

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° 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

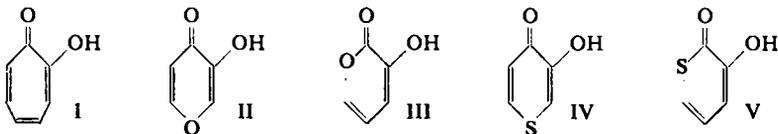
ROLAND MAYER

PSEUDO- α -TROPOLONE VOM TYP DES 3-HYDROXY- α -PYRONS, 3-HYDROXY- γ -PYRONS UND DER 3-HYDROXY-THIA-PYRONE

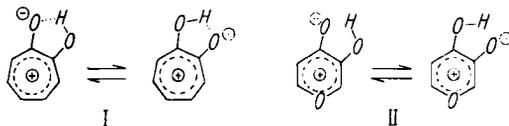
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig
(Eingegangen am 18. Mai 1957)

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

Der Pseudo-Aromat α -Tropolon (I) ist ein Oxydationsprodukt des Tropons¹⁾.



Nach der beim Tropon angeführten Überlegung¹⁾ sollten analog zur Tropon-Reihe die Verbindungen II, III, IV und V Pseudo- α -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 α -Tropolon (I) verhalten (s. Tab.). Sie lassen sich unter Substitution halogenieren, nitrieren, mit Diazoniumsalzen kuppeln, an

¹⁾ R. MAYER, Chem. Ber. 90, 2362 [1957], vorstehend.

einer Hydroxy-Gruppe verestern und veräthern und reagieren nicht oder lediglich unter Salzbildung mit Hydroxylamin oder Hydrazinen. Ebenso wie Tropolon-methyläther wasserlöslicher ist als Tropolon, sind auch die Methyläther der Pyromekonsäure (II) und Isobrenzschleimsäure (III) wasserlöslicher als die Säuren selbst.

J. W. COOK und Mitarbb.²⁾ erklärten diesen Unterschied der Löslichkeit in der Tropolon-Reihe durch die bei den Methyläthern noch mögliche Wasserstoffbrückenbindung mit Wassermolekülen, die beim Tropolon infolge innerer Wasserstoffbrückenbindung nicht möglich ist. Stützen ließ sich diese Annahme durch die Eigenschaften des Tropolon-methyläthers, der außerordentlich schwer wasserfrei zu erhalten ist. Gleiches ist bei den Methyläthern von II und III festzustellen, allerdings sind sie wesentlich leichter wasserfrei und kristallin zu erhalten.

Die in der Tab. angeführten Angaben über das α -Tropolon wurden der Literatur entnommen. Im Versuchsteil sind die von uns hergestellten Derivate der 3-Hydroxy-pyron aufgeführt.

Die Pyromekonsäure (II) wurde 1879 ausführlich von H. OST³⁾ im Leipziger Kolbel-Laboratorium bearbeitet. Er erkannte bereits die aus der Mekonsäure des Opiums erhaltliche Pyromekonsäure als in der „Mitte zwischen den fetten und aromatischen Verbindungen stehend“. Mit der Isobrenzschleimsäure (III) beschäftigte sich vor allem G. CHAVANNE⁴⁾.

Übersicht über die Eigenschaften von α -Tropolon(I), 3-Hydroxy-pyron-(4) (II) und 3-Hydroxy-pyron-(2) (III)

	α -Tropolon	3-Hydroxy-pyron-(4)	3-Hydroxy-pyron-(2)
Schmp. (korr.)	49.2 – 49.9°	118.0 – 118.2° ⁵⁾	92.3 – 92.5° ⁵⁾
Merkliche Sublimation	bei 40°	bei 100°	bei 80°
Wasserlöslichkeit und Löslichkeit in organ. Lösungsmitteln	gut	gut	gut
Eisen(III)-chlorid-Reaktion	rot	blutrot ⁵⁾	blaugrün ⁵⁾
NaHCO ₃ -Lösung	CO ₂ , gelb	CO ₂ , gelb ⁵⁾	CO ₂ , gelb ⁵⁾
Salzbildungsvermögen	sehr gut	sehr gut ^{3,6)}	sehr gut ⁴⁾
Einwirkung von Diazomethan	2-Methoxy-	3-Methoxy- ⁵⁾	3-Methoxy- ⁵⁾
Wasserlöslichkeit der Methyläther	besser als Tropolon	besser als Pyromekonsäure ⁵⁾	besser als Isobrenzschleimsäure ⁵⁾
Bromierung	u. a. 3-Brom-	2-Brom- ⁵⁾	4-Brom- ^{4,5)}
Nitrierung	3-Nitro-; 3.4-Dinitro-	2-Nitro-; 2.5 (?) -Dinitro- ³⁾	4- oder 5-Nitro-
Nitrosierung	5-Nitroso-	„2-Nitroso-“ ³⁾	
Kupplung mit Diazoniumsalzen	5-Azo-	2-Azo- ⁷⁾	
Carboxylgruppen	decarboxylieren beim Erhitzen	decarboxylieren beim Erhitzen	decarboxylieren beim Erhitzen

²⁾ J. W. COOK, A. R. GIBB, R. A. RAPHAEL und A. R. SOMERVILLE, J. chem. Soc. [London] 1951, 503.

³⁾ J. prakt. Chem. [2] 19, 177 [1879]; vgl. A. PERATONER und Mitarbb., Gazz. chim. ital. 41 II, 619, 686 [1912].

⁴⁾ Vgl. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 133, 167 [1901]; 134, 1511 [1902]; 137, 992 [1903]; Ann. Chimie [8] 3, 512 [1904]; Bull. Soc. chim. France [3] 29, 339, 341, 400, 560 [1903].

⁵⁾ Vgl. Versuchsteil. ⁶⁾ Vgl. bereits J. BROWN, Ann. Chem. Pharmaz. 84, 32 [1852].

⁷⁾ Vgl. A. PERATONER, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [5] 11 I, 246 [1901].

Die stabilen Pseudo-Tropolone II und III müßten unter geeigneten Oxydationsbedingungen aus den „Pseudo-Troponen“ γ -Pyrone und α -Pyrone entstehen, was sich experimentell bestätigen ließ⁸⁾. Der Nachweis von II und III mittels der Eisen(III)-chlorid-Reaktion gestattete, optimale Oxydationsbedingungen aufzufinden. Von den eingesetzten Oxydationsmitteln erwies sich vor allem Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Eisensalzen als geeignet.

Thia-3-hydroxy-pyron-(4) (IV) und Thia-3-hydroxy-pyron-(2) (V) ließen sich nicht wie die Sauerstoffverbindungen analog aus Thiapyronen herstellen, da bei deren Oxydation stabile Sulfone entstanden. Versuche, aus II bzw. III durch Umsetzen mit KHS-Lösung zu IV und V zu kommen, scheiterten.

Eine Diskussion der Spektren erfolgt an anderer Stelle.

Frl. I. IRSTIG, Leipzig, sei für unermüdete Mithilfe vielmals gedankt. Die Analysen wurden von R. MARTIN in der mikroanalytischen Abteilung des hiesigen Institutes durchgeführt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁹⁾

3-Hydroxy-pyron-(4) (II): In 200 ccm 10-proz. Wasserstoffperoxyd und 76 g in 12-proz. Schwefelsäure gelöstes Eisen(II)-sulfat wurden bei 0° langsam 48 g γ -Pyrone eingetragen. Die sich nach einiger Zeit blutrot färbende Lösung blieb zunächst 4 Stdn. unter Kühlung, dann noch 8 Stdn. bei etwa 30° stehen. Nachdem durch Einleiten von Ammoniak das Eisen als Hydroxyd gefällt und dieses nach einiger Zeit abgesaugt worden war, konnte aus dem durch Eindampfen des Filtrats i. Vak. erhaltenen Rückstand II durch Sublimation isoliert werden. Ausb. 8 g (etwa 14 % d. Th.). Weiße Nadeln vom Schmp. 118.0–118.2°. Identifizierung durch Misch-Schmp. mit authent. Material. In konzentrierteren Lösungen muß vom Eisenhydroxyd heiß abfiltriert werden. II löst sich in NaHCO₃-Lösung unter Kohlendioxydentwicklung und Gelbfärbung und gibt in wäßriger Lösung eine blutrote Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

2-Brom-3-hydroxy-pyron-(4): 11.2 g II wurden in wenig Wasser gelöst, in der Kälte mit überschüssigem Bromwasser (ca. 600 ccm) versetzt und über Nacht sich selbst überlassen. Der krist. Niederschlag wurde abgefrittet, getrocknet und bei 130°/14 Torr sublimiert. Ausbeute: 9.5 g nahezu farblose Nadeln vom Schmp. 182.5–182.7°. Ziemlich löslich in Äther, Alkohol, schwerlöslich in kaltem Wasser. Bei 4 Torr nicht destillierbar. Gibt in alkohol. Lösung eine tiefrote Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

C₅H₃O₃Br (191.0) Ber. Br 41.84 Gef. Br 42.12

3-Methoxy-pyron-(4): 5.6 g trockene Pyromekonsäure (II) wurden wie üblich mit einer äther. Lösung von 2 g Diazomethan behandelt. Ausb. 6 g (96 % d. Th.). Reinigung durch Sublimation (100°/14 Torr). Schmp. 92.3–92.6°¹⁰⁾. Bei Feuchtigkeitsausschluß haltbare farblose Schuppen, die sich leichter in Wasser lösen als II und aus Petroläther-Benzol umkristallisierbar sind.

C₆H₆O₃ (126.1) Ber. C 57.16 H 4.80 Gef. C 56.92 H 5.08

3-Acetoxy-pyron-(4): Durch Auflösen von 5.6 g II in überschüss. Acetylchlorid bei 50° während 30 Min., Abziehen des nicht umgesetzten Acetylchlorids i. Vak. und Umkristallisieren des in der Kälte erstarrenden Rückstandes aus absol. Äthanol. Farblose Prismen vom

⁸⁾ Vgl. A. PERATONER, Gazz. chim. ital. **41** II, 686 [1912]. ⁹⁾ Schmp. korrigiert.

¹⁰⁾ Der Schmp. liegt um 7° höher als von A. PERATONER und R. SPALLINO, C. **1905** II, 678, angegeben. Vgl. R. J. C. KLEIPOL und J. P. WIBAUT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **66**, 461, Anmerk. 7 [1947].

Schmp. 93.0–93.5°, die nicht besonders beständig sind und schon beim Erwärmen in wäßr. Lösung Essigsäure abspalten³⁾.

$C_7H_6O_4$ (154.1) Ber. C 54.56 H 3.93 Gef. C 54.19 H 4.24

3-Hydroxy-pyron-(2) (III): Wie oben bei II beschrieben, durch Oxydation von 48 g *α*-Pyron. Verblässende Blaugrün-Färbung. Die Reinigung der farblosen, bei 92.3 bis 92.5° schmelzenden Isobrenzschleimsäure kann durch Destillation bei 99°/14 Torr (Nadeln), durch Sublimation bei 50°/4 Torr (flache Nadeln) oder weniger gut durch Umkristallisation aus Benzol (Blättchen) erfolgen. Ausb. 3.8 g (etwa 7% d. Th.). Die in warmem Wasser und organischen Lösungsmitteln außer in Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Isobrenzschleimsäure löst sich in Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonatlösung unter Kohlendioxidentwicklung und Gelbfärbung und gibt in Äthanol. Lösung eine beständige blaugrüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion. UV-Spektrum von III (in Wasser): λ_{\max} 294 m μ (log ϵ 3.87).

3-Methoxy-pyron-(2): Aus 5.6 g III und ätherischer *Diazomethan*-Lösung. Ausb. 5.4 g (85% d. Th.). Bei Feuchtigkeitsausschluß haltbare farblose Nadeln vom Schmp. 64.0–64.3°¹¹⁾, die sich leichter in Wasser lösen als III. Unlöslich in kaltem Petroläther.

$C_6H_6O_3$ (126.1) Ber. C 57.16 H 4.80 Gef. C 56.88 H 4.97

4-Brom-3-hydroxy-pyron-(2): 56 g III wurden in der Wärme in 100 ccm Eisessig gelöst und tropfenweise mit 24 ccm *Brom* versetzt. Nach etwa 8 Stdn. wurde der Niederschlag abgesaugt, aus Cyclohexan umkristallisiert und bei 105°/2 Torr sublimiert. Ausb. etwa 80% d. Th. Farb- und geruchlose Nadeln vom Schmp. 172.5–173°, die sich in Äther, Äthanol und heißem Wasser, weniger gut in Benzol lösen. Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Alkohol-Wasser: beständige schmutziggüne Färbung. *Brom-hydroxy-pyron* löst sich in konz. Schwefelsäure ohne Verfärbung.

$C_5H_3O_3Br$ (191.0) Ber. Br 41.84 Gef. Br 42.02

HANS BEYER, ULRICH HESS und WALTER LIEBENOW

Über Thiazole, XXXV¹⁾

EINE NEUE SYNTHESE VON THIAZOL-2-ALDEHYDEN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald
(Eingegangen am 13. Juli 1957)

Durch Umsetzung der Diazoniumsalze von 2-Amino-thiazolen mit Formaldoximlösung in Gegenwart von Kupfer(II)-sulfat/Natriumsulfid gelang es erstmalig den Thiazol-aldehyd-(2) sowie dessen 5-Methyl- und 4.5-Dimethyl-Derivat in 10–15-proz. Ausbeute darzustellen. Der Mechanismus dieser Aldehydsynthese entspricht dem der SANDMEYER-Reaktion.

In der Literatur sind nur zwei Vertreter der Thiazol-2-aldehyde bekannt, nämlich der 4-Phenyl-²⁾ und der 4-Methyl-thiazol-aldehyd-(2)³⁾, doch liegen keine Angaben

¹¹⁾ Das von G. CHAVANNE mittels Dimethylsulfats erhaltene Produkt schmolz bei 60°.

¹⁾ XXXIV. Mitteil.: H. BEYER, G. BERG und D. BEHRENS, Chem. Ber. **90**, 2080 [1957]; vgl. U. HESS, Diplomarb., Univ. Greifswald 1957.

²⁾ J. F. OLIN und T. B. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1470 [1931].

³⁾ H. KONDO und F. NAGASAWA, J. pharmac. Soc. Japan **57**, 249 [1937]; C. **1938** II, 858.