

74. H. Simonis und Alfred Elias: Über eine neue Synthese von 1-Thio-chromonen und die Darstellung von 1,4-Dithio-chromonen.

(Eingegangen am 16. März 1916.)

In einer vorhergehenden Abhandlung¹⁾ konnten wir mitteilen, daß in einem Benzo- α -pyrone, dem Cumarin, $C_9H_6O_2$, nicht nur, wie bekannt, für jedes der zwei Sauerstoffatome einzeln ein Schwefelatom eintreten kann²⁾, sondern daß auch die durch gleichzeitigen Ersatz beider Sauerstoffatome zustande kommende Verbindung $C_9H_6S_2$, das Dithio-cumarin existenzfähig ist. Entsprechende Versuche sind von uns auch bei den mit Cumarinen vergleichbaren Benzo- γ -pyronen, also in der Chromon-Reihe, angestellt worden. Sie führten auch hier zu dem gewünschten Ziel.

1. Daß in den Chromonen der Carbonyl-Sauerstoff durch Schwefel ersetzbar ist, haben Simonis und Rosenberg³⁾ zuerst nachgewiesen. Sie zeigten, daß beim Verschmelzen mit Phosphorpentasulfid die daraufhin geprüften Di- und Trimethylchromone in die schwefelhaltigen Isologen übergehen, z. B.:



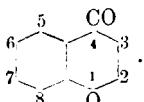
Solche CS- oder 4-Thio-chromone⁴⁾ stellen Körper dar, die sich durch prächtige Färbungen und Krystallisationsvermögen ebenso wie durch vielseitige Reaktionsfähigkeit auszeichnen. Eine weniger erfreuliche Beigabe, nämlich der höchst unangenehme Geruch, der den nicht ganz reinen Produkten anhaftet, kann durch Kochen mit Kupferpulver in Benzollösung entfernt werden. Das Schwefelatom ist beweglich und leicht durch Brom, Sauerstoff, den Phenylhydrazin-Rest und ähnliche Gruppen ersetzbar.

2. Ein ganz anderes Bild ergibt sich bei dem Austausch des in der 1-Stellung stehenden Sauerstoffatoms in Chromonen durch Schwefel. Solche 1-Thio-benzo- γ -pyrone, bei denen also der Schwefel

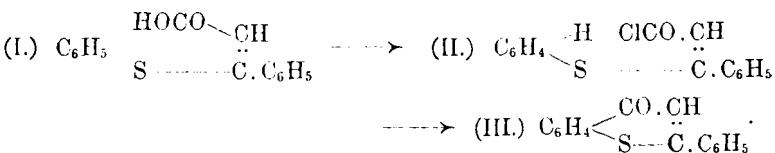
¹⁾ Siehe dieses Heft der Berichte, S. 763.

²⁾ 1-Thiocumarin von Chmelewsky und Friedländer, B. 46, 1906 [1913] und 4-Thiocumarin von Tiemann, B. 19, 1661 [1886].

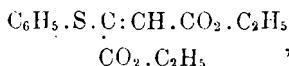
³⁾ B. 47, 1232 [1914].

⁴⁾ Bezifferung des Chromons: 

als Ringglied fungiert, sind zuerst vor wenigen Jahren von Ruhemann¹⁾ erhalten worden, wenn auch nicht bei den einfachen Chromonen selbst²⁾, so doch bei den um eine Phenylgruppe reicherem Flavonen. Die Herstellung der Thioflavone erfolgte nicht wie im ersten Falle durch Substitution, sondern auf synthetischem Wege: Durch Paarung von Phenylpropiolsäure-äthylester mit Thiophenol-natrium gelangte Ruhemann zu dem β -Phenylmercapto-zimtsäureester. Die durch Verseifen desselben mittels Alkalies entstehende freie Phenthio-zimtsäure (I.) wandelt sich durch Phosphorpentachlorid und darauf folgende Einwirkung von Aluminiumchlorid über das Säurechlorid (II.) unter Ringschluß in 1-Thio-flavon (III.) nach folgendem Schema um:



Für die Synthese des dem Thioflavon entsprechenden Thiochromons läßt sich nach Ruhemann³⁾ die Methode nicht benutzen, weil der Phenylthiofumarsäureester,



nicht, wie erforderlich, in die freie Säure übergeführt werden kann, sondern durch Alkalien — selbst bei gewöhnlicher Temperatur — vollständig zersetzt wird⁴⁾.

Nachdem im Jahre 1913 Simonis und Petschek⁵⁾ den Nachweis geführt haben, daß Phenole (mit unbesetzter α -Stellung zum Hydroxyl) sich mit β -Ketonsäureestern zu Chromonen kombinieren lassen und zwar dadurch, daß man als kondensierendes Agens Phosphorpenoxyd benutzt, lag es nahe zu versuchen, diese Reaktion auch auf das Thiophenol zu übertragen, um auf diesem Wege zu den noch unbekannten 1-Thio-chromonen zu gelangen. Es durfte in diesem Sonderfalle eher ein günstiges Ergebnis erwartet werden, als bei den (bisher negativ verlaufenen) Versuchen, die gleichen Komponenten zu 1-Thiocumarinen zu kombinieren, da die letztere Paarungsart unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure zustande kommt, diese aber das Thiophenol angreift und für die Reaktion unbrauchbar macht⁶⁾. Im Gegensatz hierzu läßt Phosphorpenoxyd das Thiophenol intakt.

¹⁾ B. 46, 2188, 3384 [1913]; 47, 119 [1914]. ²⁾ B. 46, 3386 [1913].

³⁾ B. 46, 3386 [1913].

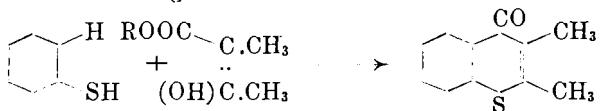
⁴⁾ Ruhemann und Stepleton, Soc. 77, 1182 [1900].

⁵⁾ B. 46, 2014 [1913].

⁶⁾ Man vergleiche unsere vorhergehende Abhandlung.

Als β -Ketonsäureester wählten wir zunächst den Methyl-acetessigester, welcher auch bei den Chromonsynthesen von Simonis und Petschek diesen Forschern die relativ besten Ausbeuten lieferte.

Einige informatorische Vorversuche ließen dann auch bald erkennen, daß der Methylacetessigester sich leicht und willig mit dem Thiophenol unter bestimmten Bedingungen zum 1-Thio-2,3-dimethyl-chromon vereinigen läßt:



Das so erhaltene, in 1-Stellung geschwefelte Chromon ist im Gegensatz zu dem 4-Thiodimethylchromon vollkommen farb- und geruchlos; ferner ist das Schwefelatom außerordentlich fest gebunden, und es zeigt, seiner Bindungsart entsprechend, keine Neigung zur Substitution durch Sauerstoff.

Es ergibt sich somit ein neuer Weg zur synthetischen Darstellung von Verbindungen mit einem schwefelhaltigen Sechsringe, als deren

Grundkörper das Penthienphen¹⁾, angesprochen werden kann.

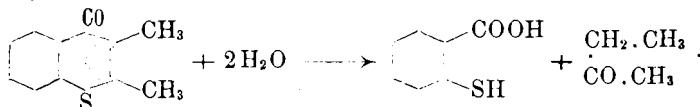
Da die Darstellungsweise mit wesentlichen experimentellen Schwierigkeiten nicht verknüpft ist, andererseits β -Ketonsäureester in großer Zahl bekannt und vielfach leicht zugänglich sind, so läßt sich die Reaktion, soweit sich bis jetzt übersehen läßt, zur Gewinnung von Benzo-penthiophenonen (1-Thiochromonen) mannigfacher Art ausnutzen.

Dabei verläuft die Reaktion durchaus eindeutig, denn das Verhalten der entstehenden Körper, insbesondere das gegen Hydroxylamin, ist für ihre Natur als Chromone bestimmend. Während Cumarine mit Hydroxylamin keine Cumarinoxime bilden, liefern die Chromone ganz glatt die zugehörigen Oxime. Der Eintritt von Schwefel in das Chromongerüst erwies sich für diese Reaktion belanglos. Das Gleiche zeigte sich bezüglich der Einwirkung von Halogenwasserstoffen: Die additionellen Produkte sind bei den 1-Thiochromonen nicht weniger beständig, als bei den Chromonen, während sie bei den Cumarinen infolge rapider Zersetzung in trocknem Zustande kaum isolierbar sind.

Zur Identifizierung eines Körpers als Chromonverbindung eignet sich nach Simonis und Lehmann²⁾ auch vorzüglich die Aufspaltung

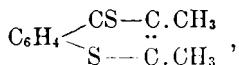
¹⁾ Krekeler, B. 19, 3266 [1886]. ²⁾ B. 47, 693 [1914].

zu der betreffenden Salicylsäure. Diese braucht nicht wie bei den Cumarienen auf oxydativem Wege zu erfolgen, sondern sie vollzieht sich bei den Chromonen auch schon durch Hydrolyse unter dem Einfluß von siedender, verdünnter Natronlauge. Als wir das Thio-dimethylchromon dieser Reaktion unterwarfen, erzielten wir in ganz entsprechender Weise eine Spaltung in Thio-salicylsäure und Äthylmethylketon:



Die Spaltung verläuft allerdings in diesem Falle wesentlich langsamer, als bei den ungeschwefelten Chromonen: bei dreistündigem Kochen wurden nur 25 % des angewandten Chromons gespalten; da aber der Rest vollkommen intakt war, beispielsweise eine Eliminierung des Schwefelatoms auch nicht in Spuren stattgefunden hatte, so darf man annehmen, daß bei genügend langem Kochen eine vollkommene Spaltung erzielt werden kann.

3. In dem Dimethyl-1-thiochromon konnten wir durch Verschmelzen mit Phosphorpentasulfid das Carbonyl-Sauerstoffatom nach dem Vorgange von Simonis und Rosenberg¹⁾ ohne Schwierigkeit durch Schwefel substituieren und erhielten auf diese Weise das Dimethyl-dithiochromon,



das in Farbe und Geruch dem 4-Monothio-dimethylchromon wiederum gleichkommt. Bei der Paarung mit Phenylhydrazin bildet sich unter Eliminierung des Schwefels der CS-Gruppe das Monothio-dimethylchromon-phenylhydrazon, dessen Reindarstellung bisher allerdings noch nicht ganz geglückt ist. Beide neue geschwefelten Chromone konnten durch eine Reihe additioneller Verbindungen, insbesondere solchen mit Metallsalzen²⁾, charakterisiert werden.

Experimenteller Teil.



In ein kleines, weithalsiges Kölbchen werden 15—20 g trocknes Phosphorpentoxyd eingewogen. Nach dem Einbetten in zerstoßenes

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Simonis und Elias, B. 48, 1499 [1915]: H. A. Freiherr von Rechenberg, Dissert., Berlin Univ., Febr. 1916.

Eis läßt man eine innige Mischung von 5 g Thiophenol¹⁾) und 5 g Methylacetessigsäure-methylester aus einem Tropftrichterchen unter beständigem Umrühren des Phosphorpentoxyds zutropfen. Sollte hierbei die sich gelb färbende Masse feucht und breiig werden, so setzt man noch Phosphorpentoxyd hinzu.

Nach vollständiger Vereinigung wird der lose verschlossene Kolben 1—2 Stunden in einem Thermostaten auf 100° erhitzt. Hierbei färbt sich die Masse braun und wird zähflüssig. Zur Isolierung des gesuchten Reaktionsproduktes löst man die Masse nunmehr in Wasser, stumpft zweckmäßig die Phosphorsäure mit Natronlauge bis fast zur Neutralisation ab und äthert bis zur Erschöpfung aus.

Dem Äther entzieht man durch wiederholtes Ausschütteln mit 5 proz. Kalilauge das nicht in Reaktion getretene Thiophenol und die sauren Nebenprodukte, wäscht schließlich noch mit Wasser die anhaftende Lauge fort und destilliert dann den Äther ab. Es hinterbleibt ein bräunliches, dickflüssiges Öl, aus welchem nach kurzem Stehen in der Kälte sich schöne Krystalle abscheiden. Diese stellen das Dimethylthiochromon dar. Durch Umkristallisieren aus heißem, absoluten Alkohol erhält man die Verbindung ganz rein in Form von farblosen, glänzenden Säulen vom Schmp. 110°. Die Ausbeute beträgt 1.2 g, also 17 % der theoretischen.

0.1745 g Sbst.: 0.4420 g CO₂, 0.0850 g H₂O. — 0.2181 g Sbst.: 0.2653 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀OS. Ber. C 69.42, H 5.30, S 16.86.
Gef. » 69.08, » 5.45, » 16.71.

Das Dimethyl-1-thiochromon ist völlig geruchlos. Beim Erhitzen sublimiert es und destilliert unzersetzt, um in farblosen Nadeln und Säulen wieder anzuschießen. Es ist in heißem Wasser etwas löslich und krystallisiert beim Erkalten in Nadeln aus. Organische Lösungsmittel nehmen es leicht auf. Auch Petroläther löst in der Siedehitze. Schwefelsäure gibt eine farblose Lösung. Alkali ist auch beim Kochen nicht imstande, das Schwefelatom zu eliminieren. 25-prozentige Salzsäure löst nicht besser als Wasser, rauchende löst leicht unter Bildung des Chlorhydrats (siehe weiter unten).

Eine siedende wäßrige Lösung entfärbt Permanganat.

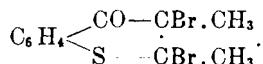
Sehr charakteristisch ist folgende Reaktion: Versetzt man eine Lösung von Dimethyl-thiochromon in Petroläther mit einer Lösung von Brom im gleichen Lösungsmittel, so fällt sogleich ein

¹⁾ Die Operation muß nicht nur unter einem gutziehenden Abzuge ausgeführt werden, sondern es empfiehlt sich auch das Arbeiten in Handschuhen, da die Thiophenol-Dämpfe die Haut stark angreifen.

oranger, amorpher Niederschlag aus, der schnell zu Boden sinkt bezw. sich an den Gefäßwandungen festsetzt und dadurch leicht mit Ligroin gründlich ausgewaschen werden kann. Die eigelben Körner werden beim Benetzen mit Wasser vorübergehend rot, und es tritt Geruch nach Brom auf.

Die Substanz ist das

2.3-Dimethyl-1-thiochromon-dibromid,



Dieses Dibromid ist nur begrenzt haltbar, insbesondere nur so lange es vor der Einwirkung von Wasser oder auch feuchter Luft geschützt ist. Es hat den Zersetzungspunkt 132°.

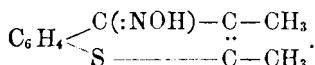
0.1444 g Sbst.: 0.1537 g Ag Br.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OSBr}_2$. Ber. Br 45.69. Gef. Br 45.29.

Beim Übergießen mit kaltem, schneller mit heißem Wasser wird das Brom quantitativ als solches wieder abgespalten, und es krystallisiert aus der milchigen Lösung das regenerierte Dimethyl-thiochromon in Nadeln vom Schmp. 109—110° aus.

Das Dibromid ist in absolutem Alkohol, Chloroform und Benzol mit intensiv gelber Farbe löslich, schwerer in Äther. Eine Krystallstruktur ist auch unter dem Mikroskop nicht zu beobachten. Die Substanz riecht nach Brom. Bringt man einige Körnchen auf blaues Lackmuspapier, so wird das Papier an der betreffenden Stelle rot gefärbt. Entsprechend sinkt dann auch der Schmelzpunkt des Produktes herab — ein Verhalten, das auf wachsende Zersetzung zurückzuführen ist.

2.3-Dimethyl-1-thiochromon-Oxim,



2 g Dimethyl-thiochromon werden in 30 ccm Alkohol gelöst und unter Kühlung mit stark abgekühlten Lösungen von 1.8 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 6 ccm Wasser und 4 g Kaliumhydroxyd in 6 ccm Wasser versetzt. Nach kurzem Digerieren bringt man das ausgeschiedene Dimethyl-thiochromon durch Erwärmen wieder in Lösung (wobei ein unlöslicher Rückstand von Chlorkalium hinterbleibt) und lässt die Masse im Thermostaten bei 60° so lange, bis eine herausgenommene Probe sich in Wasser klar löst, d. h. alles Thiochromon umgesetzt ist. Man verdünnt dann mit Wasser und fällt aus dem alkalischen Filtrat durch Ansäuern das Oxim aus. Das abgeschiedene Öl erstarrt bei starkem Abkühlen. Der Rest krystallisiert in schönen Prismen aus. Ausbeute 80 %. Schmp. 62—63° (aus Alkohol).

0.1213 g Sbst.: 0.1380 g BaSO₄. — 0.1495 g Sbst.: 9.1 ccm N (19.5°, 758 mm).

C₁₁H₁₁NOS. Ber. S 15.63, N 6.92.

Gef. » 15.63, » 7.10.

Die farb- und geruchlosen Nadeln sind in organischen Solvenzien leicht löslich, desgleichen in Alkalien; aber auch Wasser löst in der Hitze beträchtlich. Die wässrige Lösung wird durch viele Metallsalzlösungen ausgefällt: Bleiacetat gibt eine gelbe Fällung, Eisenchlorid eine braungelbe, Kupfersulfat eine blaßgelbe, Silber- und Quecksilberlösungen geben weiße Fällungen.

Das gelbe Bleisalz wurde näher untersucht. Es ist in Wasser völlig unlöslich, daher auf Bleireaktion auswaschbar.

Beim Veraschen mit Schwefelsäure ergaben:

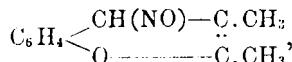
0.2570 g Sbst.: 0.1280 g PbSO₄.

(C₁₁H₁₀SNO)₂Pb. Ber. Pb 33.67. Gef. Pb 34.02.

Die Zusammensetzung entspricht also derjenigen eines normalen Bleisalzes des Dimethyl-thiochromon-Oxims. Das Salz ist amorph. Es erweicht beim Erhitzen im Capillarrohr von 100° ab und bildet bei 195° eine dunkelgelbe, klare Flüssigkeit.

Der niedrige Schmp. 62° des Oxims ist bemerkenswert. Er liegt fast 100° tiefer als derjenige des schwefelfreien Dimethyl-chromonoxims (Schmp. 159°), während die Schmelzpunkte der Ausgangskörper sich nicht wesentlich unterscheiden — Dimethyl-chromon 97°, Dimethyl-thiochromon 110° — die Thioverbindung im letzteren Falle sogar noch etwas höher schmilzt. (Man vergl. die Tabelle am Schluß.)

Vermutlich ist der Unterschied der Oxime in ihrer Konstitution begründet, und es dürfte in dem schwefelhaltigen Oxim die normale Form vorliegen, während die Eigenschaften des schwefelfreien nach Simonis und Petschek eine Konstitution als Nitrosodimethylchromen:



wahrscheinlich machen¹⁾.

Ein weiteres Argument für letztere Annahme ist darin zu finden, daß das schwefelfreie Oxim im Gegensatz zum schwefelhaltigen keine Metallsalzfällungen gibt.

Die Frage, ob überhaupt durch das Hydroxylamin in Chromonen der Carbonyl-Sauerstoff oder etwa der Ring-Sauerstoff²⁾ ersetzt wird ist für das schwefelhaltige Analoge durch obige Analysen gelöst.

¹⁾ B. 46, 2016 [1913]; vergl. auch B. 47, 696 [1914].

²⁾ Vergl. Guthzeit und Epstein, B. 20, 2112 [1887].

Dimethyl-thiochromon-Chlorhydrat, $[C_{11}H_{10}OS]_2 \cdot HCl + 2H_2O$.

Das Dimethylthiochromon wird von konzentrierter Salzsäure unter Salzbildung leicht aufgenommen. Die Lösung ist kräftig gelb gefärbt. Beim starken Abkühlen einer konzentrierten Lösung scheiden sich weiße, seidenglänzende, flache Nadeln aus, die in der salzauren Suspension haltbar sind.

Nach schnellem und mehrfachem Abpressen auf Ton zeigen die trocknen Nadeln den Schmp. 98°. Sie sind aber nunmehr unstabil. Untergelegtes blaues Lackmuspapier wird in wenigen Minuten an der Berührungsstelle rot gefärbt. Schneller erfolgt die Abspaltung der Salzsäure durch Eintragen der Substanz in Wasser. Die hierbei restlose Spaltung erlaubt die Bestimmung des Salzsäuregehalts durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Lauge.

0.2114 g des Salzes wurden in Wasser suspendiert und verbrauchten 4.80 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge.

$[C_{11}H_{10}OS] \cdot HCl + 2H_2O$. Ber. HCl 8.06. Gef. HCl 8.29.

Das ausgeschiedene Dimethylthiochromon erwies sich nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen als halogenfrei und zeigte den scharfen Schmp. 110°. Das Mol Chlorwasserstoff ist also nur in loser Form angelagert, vermutlich unter Bildung eines Sulfoniumsalzes. Die leichte Zersetzung erschwert die Reindarstellung der Verbindung in hohem Maße. Beim Trocknen verliert sie neben der Salzsäure auch die beiden Wassermoleküle. Die oben angegebene und durch Titration bestätigte Formel stimmt mit derjenigen des analogen schwefelfreien Produkts¹⁾ überein.

Hydrolytische Spaltung des Dimethyl-thiochromons.

Nach dem Befunde von Simonis und Lehmann ist das Dimethylchromon durch siedende verdünnte Natronlauge zu Salicylsäure und Äthylmethylketon hydrolysierbar. Wir wandten diese für Chromone typische Reaktion auch auf das Dimethylthiochromon an, um eine weitere Stütze für die Natur der Verbindung als Chromon zu erhalten. 1 g der Verbindung wurde mit 2 g Natriumhydroxyd und 50 g Wasser zunächst nach Vorschrift eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Da eine Lösung des ölichen Dimethylthiochromons nicht erfolgte, wurde noch weitere zwei Stunden die Masse im Sieden erhalten und dann trotz unvollkommener Lösung erkalten gelassen. Die Öltropfen erstarrten dabei zu weißen Flocken, die durch Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Alkohol sich unschwer als unverändertes

¹⁾ Simonis und Elias, B. 48, 1506 [1915].

Dimethylthiochromon vom Schmp. 110° (0.75 g = 75 %) identifizieren ließen.

Das alkoholische Filtrat war frei von Schwefelnatrium (Probe mit Nitroprussidnatrium). Beim Ansäuern ballte sich die zunächst milchige Fällung beim Umrühren zu weißen Flocken zusammen. Diese zeigten nach dem Abfiltrieren einen schwachen Geruch nach Nerolin, ließen sich aus siedendem Wasser zu kleinen farblosen Blättchen umkristallisieren und hatten dann den Schmp. 164° . Der Gehalt an Schwefel, die vorübergehende Blaufärbung mit Eisenchlorid, die Rottfärbung beim Erhitzen mit Schwefelsäure, das gelbe, unlösliche Silbersalz und die Überführung in das bei 289° schmelzende Disulfid ließen das Vorliegen einer Thiosalicylsäure $\text{C}_6\text{H}_4<\begin{smallmatrix}\text{COOH} \\ \text{SH}\end{smallmatrix}$ scharf erkennen, und zwar handelt es sich um die farblose sogen. α -Thiosalicylsäure¹⁾ und nicht um die länger bekannte gelbe Modifikation²⁾.

Innerhalb drei Stunden waren also 25 % des Dimethylthiochromons hydrolytisch wie folgt gespalten worden:



(Die Bildung des Äthylmethylketons wurde während des Siedens an dem typischen Geruch dieses Ketons in den Dämpfen des Rückflußkühlers erkannt.)

Es unterliegt keinem Zweifel, daß bei entsprechender Verlängerung der Dauer des Siedeprozesses die Spaltung auch bis zur relativen Vollständigkeit durchgeführt werden kann.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Dimethyl-thiochromons,
 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OS}, \text{HgCl}_2$.

Man löst 1 Mol Dimethylthiochromon in absolutem Äther, desgleichen 1 Mol Quecksilberchlorid, vereinigt beide Lösungen und engt nach Bedarf ein. Es kristallisiert dann mikroskopisch flache, glashelle Blättchen aus. Schmp. 206° nach teilweiser Zersetzung von 198° ab.

0.1410 g Sbst.: 0.1465 g CO_2 , 0.0255 g H_2O . — 0.2099 g Sbst.: 0.1081 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OS}, \text{HgCl}_2$ (461.07). Ber. C 28.63, H 2.19, S 6.96.
 Gef. » 28.34, » 2.02, » 7.07.

Die Formel dieses Salzes stimmt mit derjenigen des isomeren 4-Thiodimethylchromon-Mercurichlorids überein und entspricht auch derjenigen des

¹⁾ O. Hinsberg, B. 43, 652 [1910].

²⁾ Handbuch Beilstein II*, 900.

schwefelfreien analogen Salzes¹⁾. Das Gleiche gilt auch von dem folgenden Platinchlorid-Doppelsalze²⁾ und dem Uranylchlorid-Doppelsalz²⁾.

Platinchlorid-Doppelsalz, $(C_{11}H_{10}OS)_2, H_2PtCl_6 + 2H_2O$.

Statt des Äthers wurde in diesem Falle konzentrierte Salzsäure als Lösungsmittel verwendet. Aus den vereinigten Lösungen der Komponenten krystallisiert die Doppelverbindung bei kürzerem oder längerem Stehen (je nach der Konzentration) aus.

0.1334 g Sbst.: 0.1575 g CO_2 , 0.0414 g H_2O . — 0.1339 g Sbst.: 0.0319 g Pt.
 $(C_{11}H_{10}OS)_2, H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. C 31.97, H 3.19, Pt 23.61.
 Gef. » 32.19, » 3.47, » 23.80.

Das Doppelsalz bildet prächtige orange Prismen, die beim langsamem Krystallisieren eine beträchtliche Größe annehmen. Sie zerspringen beim Erhitzen auf dem Platinblech. Die zerriebene Substanz hat den Zersetzungspunkt 192°. Von kaltem Wasser wird die Verbindung spontan in die Komponenten gespalten und man erhält weißes Thioldimethylchromon neben der gelben sauren Lösung der Platinchloridwasserstoffsäure.

Uranylchlorid-Doppelsalz, $(C_{11}H_{10}OS)_2, UO_2Cl_2$.

Die Komponenten (Dimethylthiochromon und Uranylchlorid) wurden auch in diesem Falle in rauchender Salzsäure gelöst. Beim Vereinigen der Lösungen scheiden sich elfenbeinfarbige Nadeln aus, die auf Ton gebracht, an der Luft gelb werden.

0.1685 g Sbst.: 0.2267 g CO_2 , 0.0459 g H_2O .
 $(C_{11}H_{10}OS)_2, UO_2Cl_2$ (721.7). Ber. C 36.58, H 2.79.
 Gef. » 36.69, » 3.05.

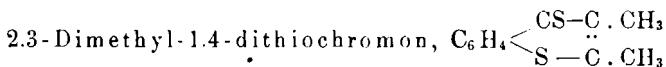
Goldchlorid-Doppelsalz, $[C_{11}H_{10}OS]_2, HAuCl_4$.

Im Gegensatz zu den bisher dargestellten Goldchlorid-Doppelsalzen von Chromonen³⁾, die aus Lösungen von rauchender Salzsäure ausgeschieden waren, wandten wir bei dieser Gelegenheit absoluten Äther als Lösungsmittel für beide Komponenten an, um die Zusammensetzung des aus Äther erhaltenen Produktes zu studieren. Das so entstehende Salz bildet ein gelbliches Krystallpulver und scheidet sich beim Zusammengießen der ätherischen Lösungen von Dimethylthiochromon und gelbem Goldchlorid gleich aus. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt es nicht., sondern zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 150° allmählich.

0.1960 g Sbst.: 0.2660 g CO_2 , 0.0590 g H_2O . — 0.1602 g Sbst.: 0.0441 g Au. — 0.1862 g Sbst.: 0.1508 g AgCl.
 $(C_{11}H_{10}OS)_2, HAuCl_4$. Ber. C 36.67, H 2.92, Au 27.39, Cl 19.70.
 Gef. » 37.01, « 3.36, » 27.50, » 20.03.

¹⁾ Simonis und Elias, B. 48, 1505 und 1509 [1915]. ²⁾ Ibid. 1513.

³⁾ Simonis und Elias, B. 48, 1512 [1915]. Frhr. v. Rechenberg, Dissert. cit.



Einige Gramm des Dimethyl-thiochromons werden mit dem gleichen Gewicht Phosphor-pentasulfid fein zerrieben und im Porzellantiegel unter stetem Umrühren wenige Minuten bei 120° geschmolzen. Die beim Erkalten erstarrende Masse wird dann wiederholt mit siedendem absoluten Alkohol¹⁾ ausgezogen und die nach dem Filtrieren der vereinigten Auszüge mit Wasser ausgefällte Masse mehrfach aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die Substanz bildet schöne, rotbraune, irisierende, derbe Nadeln, die sowohl in fester Form wie auch in Lösung Pleochroismus zeigen. Schmp. 106°.

0.1560 g Sbst.: 0.3680 g CO₂, 0.0727 g H₂O. — 0.1305 g Sbst.: 0.2995 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀S₂. Ber. C 64.01, H 4.88, S 31.11.

Gef. » 64.33, » 5.22, » 31.51.

Die Ausbeute ist wechselnd und beträgt nicht über 50—60 %, der Theorie. Wenn man das Dimethyldithiochromon in alkoholischer Lösung mit etwas Kupferpulver kocht, so wird es völlig geruchlos. Die auskristallisierenden Nadeln haben ihre Farbe nicht verändert, werden nur etwas heller gelb.

In kaltem Alkohol, Benzol oder Äther ist die Verbindung schwer löslich. Die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt. Auch Wasser löst in der Siedehitze kleine Anteile unter Gelbfärbung auf. 25-prozent. Salzsäure löst nicht besser als Wasser, dagegen tritt mit rauchender Salzsäure spontane Lösung, vermutlich unter Salzbildung, ein. Auf Zusatz von Wasser trübt sich die dunkelgelbe Lösung und es scheidet sich ein eigelber Niederschlag von Dimethyldithiochromon in Form mikroskopischer Nadeln aus.

Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge wird das Dithiochromon allmählich hydrolysiert. Kleine, fein verteilte Mengen gehen schon nach kurzem Kochen in Lösung. Diese zeigt eine gelbliche Trübung, ist aber frei von Schwefelnatrium. Beim Ansäuern fällt eine gelbe Säure von fäkalartigem Geruch aus, und es entwickelt sich nunmehr Schwefelwasserstoff. Dieses Verhalten macht, im Verein mit dem früher Erörterten, die Zusammensetzung des Niederschlages als Dithiosalicylsäure, C₆H₄(SH).CSOH (die bisher noch unbekannt und naturgemäß sehr zersetztlich ist), wahrscheinlich.

Versetzt man eine Benzollösung des Dimethyldithiochromons mit einer benzolischen Bromlösung, so trübt sie sich unter Abscheidung eines roten Öles von den typischen Eigenschaften des Brömischeswefels.

¹⁾ Benzol löst in diesem Falle zu wenig.

Aus der abdekantierten Lösung scheiden sich nach einiger Zeit gelbe, bromhaltige Nadeln aus, mit deren Untersuchung wir zurzeit noch beschäftigt sind.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Als molekulare Mengen von Dimethyldithiochromon und Phenylhydrazin in absolutem Alkohol am Rückflußkühler mit Kupferpulver¹⁾ längere Zeit erhitzt wurden, trat eine Kondensation nicht ein; das Dithiochromon wurde vielmehr unverändert zurückgehalten. Bei der Wiederholung wurde statt des Kupferpulvers Kalilauge (einige Tropfen) als kondensierendes Agens zugesetzt. Hierbei tritt ein Farbenumschlag ein und die nach einstündigem Kochen angesäuerte Lösung riecht deutlich nach Schwefelwasserstoff. Das Reaktionsprodukt fällt aus der mit Wasser versetzten und angesäuerten Lösung teilweise als schwarzes Öl, teilweise (bei starkem Abkühlen) als amorphe, feste braune Masse aus. Letztere schmilzt bei 60–65°, neigt zum Verschmieren und konnte nur unter großen Verlusten in fester Form aus siedendem Alkohol wiedergewonnen werden. Eine Krystallstruktur war auch dann ebensowenig zu beobachten, wie ein schärferer Schmelzpunkt. Die Substanz enthält neben Schwefel auch Stickstoff und ist vermutlich das gesuchte Dimethylthiochromon-phenylhydrazon in nicht ganz reiner Form. Denn es ist nicht unwahrscheinlich, daß infolge der basischen Natur des Phenylhydrazins auch teilweise das Ring-Schwefelatom substituiert wird²⁾. Organische Solventien lösen die Verbindung mit intensiv gelber Farbe.

Das Goldchlorid-Doppelsalz des Dimethyldithiochromons, $C_{11}H_{10}S_2$, $AuCl_3$ fällt beim Vereinigen der Lösungen von Dimethyldithiochromon und Goldtrichlorid in absolutem Äther als braunes Pulver aus. Dieses hat keinen Schmelzpunkt.

0.1730 g Sbst.: 0.1656 g CO_2 , 0.0316 g H_2O . — 0.1332 g Sbst.: 0.0512 g Au.

$C_{11}H_{10}S_2$, $AuCl_3$ (509.8). Ber. C 25.89, H 1.97, Au 38.68.

Gef. » 26.10, » 2.04, » 38.44.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz, $C_{11}H_{10}S_2$, $HgCl_2$,

bildet eine weiße Fällung durch Vereinigung absolut-ätherischer Lösungen von Dimethyldithiochromon und Quecksilberchlorid.

0.1470 g Sbst.: 0.1505 g CO_2 , 0.0310 g H_2O .

$C_{11}H_{10}S_2$, $HgCl_2$ (477.14). Ber. C 27.66, H 2.11.

Gef. » 27.92, » 2.36.

¹⁾ S. Rosenberg, Dissert., einger. der Universität Berlin 1914. H. Simoni: Die Cumarine (F. Enke, Stuttgart 1916), Seite 259.

²⁾ Vergl. Guthzeit und Epstein, B. 20, 2112 [1887].

Der besseren Übersicht halber sei noch folgender
Tabellarischer Vergleich der Eigenschaften des 2,3-Dimethyl-
chromons und seiner Thio-Abkömmlinge
beigefügt.

Verbindung	Schmp.	Aussehen	25-proz. Salzsäure	Brom	Oxim
2,3-Dimethyl-chromon	97°	farblose Prismen	löslich unter Bildung des Salzsäuresalzes	farbloses Dibromid	farblose Nadeln Schmp. 159°
4-Thio-derivat	120°	rote, lange Nadeln	nicht löslich, Farberscheid. kein festes Chlorhydrat	Farberscheidung; kein Dibromid	
1-Thio-derivat	110°	farblose Prismen	wenig löslich; dagegen in 40-proz. Salzsäure leicht löslich	gelbes Dibromid	farblose Nadeln Schmp. 62—63°
1,4-Dithio-derivat	106°	braunrote Nadeln	desgl., bildet kein festes von Schwefel Chlorhydrat	Austausch	

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.

75. W. Wöllmer: Über die Bitterstoffe des Hopfens.

[Erste Mitteilung, aus dem gärungschemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule und der wissenschaftl. Station für Brauerei in München.]

(Eingegangen am 21. Februar 1916.)

In dem harzigen Sekret der Lupulindrüsen, welche botanisch Haargebilde der Hopfendolde darstellen, sind zwei krystallisierende stickstofffreie Bitterstoffe enthalten, die technisch von großer Bedeutung sind, da sie die Träger des bitteren Geschmackes und der antiseptischen Eigenschaften des Hopfens sind. Trotz ihres praktischen Wertes, und obwohl sie im Hopfen in verhältnismäßig großen Mengen enthalten und nicht allzu schwer daraus zu isolieren sind, ist über ihre chemische Natur noch recht wenig bekannt.

Von den älteren Arbeiten, die sich mit diesem Gegenstand befassen, sind nur die von Bungener¹⁾ und von Hayduck²⁾ von Bedeutung. Hayduck brachte zum ersten Mal einige Klarheit in die bis dorthin herrschende Verwirrung über die Harze und Bitterstoffe

¹⁾ Bl. [2] 45, 487 [1886].

²⁾ Wochenschr. f. Brauerei 1888, 937.