

Alexander Schönberg und Renata von Ardenne

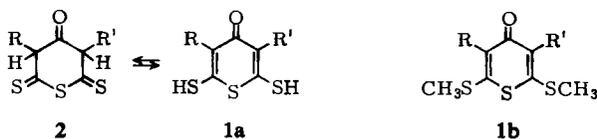
Organische Schwefelverbindungen, XLVIII<sup>1)</sup>

## Umsetzungen mit 1-Thio- $\alpha$ - bzw. - $\gamma$ -pyronen. Bildung schwefelhaltiger Makro-Ringe

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin  
(Eingegangen am 9. Mai 1966)

Die von uns untersuchten Ketone der Formel  $R-CH_2-CO-CH_2-R'$  liefern mit Ätzkali und Schwefelkohlenstoff rote oder orangefarbene Verbindungen; sie haben im festen Zustand die Konstitution **3** und liefern in alkalischem Medium mit Alkylhalogeniden farblose bzw. fast farblose 1-Thio- $\gamma$ -pyrone (vgl. **1b**). **3a** liefert mit *N*-Brom-succinimid **4a** und bei der Pyrolyse **8**; Oxydation von **3a** liefert **14**. Die massenspektrometrische Fragmentierung von **8** und **14** wurde untersucht. Auf die Ähnlichkeit von **8** mit dem Porphinskelett und ähnlichen Makro-Ringsystemen wird hingewiesen.

Wir beschäftigen uns in der vorliegenden Arbeit mit einer schon früher<sup>2)</sup> von uns bearbeiteten Verbindungsgruppe. Diese wurde von Apitzsch<sup>3a-c)</sup> durch Kochen von Ketonen der allgemeinen Formel  $R-CH_2-CO-CH_2-R'$  mit Ätzkali und Schwefelkohlenstoff dargestellt. Er formulierte die von ihm erhaltenen Verbindungen, die sich durch orange bzw. rote Farbe auszeichneten, gemäß **1a** und die Produkte, die er durch Umsetzung von **1a** mit Alkoholaten und Methyljodid erhielt, gemäß **1b**. Diese sind farblos.



Wir hielten es schon früher<sup>2)</sup> für unwahrscheinlich, daß eine Dithiolverbindung rot ist, die entsprechenden Alkyläther aber farblos sind. Es wurde daher angenommen, daß die als Dithiole **1a** aufgefaßten Verbindungen gemäß **2** zu formulieren sind. Das Vorliegen der Thion/Thioltautomerie **2/1a** wurde postuliert.

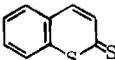
Mit diesen Formulierungen sind die Farblosigkeit von **1b** und die rote Farbe von **2** gut vereinbar, da **2** die Gruppierung  $\text{>C}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-$  enthält. Solche Verbindungen sind gewöhnlich orangefarben oder rot, s. Tab. 1.

<sup>1)</sup> XLVII. Mitteil.: A. Schönberg und B. König, Tetrahedron Letters [London] 1965, 3361.

<sup>2)</sup> A. Schönberg und W. Asker, J. chem. Soc. [London] 1945, 198.

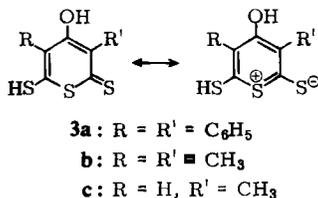
<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> H. Apitzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1599 (1904); <sup>3b)</sup> H. Apitzsch, ebenda 38, 2888 (1905); <sup>3c)</sup> H. Apitzsch, ebenda 41, 4039 (1908).

Tab. I. Farbe einiger Verbindungen mit C-CS-S-Gruppierung

|   |         |   |            |
|---|---------|---|------------|
| $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{SH}$            | rotgelb | $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{SH}$                                  | violettrot |
| $\{(\alpha)\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{CS}-\text{S}-\}_2$                       | rot     | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ | orange     |
|  | rot     |                          | orange     |

Es sei auch darauf hingewiesen, daß alle Thioketone intensiv farbig sind (rot, blau oder grün). Die in dieser Arbeit beschriebenen neuen Verbindungen können, soweit sie farblos oder fast farblos sind, aus diesem Grunde nicht als Thioketone formuliert werden, was als Stütze der jeweiligen Konstitutionsvorschläge dient.

Da damals<sup>2)</sup> IR-Daten fehlten, wurde nun die angenommene Thion/Thioltautomerie **1a**  $\rightleftharpoons$  **2** bei vier Verbindungen ( $\text{R} = \text{R}' = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  s. nachfolgende Arbeit) IR-spektroskopisch nachgeprüft. Danach liegen diese roten Verbindungen, von *Apitzsch* gemäß **1a** und von *Schönberg* gemäß **2** formuliert, im festen Zustand als **3** vor, da die IR-Spektren die Anwesenheit von OH und SH, nicht jedoch einer CO-Gruppe anzeigten.



Die Konstitution **3** wurde seinerzeit von *Arndt*<sup>4)</sup> bei einer Besprechung der früheren Ergebnisse<sup>2)</sup> auf Grund theoretischer Überlegungen vorgeschlagen. **3** kann tautomer reagieren, wodurch sich die Bildung von **1b** und analoger Verbindungen bei der Einwirkung von Alkyljodiden bei Gegenwart von Natriumalkoholat auf **3** erklärt; die Bildung von **1b** durch Einwirkung von Diazomethan<sup>2)</sup>, welche wir bestätigen konnten, ist analog zu erklären. Die Konstitution der farblosen bzw. gelblichen Alkyläther gemäß **1b** wurde durch das Vorhandensein einer CO-Bande bestätigt (vgl. Tab. 2).

### Umwandlungen des 4-Hydroxy-6-mercapto-3.5-diphenyl-dithio- $\alpha$ -pyrons (**3a**)

#### a) Einwirkung von *N*-Brom-succinimid

Wir erhielten das fast farblose Produkt **4a**, dessen Bildung aus **3a** wohl über ein Organo-schwefelbromid verlaufen dürfte, vgl. Teilformel 5.

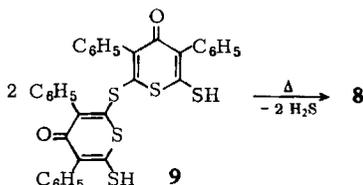
4) *F. Arndt*, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Ser. A, **13**, fasc. 1, S. 57 (1948). Es wird geltend gemacht, daß der Energieinhalt der heteroaromatischen Ringe in **1a** und **3** infolge der Resonanzenergie kleiner ist als bei **2**.

4a) *A. Schönberg* und *L. v. Vargha*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1390 (1931).



Daß die Verbindung **8** vorliegt, zeigte jetzt die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Bromoform.

Wir nehmen an, daß zuerst aus **3a** durch Abspaltung von  $\text{H}_2\text{S}$  Verbindung **9** entsteht. Aus zwei Molekülen **9** bildet sich dann unter weiterer  $\text{H}_2\text{S}$ -Abspaltung **8**.

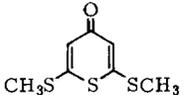
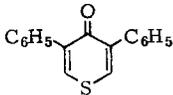
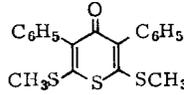
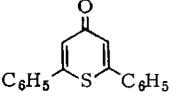
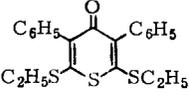
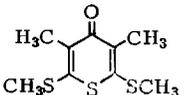
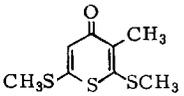


Es war seinerzeit bei der Pyrolyse von **3a** ein zweites Produkt (gelbe Kristalle aus Tetralin, Schmp.  $263^\circ$ ) erhalten worden<sup>5)</sup>. Die früher aufgestellte Summenformel  $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{OS}_3$  können wir bestätigen, doch ist die damals angegebene Konstitution durch die eines Isomeren zu ersetzen, über das wir später berichten werden.

Mit Hilfe von Dreiding-Stereomodellen läßt sich das Molekül **8** praktisch spannungsfrei aufbauen, was man mit der Thermostabilität (s. Methode der Darstellung) und der Beständigkeit gegenüber Cu-Bronze in siedendem Xylol ursächlich verknüpfen kann. **7** läßt sich dagegen mit diesen Modellen nicht aufbauen. Der neu entstandene, innere sechzehngliedrige Ring von **8** ist im Modell nicht eben.

Das IR-Spektrum von **8** zeigt eine Carbonylbande bei 1613, 1617/ $\text{cm}^{-1}$ , in Harmonie mit ähnlichen Verbindungen (Tab. 2).

Tab. 2.  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Banden in KBr ( $\text{cm}^{-1}$ )

|   |                    |   |           |
|---|--------------------|---|-----------|
|   | 1609 <sup>6)</sup> |   | 1585      |
|  | 1571/1584          |  | 1575      |
|  | 1601               |  | 1586      |
|  | 1564               | <b>8</b>  | 1614/1618 |
|  | 1572               | <b>4</b>  | 1606      |
|   |                    | <b>14</b>   | 1612      |

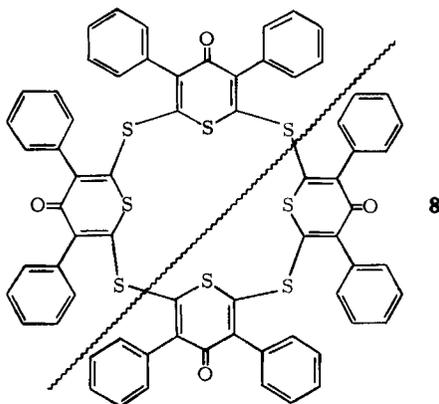
Im IR-Spektrum des 1-Thio- $\gamma$ -pyrons<sup>6)</sup> liegt die Carbonylbande bei erheblich niedrigeren Wellenzahlen als die des  $\gamma$ -Pyrons (1660/cm)<sup>7)</sup>. Dies ist auch beim 1-Thio-cumarin gegenüber dem Cumarin<sup>8)</sup> der Fall. Bei ähnlich niedrigen Wellenzahlen liegt die Carbonylbande bei Verbindungen vom Typ **10** (1590/cm) und **11** (1595/cm)<sup>9)</sup>.



Diese Verschiebung wird auf einen Effekt des benachbarten Ringschwefels zurückgeführt.

#### Massenspektroskopische Fragmentierung von **8**

Die Sicherung der Summenformel  $\text{C}_{68}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{S}_8$  durch das Massenspektrum war nicht möglich, da die verwandte Apparatur<sup>10)</sup> Signale  $> 750$  nicht registrierte. Das Massenspektrum beweist jedoch die Unrichtigkeit der Formel **7** (Mol.-Gew. 588), da ein Spaltstück  $m/e$  618 gefunden wurde. Auf Grund der angezeigten Signale nehmen wir an, daß **8** folgendermaßen fragmentiert:



Es treten u. a. die Bruchstücke mit der Massenzahl 618 ( $\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_5$ ), 324 ( $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{OS}_3$ ) und 294 ( $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{OS}_2$ ) auf, die wir mit den Strukturen A, B und C (oder Isomeren davon) ursächlich verknüpfen.

Es erscheinen weiterhin Bruchstücke der Massenzahlen 588 ( $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_4$ ), 556 ( $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_3$ ), 264 ( $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{OS}$ ) und 234 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}$ ). Die häufigsten Bruchstücke sind die mit den Massenzahlen 324, 294, 264 und 234.

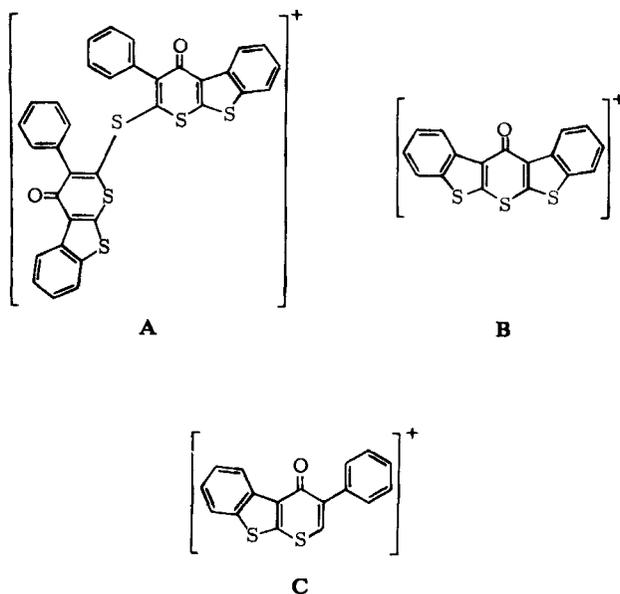
<sup>6)</sup> D. S. Tarbell und P. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2451 (1954); gemessen in Nujol.

<sup>7)</sup> A. R. Kairitzky und R. A. Jones, Spectrochim. Acta [London] **17**, 64 (1961).

<sup>8)</sup> G. Pfister-Guillouzo und N. Lozac'h, Bull. Soc. chim. France **1962**, 1624.

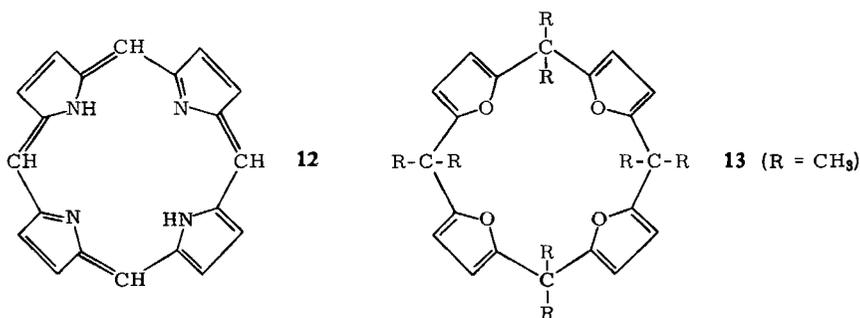
<sup>9)</sup> H. Behringer und R. Wiedemann, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3705.

<sup>10)</sup> Atlas CH4 mit Vakuumschleuse und Festkörper-Ionenquelle TO4.



*Beziehungen der Verbindung 8 zu Porphin und Phthalocyanin*

**8** kann beschrieben werden als eine Verbindung, deren Skelett aus vier 1-Thio- $\gamma$ -pyronen besteht, die durch vier Schwefelatome zu einem inneren 16-gliedrigen Ring verbunden sind. Die Verbindung erinnert damit an das Porphin (**12**) und Phthalocyanin mit ebenfalls inneren 16-gliedrigen Ringen.



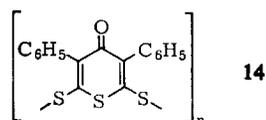
Es scheint, daß Neigung zur Bildung *solcher* Makroringe besteht, die einen inneren 16-gliedrigen Ring besitzen. Im Gegensatz zu Porphin (dunkelrot) und Phthalocyanin (grünblau) ist Verbindung **8** gelblich, was durch den relativ geringeren Konjugationsgrad zu erklären ist; es sei hier auf die farblosen Verbindungen vom Typ **13** hingewiesen, welche ebenfalls konstitutionell mit **8** verwandt sind<sup>11)</sup>.

<sup>11)</sup> R. G. Ackermann, W. H. Brown und G. F. Wright, J. org. Chemistry **20**, 1147 (1955).

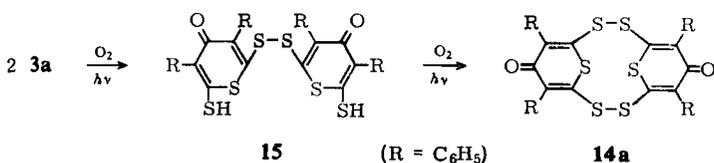
c) Oxydation von **3a**

Schon *Apitzsch* hat darauf hingewiesen<sup>3a,c)</sup>, daß **3a** im Licht unabhängig von der Natur des Lösungsmittels in ein farbloses Produkt übergeführt wird. Er hat dieses auch durch Oxydation mit Chlor, Brom, verd. Salpetersäure und  $\text{HNO}_2$  erhalten. Experimentelle Einzelheiten fehlen. Er gab zunächst an<sup>3a)</sup>, daß Analyse und Molekulargewichtsbestimmung auf die Bildung einer tetrameren Verbindung unter Austritt von zwei Molekülen Wasser hinweisen. Er berichtete sich jedoch später<sup>3c)</sup>, indem er Werte angibt (Analyse und Molekulargewichtsbestimmung), die für eine trimere Verbindung  $\text{C}_{51}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{S}_9$  sprechen.

Wir haben gefunden, daß die Entfärbung von **3a** bei Gegenwart von Luft im Tageslicht schnell vonstatten geht. In Stickstoffatmosphäre unter sonst gleichen Bedingungen ist nach 3 Wochen keine Veränderung bemerkbar. Eine Veränderung der roten Lösung bei Gegenwart von Luft, aber in der Dunkelheit, tritt nur äußerst langsam ein. Es handelt sich also um eine photochemische Oxydation mit Hilfe von Sauerstoff. Die Umwandlung erfolgt nahezu vollständig. Dieses Produkt (blaßgelbe Kristalle) wurde von uns aus **3a** auch durch Oxydation mit Dichromat und Permanganat (alkalisch) erhalten; wir geben ihm die Konstitution **14**, ohne uns auf die Größe



von  $n$  festzulegen. In verdünnten Lösungen erhielten wir bei den Molekulargewichtsbestimmungen (kryoskopisch in Bromoform und osmometrisch in Benzol) Werte, die für  $n = 2$  (vgl. **14a**) sprechen. Bei konzentrierteren Lösungen steigt das Molekulargewicht an. Die Konstitution mit  $n = 1$  ist ausgeschlossen. Falls für das Oxydationsprodukt **14a** ( $n = 2$ ) zutreffen sollte, so ließe sich die Bildung wie folgt erklären:

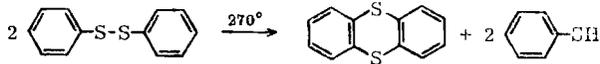


Im Gegensatz zu **7** läßt sich **14a** mit Hilfe von Dreiding-Modellen praktisch spannungsfrei aufbauen. Die Konstitution **14** wird gestützt a) durch das NMR-Spektrum, welches nur aromatische Protonen zeigt, b) durch die Lage der Carbonylbande bei 1612/cm.

Reaktionen und Fragmentierung von **14**

**14** unterscheidet sich durch seine Thermolabilität von dem thermostabilen **8**. Dies ist nicht verwunderlich, da in der Regel 1,2-Disulfide viel thermolabiler sind als die entsprechenden oder analogen Monothioäther. Es sei hier auf die Pyrolyse des

Diphenyldisulfids hingewiesen<sup>12)</sup>, das gemäß folgendem Schema zerfällt, während der Monothioäther sich unzerstört bei 300° destillieren läßt<sup>13)</sup>.

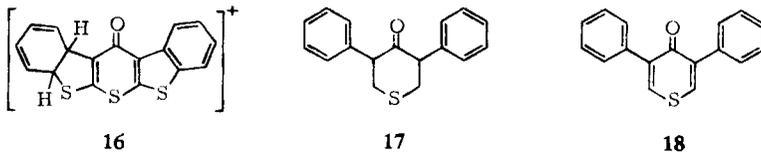


Beim thermischen Zerfall des Photoproduktes **14** bildet sich in guter Ausbeute **4a**. Dieser thermische Zerfall läßt sich präparativ am besten durch Sublimation von **14** bei 255°/12 Torr durchführen. Der leichte Zerfall erklärt auch, daß die Signale des Massenspektrums von **14** nur seinen Zerfallsprodukten zuzuordnen sind.

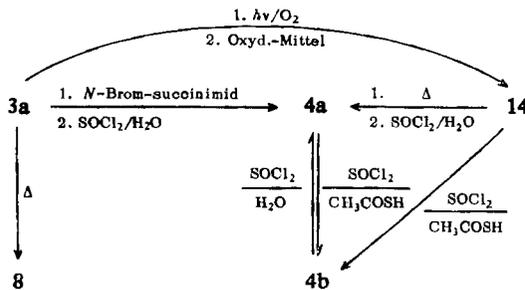
Der Hauptpeak liegt bei 324, den wir ursächlich mit der Bildung von **B** verbinden; **4a** wird, wie oben erwähnt, in guter Ausbeute bei der thermischen Behandlung von **14** erhalten. Messungen bei relativ tieferen Temperaturen ergaben neben dem Peak *m/e* 324 (vgl. **B**) einen zweiten bei 326, den wir dem Bruchstück **16** (oder Isomeren) zuschreiben. Durch Einwirkung von Oxalyl- bzw. Thionylchlorid wird **14** in ein Ketonchlorid übergeführt, welches mit Wasser das Keton **4a** und mit Thioessigsäure das Thioketon **4b** bildet.

Weiter konnte die Konstitution von **14** durch reduktiven Abbau gesichert werden. **14** wurde in Eisessig mit Zn/HCl erhitzt und ergab das 3.5-Diphenyl-2.3.5.6-tetrahydro-1-thio- $\gamma$ -pyron (**17**), welches früher von *Apitzsch* nach derselben Reduktionsmethode aus **3a** erhalten worden war<sup>3a)</sup>.

Durch Einwirkung von Raney-Nickel in Benzol auf **14** wurde dagegen das 3.5-Diphenyl-1-thio- $\gamma$ -pyron (**18**) erhalten<sup>5)</sup>. Die IR-Spektren beider Reduktionsprodukte stimmen mit denen authentischer Proben überein, die Misch-Schmelzpunkte zeigen keine Depression.



#### Zusammenfassendes Reaktionsschema



<sup>12)</sup> A. Schönberg und A. Mustafa, J. chem. Soc. [London] **1949**, 889; A. Schönberg, A. Mustafa und W. Asker, Science [New York] **109**, 522 (1949).

<sup>13)</sup> F. Mauthner, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3593 (1906).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser und der nachfolgenden Arbeit. Frau Dr. U. Faass danken wir für die Ausführung der Analysen sowie Herrn Ir. M. C. ten Noever de Brauw vom Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek in Zeist, Holland, für die Ausführung und Diskussion der Massenspektren. Auch danken wir Frau D. Hoffmann für die Aufnahme der IR-Spektren.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden bis 250° auf der Kofler-Heizbank bestimmt, die darüber liegenden im Kofler-Block; sie sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden in KBr mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 125, die NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> im Varian A 60 gemessen (TMS innerer Standard).

*4-Hydroxy-6-mercapto-3.5-diphenyl-dithio- $\alpha$ -pyron (3a)*<sup>3b)</sup>: Aus 50 g *Dibenzylketon* wurden 22–25 g **3a** erhalten; rote Nadeln aus CHCl<sub>3</sub>/Petroläther vom Schmp. 169°. Die Substanz zeigt in  $\alpha$ -Chlor-naphthalin und Diäthylenglykol-dibutyläther Thermochromie (kalt: orange-farben, heiß: rot).

IR:  $\nu_{OH}$  3500–2700;  $\nu_{SH}$  2550/cm. CHCl<sub>3</sub>:  $\nu_{OH}$  3460/cm.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>OS<sub>3</sub> (328.5) Ber. C 62.16 H 3.69 S 29.29 Gef. C 62.30 H 3.61 S 29.33

*4-Hydroxy-6-mercapto-3.5-dimethyl-dithio- $\alpha$ -pyron (3b)*<sup>3b)</sup>:

IR:  $\nu_{OH}$  3650–2550;  $\nu_{SH}$  2480/cm.

*4-Hydroxy-6-mercapto-3-methyl-dithio- $\alpha$ -pyron (3c)*<sup>3b)</sup>:

IR:  $\nu_{OH}$  3640–2570;  $\nu_{SH}$  2420/cm.

*12-Oxo-12H-bis[1]benzothiopheno[2.3-b:3'.2'-e]thiopyran (4a)*

a) 3.28 g **3a** (10 mMol) und 3.56 g *N-Brom-succinimid* (20 mMol) wurden in 50 cm CCl<sub>4</sub> über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde heiß filtriert und der Filtrerrückstand mit heißem CHCl<sub>3</sub> extrahiert. Aus Filtrat und Extrakt kristallisierten 2 g feine, fast farblose Nadeln, Schmp. 232° (Benzol/Petroläther).

b) 1.0 g **3a** wurde mit *Thionylchlorid* 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Überschüss. SOCl<sub>2</sub> wurde abgezogen, der Rückstand in Benzol aufgenommen und mit *Wasser* 2 Stdn. gekocht. Die gelbliche organische Phase wurde abgetrennt und getrocknet. Aus Benzol/Petroläther 0.6 g fast farblose Nadeln, Schmp. 232°. Misch-Schmp. mit dem nach a) dargestellten Produkt ohne Depression. Reaktion mit konz. Schwefelsäure: gelb.

c) 1.0 g **14** wurde mit SOCl<sub>2</sub> übergossen und über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach Abzug des überschüss. Thionylchlorids wurde der Rückstand in Benzol aufgenommen und mit *Wasser* 1 Stde. erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei b). Ausb. 0.5 g **4a** vom Schmp. 230°.

d) 0.6 g **4b** wurden mit *Oxalylchlorid* übergossen und 1.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der Überschuß an Oxalylchlorid wurde abgezogen, das orangefarbene Produkt in Benzol aufgenommen und mit *Wasser* 30 Min. gekocht. Weitere Aufarbeitung wie unter b). Erhalten wurden 0.4 g feine Nadeln, Schmp. 227°. Der Misch-Schmp. mit der nach a) hergestellten Substanz zeigt keine Depression.

IR:  $\nu_{C=O}$  1606/cm.

C<sub>17</sub>H<sub>8</sub>OS<sub>3</sub> (324.4) Ber. C 62.93 H 2.49 S 29.65

Gef. C 62.87 H 2.40 S 29.61 Mol.-Gew. 324 (massenspektrometr.)

*12-Thioxo-12H-bis[1]benzothiopheno[2.3-b:3'.2'-e]thiopyran (4b)*

a) 0.25 g **4a** wurden mit *Oxalylchlorid* 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der Überschuß von  $(\text{COCl})_2$  wurde abgezogen, das verbleibende rote Produkt in Benzol suspendiert und mit 1–2 ccm *Thioessigsäure* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach starkem Einengen kristallisierten 0.25 g **4b**, Schmp. 231° (aus Xylol).

b) **14** wurde über Nacht mit  $\text{SOCl}_2$  erhitzt, der Überschuß desselben abgezogen, der Rückstand in Benzol suspendiert und mit ca. 3 ccm *Thioessigsäure* wie bei a) unter Rückfluß gekocht. Schon beim Erkalten fielen die violetten Kristalle von **4b** aus. Der Misch-Schmp. mit der nach a) hergestellten Substanz zeigt keine Depression, die IR-Spektren stimmen überein.

$\text{C}_{17}\text{H}_8\text{S}_4$  (340.5) Ber. C 59.96 H 2.37 S 37.72 Gef. C 59.82 H 2.36 S 37.74

*12-Hydroxy-12-m-tolyl-12H-bis[1]benzothiopheno[2.3-b:3'.2'-e]thiopyran (6):* Zu einer Grignard-Lösung aus 0.63 g *Mg*, aktiviert mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , und 6.3 g *m-Brom-toluol* in 25 ccm Äther wurden 0.7 g **4a** in Benzol getropft. Die Reaktionsmischung wurde 3.5 Stdn. gekocht, nach dem Erkalten in Wasser gegossen, angesäuert, mit Äther extrahiert und getrocknet. Aus Benzol/Petroläther 0.5 g farblose Kristalle. Zers.-P. ca. 240–250°. Reaktion mit konz. Schwefelsäure: orange.

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{OS}_3$  (416.6) Ber. C 69.20 H 3.87 S 23.09 Gef. C 69.47 H 3.87 S 22.67

*2.6 : 8.12 : 14.18 : 20.24-Tetraepithio-4.10.16.22-tetraoxo-3.5.9.11.15.17.21.23-octaphenyl-1.7.13.19-tetrathia-cyclotetracos-octaen-(2.5.8.11.14.17.20.23) (8):* **3a** wurde bei Raumtemperatur in ein Ölbad getaucht, unter Überleiten von Stickstoff auf 200° gebracht und 1 Stde. bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen wurde die Masse in Aceton digeriert und der Rückstand aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert. Schmp. > 370°. Ausb. ca. 4%.

IR:  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1614 und 1618/cm; NMR: Aromatische Protonen mit Multipllett  $\delta$  6.97 bis 7.56 ppm.

$\text{C}_{68}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{S}_8$  (1177.6) Ber. C 69.36 H 3.43 S 21.82

Gef. C 69.40 H 3.63 S 21.94

Mol.-Gew. 1179\*) (kryoskop. in  $\text{CHBr}_3$ )

\*) Mittelwert von 4 Bestimmungen.

*Bildung von 14 durch Oxydation von 3a*

a) Eine benzolische, chlorbenzolische oder alkoholische rote Lösung von **3a** hatte sich unter *Luftzutritt* jeweils nach 3-tägigem Stehenlassen am Fenster entfärbt. Einengen lieferte einen Niederschlag, der aus Benzol/Petroläther Kristalle ergab. Ausb. nahezu 100%; Schmp. 276°.

b) 1.00 g **3a** wurde in 80 ccm Eisessig und 15 g  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  7.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus der kalten Lösung kristallisierten 0.34 g **14**; nach Filtrieren wurde das Filtrat zum Sirup eingeeengt, mit Wasser versetzt und mit Chloroform extrahiert. Aus Benzol/Petroläther wurden noch 0.27 g (insgesamt 0.6 g = 60%) erhalten.

c) 1–2 g **3a** wurden in verd. *Natronlauge* gelöst, ca. 1 g  $\text{KMnO}_4$  zugegeben und das Gemisch 60 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Der Chloroformextrakt lieferte nach Verdampfen keinen Rückstand. Die wäßr. Phase wurde angesäuert und mit Chloroform extrahiert. Abziehen des Chloroforms lieferte einen Niederschlag, der aus Benzol/Petroläther fast farblose Kristalle von **14** ergab. Schmp. 262°. Die Misch-Schmp. der nach a)–c) erhaltenen Kristalle zeigen keine Depression. Die Schmp. sind etwas von der Schnelligkeit des Erwärmens abhängig. Die IR-Spektren der nach obigen drei Methoden hergestellten Verbindung stimmen überein:  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1612/cm.

NMR: Nur aromatische Protonen, Multipllett  $\delta$  7.45–7.04 ppm.

$(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{OS}_3)_n$  (326.5)<sub>n</sub> Ber. C 62.54 H 3.09 S 29.47 Gef. C 62.54 H 2.99 S 29.40

*3.5-Diphenyl-2.3.5.6-tetrahydro-1-thio- $\gamma$ -pyron* (**17**): 1.0 g **14** wurde in Eisessig gelöst und 3 Stdn. mit *Zn/HCl* unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen und Abziehen des Chloroforms aus Ligroin (90–100°) 0.1 g farblose Kristalle, Schmp. 135° (Lit.<sup>3a</sup>): 136.5°.

IR:  $\nu_{C=O}$  1720/cm.

$C_{17}H_{16}OS$  (268.3) Ber. S 11.95 Gef. S 12.24

*3.5-Diphenyl-1-thio- $\gamma$ -pyron* (**18**): 0.5 g **14** wurden 3 Stdn. mit *Raney-Nickel* in Benzol unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren aus Benzol/Petroläther 0.23 g farblose Kristalle, Schmp. 166° (Lit.<sup>5</sup>): 167°.

IR:  $\nu_{C=O}$  1584, 1571/cm.

$C_{17}H_{12}OS$  (264.3) Ber. S 12.12 Gef. S 12.62

[196/66]