Abdampfen des Lösungsmittels bei 135°/6 Torr sublimiert. Ausb. 7.5 g (16 % d. Th.), tiefweinrote Kristalle vom Schmp. 105.5–106°. Nahezu unlöslich in Wasser, in organischen Lösungsmitteln mit tieforanger Farbe löslich. Unangenehmer, in Verdünnung an Pilze erinnernder Geruch. Beim Schütteln der äther. Lösung von XIV mit Quecksilber(II)-chlorid fällt ein gelbes Addukt.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{S}_2$  (178.3) Ber. S 35.95 Gef. S 36.20

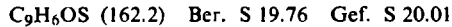
*2.3-Benzo-1-thia-pyrone-(4) (XV)*

a) 20 g XIV wurden in Anlehnung an eine Vorschrift von ARNDT und ARON<sup>8)</sup> in das Quecksilber(II)-chlorid-Addukt übergeführt und durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung zersetzt.

<sup>22)</sup> I.W. GROTE, J. biol. Chemistry 93, 25 [1931].

b) Durch  $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen von *XIV* in Äthanol. Kalilauge und Ausfällen des *Benzo-thia-pyrans* (*XV*) in schwach saurem Gebiet (Abzug).

Farblose, an der Luft blaßbraun werdende Nadeln vom Schmp. 78.9–79° (aus Petroläther), die schwer in Wasser, kaum in Petroläther und sehr leicht in Äthanol, Äther und Benzol löslich sind. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresziert intensiv bläulich.



*Thia-xanthon* (*XVIII*): Nach der ursprünglichen Vorschrift von GRAEBE und SCHULTESS<sup>11)</sup> aus molaren Mengen *Thiophenol* und *Anthranilsäure* unter Verwendung von Polyphosphorsäure statt Schwefelsäure zur Cyclisierung der Phenyl-thio-salicylsäure. Ausb. etwa 70% d. Th. Blaßgelbe, nahezu geruchlose Nadeln vom Schmp. 210.5–210.7°. *XVIII* ist aus sehr viel Wasser umkristallisierbar, wird aber besser durch Sublimation gereinigt. Gibt kein Oxim und kein Dinitrophenylhydrazon. Der Schwefel ist durch Erhitzen mit Kupferpulver bis 200° nicht abspaltbar.

2,3;5,6-Dibenzo-1-thia-cyclohexadien-(2,5) (*XVI*) („*Thiaxanthen*“): 21.2 g *XVIII* und amalgiertes Zink (aus 220 g Zinkfitter durch 30 Min. lange Behandlung mit 110 ccm 5-proz. HgCl<sub>2</sub>-Lösung) wurden in 450 ccm konz. Salzsäure eingetragen und etwa 30 Std. unter Rückfluß erhitzt. Schließlich wurde Wasserdampf eingeleitet, wobei sich die Hauptmenge von *XVI* im Kühler festsetzte. Nach Aufnehmen in Äther wurde das *Thia-xanthen* (*XVI*) bei 115°/14 Torr sublimiert. Reinweiße Nadelbüschel vom Schmp. 127.5–127.7°. Ausb. 11.5 g (etwa 60% d. Th.). Identifizierung durch Misch-Schmp. mit einem aus der Jodwasserstoff-Reduktion und Folgereaktionen stammenden Produkt.

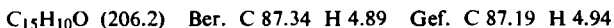
*Thia-thio-xanthon* (*XVII*)

a) 2 g *XVI* wurden mit überschüss. Schwefelpulver in einem Reagenzglas von oben beginnend so stark mit freier Flamme erhitzt, daß ein braunes Sublimat überging. Dieses wurde in Chloroform gelöst und der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbliebene braune Rückstand durch fraktionierte Sublimation (120°/14 Torr) gereinigt. Infolge des anhaftenden Schwefels war die Reinigung mühsam. Bei einigen Ansätzen wurde eine Vorreinigung über das Addukt mit 90 Vol.-proz. Schwefelsäure vorgenommen. Ausb. 1.5 g (rd. 65% d. Th.). Braungelbe, nahezu geruchlose Nadeln vom Schmp. 172–175°. Lösungsfarbe in Chloroform: gelbgrün.



b) Ein feingepulvertes Gemisch von 2 g *XVIII* und 2 g P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> wurde 5 Min. bei 160° verschmolzen. Nach Abkühlen und Zerkleinerung des Reaktionsgemisches wurde wie oben aufgearbeitet, wobei eine mehrmalige Vakuumsublimation erforderlich war. Ausb. 70 mg. Schmp. 172–175°. Gab mit dem nach a) erhaltenen Produkt keine Schmelzpunktsdepression.

2,3;6,7-Dibenzo-cyclohepta-trien-(2,4,6)-on-(1) (*XIX*): 40 g 2,3;6,7-Dibenzo-cycloheptadien-(2,6)-on-(1)<sup>23)</sup> wurden nach TREIBS und KLINKHAMMER<sup>13)</sup> unter Belichten bei 130° mit Brom behandelt und destilliert. Ausb. 14.5 g reinweiße Nadeln (Methanol) vom Schmp. 89–89.3°. In Verdünnung angenehmer, schwach blumiger anhaftender Geruch. Gibt kein Oxim, Dinitrophenylhydrazon oder Semicarbazon.



Bei einem weiteren Versuch arbeiteten wir nach der von T. W. CAMPBELL, R. GINSIG und H. SCHMID<sup>24)</sup> angegebenen veränderten Arbeitsweise, erhielten aber aus 20 g Dibenzo-cycloheptadienon nur etwa 2 g Trienon *XIX*.

<sup>23)</sup> Für dessen Bereitstellung sei Herrn Dr. MÜHLSTÄDT, Leipzig, vielmals gedankt. Darstellung nach W. TREIBS und H.-J. KLINKHAMMER, Chem. Ber. 83, 367 [1950].

<sup>24)</sup> Helv. chim. Acta 36, 1489 [1953].

2.3;6.7-Dibenzo-cyclohepta-trien-(2.4.6)-thion-(1) (XX): 1 g XIX und 4 g  $P_2S_5$  wurden, fein gepulvert, in einem Reagenzglas 10 Min. auf  $120^\circ$  erhitzt, das geschmolzene braunschwarze Reaktionsgemisch mit heißem Cyclohexan extrahiert, dieses vom Ungelösten abfiltriert und eingeengt. Die Reinigung erfolgte chromatographisch an wenig Aluminiumoxyd ( $Al_2O_3$  neutral, Cyclohexan, Dunkelkammer). Aus der blauen eingeengten Cyclohexanlösung kristallisierte XX in dunkelgrünen Kristallen vom Schmp.  $98-98.5^\circ$ . Ausb. etwa 500 mg. Beim Verreiben eigenartiger, schwach muffiger Geruch. In Chloroform und Äthanol mit blaugrüner Farbe löslich.

$C_{15}H_{10}S$  (222.3) Ber. S 14.42 Gef. S 14.78

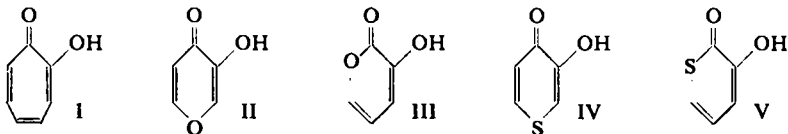
ROLAND MAYER

### PSEUDO- $\alpha$ -TROPOLONE VOM TYP DES 3-HYDROXY- $\alpha$ -PYRONS, 3-HYDROXY- $\gamma$ -PYRONS UND DER 3-HYDROXY-THIA-PYRONE

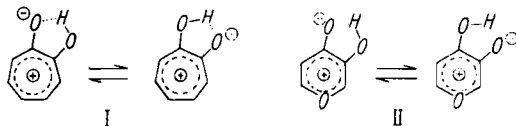
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig  
(Eingegangen am 18. Mai 1957)

3-Hydroxy-pyron-(2) und 3-Hydroxy-pyron-(4) sind Pseudo-Aromaten und stimmen in nahezu allen Reaktionen mit  $\alpha$ -Tropolon überein. Die Synthese dieser seit langem bekannten Pseudo-Tropolone aus  $\alpha$ - bzw.  $\gamma$ -Pyron wird beschrieben, desgleichen die Darstellung verschiedener Derivate. Eine analoge Synthese der Thia-Verbindungen gelang nicht.

Der Pseudo-Aromat  $\alpha$ -Tropolon (I) ist ein Oxydationsprodukt des Tropons<sup>1)</sup>.



Nach der beim Tropon angeführten Überlegung<sup>1)</sup> sollten analog zur Tropon-Reihe die Verbindungen II, III, IV und V Pseudo- $\alpha$ -Tropolone sein, was vor allem bei polarer Schreibweise deutlich wird:



Nun sind II als Pyromekonsäure und III als Isobrenzschleimsäure schon seit langem bekannte Verbindungen, die sich, wie unsere vergleichende Betrachtung ergab, tatsächlich in nahezu allen Reaktionen wie  $\alpha$ -Tropolon (I) verhalten (s. Tab. ). Sie lassen sich unter Substitution halogenieren, nitrieren, mit Diazoniumsalzen kuppeln, an

<sup>1)</sup> R. MAYER, Chem. Ber. 90, 2362 [1957], vorstehend.