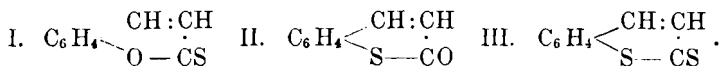


Jahren Neuberg<sup>1)</sup> mit Hilfe erst des Menthylhydrazins, dann des recht schwer zugänglichen *d*-Amylphenylhydrazins in Angriff genommen, später aber — wohl infolge experimenteller Schwierigkeiten — nicht weiter verfolgt hat.

### 73. H. Simonis und Alfred Elias: Über Dithio-cumarin.

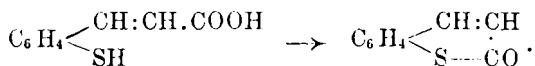
(Eingegangen am 26. Februar 1916.)

Geschwefelte Analoge des Cumarins sind in dreierlei Formen denkbar, je nachdem, ob nur eines der beiden Sauerstoffatome im Molekül  $C_9H_6O_2$  durch Schwefel ersetzt ist (Formel I. und II.) oder beide (III.)



Formel I ist diejenige des längst bekannten »Thio-cumarins«. Dem Ersatz des Carbonyl-Sauerstoffs im Pyronring des Cumarins durch Schwefel steht praktisch nichts im Wege. Man bedient sich nach Tiemann<sup>2)</sup> am besten des Phosphorpentasulfids als substituierenden Agenses. Verbindungen dieser Art sind gelb gefärbt, und es haftet ihnen — falls sie nicht durch besondere diesbezügliche Methoden gereinigt sind — ein unangenehmer, fäkalartiger Geruch an.

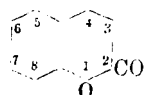
Im Gegensatz zu dem *CS*-Thiocumarin (Thioncumarin) steht das 1-Thio-cumarin<sup>3)</sup> (Thiolcumarin), in welchem der Schwefel als Ringglied im Pyrongerüst fungiert. Diese Verbindung war lange Zeit unbekannt und ist erst vor wenigen Jahren (1913) von Chmielewsky und Friedländer<sup>4)</sup> aus der *o*-Mercapto-zimtsäure durch intramolekulare Wasserentziehung hergestellt worden:



Das 1-Thio-cumarin zeigt nicht den häßlichen Geruch des Isomeren (s. oben); sein Duft ist sogar angenehm und erinnert stark an denjenigen des Cumarins, mit welchem es auch in den übrigen Eigenschaften

<sup>1)</sup> B. 36, 1192 [1903]; 38, 868 [1905].

<sup>2)</sup> B. 19, 1661 [1886].

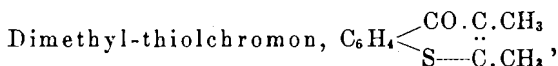
<sup>3)</sup> Bezifferung des Cumarins 

<sup>4)</sup> B. 46, 1906 [1913].

Übereinstimmungen mancher Art aufweist. Der direkte Aufbau der Verbindung mit Hilfe des Thiophenols, beispielsweise durch Paarung des letzteren mit Äpfelsäure im Sinne der Cumarinsynthese v. Pechmanns ist bisher noch nicht geglückt. Wenn schon das ungeschwefelte Phenol der Kondensation mit Äpfelsäure widerstrebt und eine nur unbedeutende Ausbeute an Cumarin liefert<sup>1)</sup>, so tritt diese Reaktions-trägheit, wie zahlreiche Versuche des einen von uns ergaben, bei dem Thiophenol noch stärker zutage, besonders auf Grund des Umstandes, daß die Schwefelsäure das Thiophenol leicht zum Phenyldisulfid oxydiert und es dadurch der Reaktionsmöglichkeit entzieht.

Günstigere Ergebnisse erzielten wir bei Verwendung anderer wasserentziehender Mittel, insbesondere des Phosphorpentoxyds. Allerdings gehören die so entstehenden Produkte nicht der Cumarinreihe, sondern der Chromonreihe an, in Übereinstimmung mit dem Befunde von Petschek und Simonis, welche Autoren zuerst Phenol mit  $\beta$ -Ketonsäureestern zu Alkylchromonen zu vereinigen wußten<sup>2)</sup>.

Als wir nach letzterem Vorgange das Thiophenol mit Methylacetessigster der wasserentziehenden und kondensierenden Wirkung des Phosphorpentoxydes aussetzten, erhielten wir ein geschwefeltes Chromon, das



vom Schmp. 108—109°, über welches wir in einer weiteren Abhandlung berichten werden.

Es lag nun nahe, zu untersuchen, ob in den schwefelhaltigen Thiobenzopyronen die noch intakte Carbonylgruppe mittels Phosphor-pentasulfids den Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel erlaubte, in welchem Falle man zu zweifach geschwefelten Dithiobenzopyronen gelangen mußte.

Dieser Vorgang ist uns sowohl bei dem obigen Thiolcumarin, als auch bei dem zuletzt erwähnten Dimethylthiolchromon restlos geglückt.

Im Vorliegenden berichten wir zunächst über das 1.2-Dithio-cumarin.

Das als Ausgangsmaterial erforderliche 1-Thiocumarin stellten wir uns nach den Angaben von Chmelewsky und Friedländer<sup>3)</sup> aus der (käuflichen) o-Amino-zimtsäure durch Diazotieren derselben

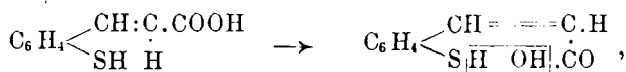
<sup>1)</sup> Man vergleiche H. Simonis, B. 48, 1583 [1915].

<sup>2)</sup> B. 46, 2014 [1913]; ferner Simonis und Lehmann, B. 47, 692 [1914]; Simonis und Rimmert, B. 47, 2229 [1914].

<sup>3)</sup> B. 46, 1903, [1913].

und Überführung (über die Disulfidverbindung) in die Mercaptozimtsäure her.

Zur Lactonisierung der letzteren Säure, die nur möglich ist nach vorangehender Umlagerung der Thiocumarsäure zur Thiocumarinsäure:

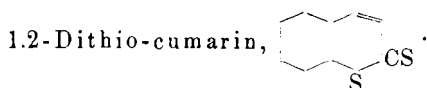


eignet sich neben den von Chmelewsky und Friedländer angegebenen Methoden — nämlich Erhitzen auf höhere Temperatur oder Kochen mit Acetanhydrid und nachfolgender Destillation — nach unseren Beobachtungen vorzüglich das Schmelzen der Mercaptozimtsäure mit der anderthalbfachen Menge Phosphorpentoxyd im Vakuum. Wir benutzten ein Fraktionierkölblein mit wurstförmigem Ansatzrohr (nach Anschütz) und erhitzen im Luftbade. Ein Teil des Thiocumarins destillierte als hellgelbes, bald zu Krystallen erstarrendes Öl in die Vorlage hinein, während der Rest dem Rückstand durch Behandeln mit Wasser und Äther entzogen wurde. Die Ausbeute ist infolge teilweiser Verkohlung noch unbefriedigend und wechselnd.

Übereinstimmend mit den Angaben von Chmelewsky und Friedländer zeigt das so erhaltene 1-Thiocumarin den Schmp. 80 — 80,5° und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin Nadeln von cumarinähnlichem Geruch.

Der Eintritt des Schwefels in das Ringsystem berührt demnach die Eigenschaften des Cumarins nicht entfernt in dem Maße, wie dies bei der Umwandlung der Carbonylgruppe in die CS-Gruppe der Fall ist und wie es auch bei anschließender gleichartiger Behandlung des Thiolcumarins, d. h. Überführung desselben in das Dithiocumarin, sich bestätigte.

Für die Darstellung des letzteren können wir folgende Vorschrift geben.



Einige Gramm 1-Thiocumarin werden fein gepulvert und mit dem gleichen Gewichte Phosphorpentasulfid im Mörser verrieben, dann in einem hohen Porzellantiegel im Paraffinbade unter stetem Umrühren erhitzt. Man stellt das Bad vorher auf genau 120° ein und erhitzt nur solange, bis eine homogene Schmelze entsteht (einige Minuten). Weiteres Erhitzen der schwarzroten Schmelze bewirkt Verharzung, also Verringerung der Ausbeute. Die beim Erkalten festwerdende Masse wird zwecks Isolierung des Dithiocumarins bis zur Erschöpfung

mit Benzol ausgekocht; letzteres wird verdampft und der braunrote Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert.

Das so erhaltene 1,2-Dithiocumarin zeigt schöne, weinrote, zugespitzte Prismen und verästelte Nadeln (aus verdünnten absolut-alkoholischen Lösungen). Schmp. 104°.

Es gleicht im Geruche dem 2-Thiocumarin. Die Lösungen in organischen Solvenzien sind tief gelb gefärbt und kleine Proben hinterlassen beim Verdunsten das Dithiocumarin in Form gelber, unter dem Mikroskop kornährenförmiger Gebilde. Die Analyse ergab Folgendes:

0.1710 g Sbst.: 0.3790 g CO<sub>2</sub>, 0.0590 g H<sub>2</sub>O. — 0.1683 g Sbst.: 0.4450 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 60.61, H 3.39, S 36.00.

Gef. » 60.44, » 3.85, » 36.30.

In den Eigenschaften steht das Dithiocumarin naturgemäß dem 2-Thiocumarin näher als dem 1-Thiocumarin. Es zeigt sowohl Färbung wie Geruch. Letzterer läßt sich durch Kochen mit Kupferpulver in Benzollösung zwar abschwächen, aber nicht ganz zum Verschwinden bringen. Die Farbe dickerer Prismen ist braunrot bis carmoisinrot, ihr Geruch unangenehm und dem *CS*-Thiocumarin noch überlegen. Gegenüber den typischen additionsfähigen Salzen, wie Quecksilberchlorid, Goldchlorid u. a. zeigt das Dithiocumarin die gleiche Kombinationsfähigkeit wie das Cumarin und *CS*-Thiocumarin. Desgleichen weist das Schwefelatom der Carbothiogruppe die gleiche Beweglichkeit gegenüber Phenylhydrazin auf, wie dies von Tiemann in Bezug auf das *CS*-Thiocumarin zuerst gezeigt wurde. Es entsteht dabei das Phenylhydrazon des Thiocumarins (s. u.), indem das Brücken-Schwefelatom sich dem Phenylhydrazin gegenüber indifferent verhält.

Dithio-cumarin-Quecksilberchlorid, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>S > S <  $\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Hg Cl} \end{smallmatrix}$ .

Beim Vereinigen ätherischer molekularer Lösungen von Dithiocumarin und Quecksilberchlorid fällt ein orangebrauner Niederschlag aus. Die Fällung ist eine vollkommene, denn weiterer Zusatz von Sublimatlösung ist wirkungslos. Der Niederschlag läßt sich aus siedendem absolutem Alkohol zu mikroskopischen, orangen Stäbchen umkrystallisieren. Diese haben den Schmp. 237—239° (unter Zersetzung) und stellen das Quecksilberchlorid-Doppelsalz von obiger Formel dar.

0.1186 g Sbst.: 0.0745 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 15.80. Gef. Cl 15.54.

Dithiocumarin-Goldchlorid, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>S > S <  $\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Au Cl}_2 \end{smallmatrix}$ .

Dieses Doppelsalz stellt eine rotbraune Fällung aus den vereinigten ätherischen Lösungen von Dithiocumarin und Goldtrichlorid dar, bzw. nach

dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol mikroskopische rote Prismen vom Schmp. 208—210° (unter Zersetzung).

0.2070 g Sbst.: 0.0845 g Au.

$C_9H_6S_2$ ,  $AuCl_3$ . Ber. Au 40.95. Gef. Au 40.7.

1-Thio-cumarin-Phenylhydrazon,  $C_6H_4 \begin{cases} CH:CH \\ S-C:N.NH.C_6H_5 \end{cases}$

Während nach Tiemanns Angaben zur Herstellung von Cumarin-phenylhydrazonen des Thiocumarins so lange mit Phenylhydrazin in Alkohol gekocht wird, bis die Schwefelwasserstoff-Entwicklung aufgehört hat, was oft mehrere Tage dauert, kann man nach einem Befunde von Simonis und Rosenberg<sup>1)</sup> dem Übelstande des langen Wartens und Kochens durch Zusatz von Kupferpulver oder auch von Bleinitrat zur alkoholischen Lösung der Komponenten abhelfen. Die Reaktion vollzieht sich dann in kürzester Zeit.

Die Modifikation bewährte sich auch bei dem Dithiocumarin.

Einige Zehntel Gramm des Dithiocumarins wurden mit der molekularen Menge Phenylhydrazin in absolutem Alkohol gelöst und unter Zusatz einer kleinen Menge Naturkupfer C 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Beim Abdampfen der vom Schwefelkupfer (und überschüssigen Kupfer) abfiltrierten Lösung hinterblieb eine dunkle Masse, die nach dem Aufstreichen auf Ton fest wurde und nach mehrfachem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol schön goldfarbige, glänzende Blättchen bildete. Diese haben den Schmp. 140° und zeigen bei etwas höherer Temperatur Zersetzung unter Dunkelrotfärbung. Die Ausbeute war fast quantitativ.

0.1422 g Sbst.: 0.1302 g  $BaSO_4$ . — 0.1637 g Sbst.: 16.1 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{15}H_{12}N_2S$ . Ber. S 12.71, N 11.11.

Gef. » 12.57, » 11.50.

Das Phenylhydrazon löst sich leicht in Benzol, Äther und Chloroform. Die Lösungen sind dunkelgelb. Mit anhydridhaltiger Schwefelsäure gibt die Substanz eine grüne Färbung. Das 1-Thiocumarin-phenylhydrazon ist vollkommen geruchlos.

Über andere Kondensationsprodukte und Abkömmlinge des Dithiocumarins hoffen wir, nach Beschaffung weiteren Materials, in Bälde berichten zu können.

Organ. Laborat. der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

<sup>1)</sup> Sigm. Rosenberg, Dissert. einger. d. Univ. Berlin im Juli 1914. — Man vergl. H. Simonis: »Die Cumarine« [Band VIII der Chemie in Einzeldarstellungen von Jul. Schmidt (Enke, Stuttgart) 1916] S. 269.