

verflüchtigt, da bei vollständigem Abdampfen zuletzt eine Rotfärbung eintritt. Im Vakuum über Schwefelsäure krystallisierte der Äther-Rückstand sehr langsam in warzenförmigen Gebilden. Nach mehrtägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure konnte das völlig fest gewordene Produkt aus Chloroform umkrystallisiert werden. Es löst sich sehr leicht in Äther, leicht in Wasser und Alkohol, leicht in heißem, etwas schwerer in kaltem Benzol und Chloroform; in Petroläther ist es unlöslich. Aus Chloroform umkrystallisiert, ordnen sich derbe Prismen und lange Nadeln zu rosettenförmigen Krystallgebilden vom Schmp. 87°.

Eisenchlorid ruft eine blaue, Alkali eine rote Färbung hervor.

0.1329 g Sbst.: 0.1848 g CO<sub>2</sub>, 0.0330 g H<sub>2</sub>O. — 0.1776 g Sbst.: 0.1773 g Ag Br.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br (188.99). Ber. C 38.11, H 2.67, Br 42.29.

Gef. » 37.95, » 2.78, » 42.48.

Sein nach Schotten-Baumann erhaltener Dibenzoyl ester löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Äther, etwas schwerer in Tetrachlorkohlenstoff. Aus Eisessig oder Alkohol Balken vom Schmp. 111°.

0.1407 g Sbst.: 0.0673 g Ag Br.

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Br (397.12). Ber. Br 20.13. Gef. Br 20.35.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

# **189. F. Arndt: Thio-flavanone, Thio-chromanone und -chromonole.** (Gemeinsam mit den HHrn. W. Flemming, E. Scholz und V. Löwensohn.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 20. März 1923.)

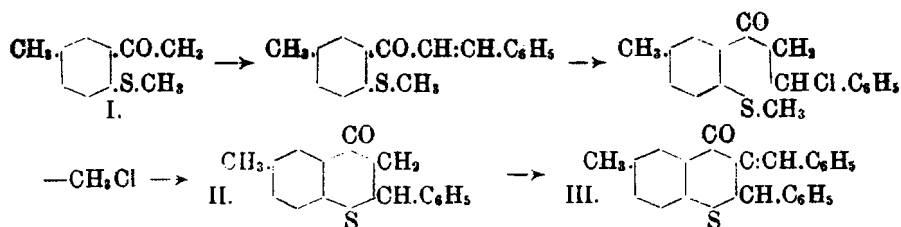
Seit einigen Semestern sind mit obigen und anderen Mitarbeitern größere Versuchsreihen in der Thiopyron-Reihe in Gang, deren Veröffentlichung erst für später vorgesehen war, weil sie noch nicht abgeschlossen sind. Im Heft 3 dieser »Berichte« erschienen jedoch eine Arbeit von F. Krollpfeiffer und W. Schäfer<sup>1)</sup> über die Darstellung von Tetralonen aus  $\gamma$ -Aryl-buttersäuren, sowie eine Arbeit von K. Zahn<sup>2)</sup> über Keto-thiazine, welche, obschon nicht in unser Gebiet gehörig, mit manchen unserer Wege und Gesichtspunkte soviel Ähnlichkeit aufweisen, daß einiges von unseren Ergebnissen schon jetzt mitgeteilt werden soll, um den Schein einer Beeinflussung durch die genannten Arbeiten zu vermeiden.

Unser Ausgangspunkt war die Frage, ob bei den Flavon-Farbstoffen ein Ersatz des Ring-Sauerstoffes durch Ring-Schwefel eine ähnliche Vertiefung der Farbe bewirken würde, wie sie der Thioindigo gegenüber dem gelben Oxindigo aufweist, sowie, ob auch von sechsgliedrigen, entsprechend gebauten schwefelhaltigen Ringsystemen sich thioindigoide Farbstoffe gewinnen lassen würden.

Ein Thioflavonderivat, nämlich die Benzalverbindung (III) des 6-Methyl-thioflavanons (II), wurde erstmalig von v. Auwers und mir<sup>3)</sup> erhalten durch Kondensation des *o*-Aceto-*p*-thiokresol-methyläthers (I) mit Benzaldehyd und Salzsäuregas:

<sup>1)</sup> B. 56, 620 [1923].      <sup>2)</sup> B. 56, 578 [1923].

<sup>3)</sup> K. Auwers und F. Arndt, B. 42, 2706 [1909].



Entscheidend für diese Auffassung des Reaktionsverlaufs war die Tatsache, daß auch das am Schwefel äthylierte Homologe zu I das gleiche Produkt III gab, also das am Schwefel haftende Alkyl als Chloralkyl abgespalten sein mußte. Da jedoch nur das Endprodukt III, nicht das Thioflavanon II zu fassen war, so fehlte ein bündiger Beweis.

In der Zwischenzeit sind Thioflavone von S. Ruhemann<sup>4)</sup> durch Kondensation von Phenyl-propionssäure-ester mit Thiophenolen, Überführung der entstandenen  $\beta$ -Arylmercapto-zimtsäure-ester in die Chloride und Ringschluß der letzteren mittels Aluminiumchlorids dargestellt worden; ähnlich hat Simonis<sup>5)</sup> ein Thio-dimethyl-chromon gewonnen. Diese Flavone und Chromone sind jedoch farblos, und es führt von ihnen kein Weg zu den einfachsten eigentlichen Farbstoffen, den Flavonolen und Chromonolen; solcher mußte vielmehr über die bisher unbekannten Thioflavane bzw. Thiochromanone gehen.

Thioflavane waren zu erwarten auf einem im Prinzip dem Ruhemannschen entsprechenden Wege, wenn statt von Phenyl-propionssäure von Zimtsäure ausgegangen wurde. Den ersten Schritt dieses Weges hat schon Posner<sup>6)</sup> getan, welcher Thiophenol mit Zimtsäure in Eisessig-Salzsäure kondensierte. Jedoch hat er auf eine Isolierung der so entstandenen  $\beta$ -Phenylmercapto-hydrozimtsäure, welche er für »unbequem zu handhaben« erklärt, verzichtet und das Reaktionsprodukt gleich durch Oxydation in die entsprechende Sulfonsäure übergeführt. Mit der Isolierbarkeit der für uns erforderlichen, nicht oxydierten Arylmercapto-hydrozimtsäuren ist es aber nicht so schlecht bestellt. Unsere Versuche wurden hauptsächlich in der von *p*-Thiokresol ausgehenden Reihe ausgeführt, nicht nur weil dies ein wohlfeiles Ausgangsmaterial ist, sondern auch um das daraus zu gewinnende Benzal-6-methyl-thioflavanon III mit dem auf dem früheren Wege aus I dargestellten identifizieren zu können; letzterer Weg ist nämlich nur in dieser Reihe gangbar, weil sich ein Stoff vom Typus I mit Acetyl in *o*-Stellung, nur bei besetzter *p*-Stellung gewinnen läßt. Die Tolyreihe bietet auch den Vorteil, daß die *p*-Tolylmercapto-hydrozimtsäure IV ein schwer lösliches Natriumsalz bildet und dadurch sehr leicht isolierbar ist. Jedoch macht auch die Reingewinnung der Phenyl-säure V keine Schwierigkeit.

Der Ringschluß dieser Säuren zum Thioflavanon ist nach dem Ruhemannschen Verfahren möglich; einfacher und glatter geschieht er aber durch Erwärmen mit Phosphorpentoxyd oder besser Phosphoroxychlorid. Mit ersterem entsteht neben Thioflavanon II infolge einer nicht aufklärten Oxydation auch das Thioflavanon VII. (Letzteres kann man aus

<sup>4)</sup> S. Ruhemann, B. 46, 2188, 3381 [1913].

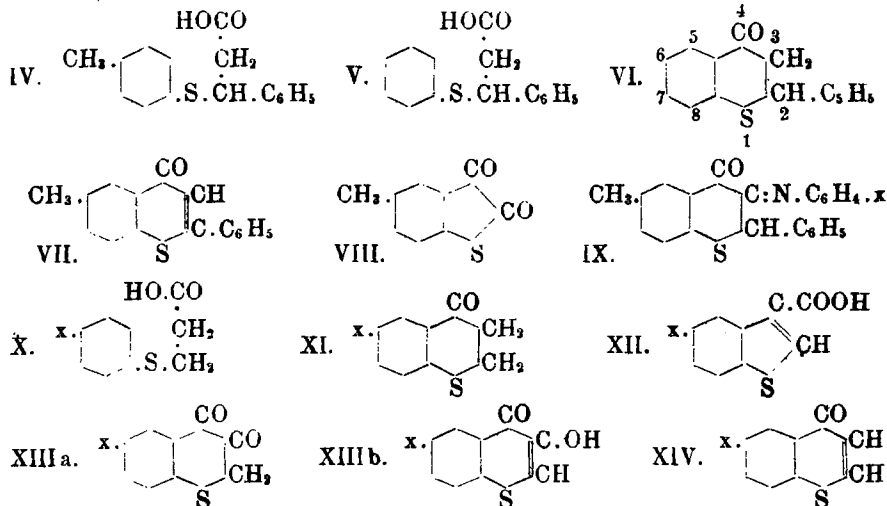
<sup>5)</sup> Simonis und Elias, B. 49, 768 [1916].

<sup>6)</sup> Th. Posner, B. 40, 4788 [1907].

dem Flavanon sehr glatt und rein durch Substitution eines H-Atoms durch Brom und Bromwasserstoff-Abspaltung mit alkalischen Mitteln erhalten, woraus seine Konstitution folgt.) Mit beiden Ringschluß Mitteln bleibt ein kleiner Teil der Säure unverändert, ein weiterer geht in ein nicht krystallisierbares Nebenprodukt über. Konz. Schwefelsäure ist als Ringschluß Mittel hier nicht zu verwenden.

Das 6-Methyl-thioflavanon II gibt mit Benzaldehyd und Chlorwasserstoff die gleiche Benzal-Verbindung III, wie sie aus dem Keton I entsteht. Damit ist für beide Wege der lückenlose gegenseitige Beweis erbracht. Beide Thioflavanone II und VI werden von konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe aufgenommen. Diese Farbreaktion wird, nach unseren bisherigen Erfahrungen, in verschiedenen Abtönungen von sämtlichen Thiochromon-Derivaten gegeben, die sich von dem hydrierten Heteroring ableiten, also zwischen Stellung 2 und 3 keine Doppelbindung besitzen, während die eigentlichen Thiochromone, z.B. das Thioflavon VII, ebenso ihre sämtlichen Derivate, nur schwach gelbe Farbe geben.

Eine Überführung der Thioflavanone in Thioflavonole ist uns auf keine Weise gelungen. Bei dem von v. Kostanecki meist benutztem Wege mißlang hier schon der erste Schritt, die Gewinnung der Isonitroso-Verbindung. Amylnitrit und Salzsäure, ebenso andere Nitrosierungsmethoden, ergeben unter milden Bedingungen meist überhaupt nichts Alkali-lösliches, bei stärkerer Einwirkung tritt Herausoxydation von Benzoesäure unter Bildung des Thionaphthenchinons VIII ein. Diese Ringverengung zeigt wieder einmal die große Bildungsneigung des Thio-



naphthen-Ringes; bei den Sauerstoff-Ringen ist umgekehrt Ringerweiterung vom Cumaranon- zum Flavon-Ring beobachtet worden<sup>7)</sup>. Glatt gelingt dagegen die Kondensation der Thioflavanone mit Nitroso-benzol und *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin. Das mit letzterem erhaltene Anil (IX, x = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ließ sich aber auf keine Weise spalten; das einfache Anil (IX, x = H), welches in 2 stereoisomeren Formen auftritt, konnte durch

<sup>7)</sup> Auwers und Müller, B. 41, 4233 [1908]

60-proz. Schwefelsäure gespalten werden, wobei jedoch das Thioflavanon II zurückgebildet wurde. Die andere Spaltungskomponente konnte nicht gefaßt werden; da jedoch dunkelgrüne Massen entstehen, so dürfte wohl, wenigstens primär, wieder die Nitrosogruppe auftreten. Eine Spaltung eines Anils in diesem Sinne ist meines Wissens noch nicht beobachtet worden; ihr Eintreten hier läßt die Aussicht auf Darstellbarkeit von Thioflavonolen gering erscheinen. Daß an dem Mißlingen nicht die Methoden schuld sind, geht daraus hervor, daß diese bei den Thiochromanonen glatt zum Ziel führten.

Versuche durch Bromierung oder Oxydation führten nicht zu einem Ersatz von Wasserstoff in Stellung 3 durch Sauerstoff oder Hydroxyl; sie ergaben aber eine zusammenhängende Untersuchung über die Beziehungen zwischen Brom-Addition, Brom-Substitution, Sauerstoff-Addition und Konfiguration bei derartigen Systemen, über die erst später berichtet werden soll.

Die Ausgangsstoffe zur Darstellung von Thiochromanonen, die  $\beta$ -Phenyl- bzw.  $p$ -Tolylmercapto-propionsäure ( $X$ ,  $x = H$  bzw.  $CH_3$ ), entstehen unter geeigneten Bedingungen glatt aus dem Thiophenol und  $\beta$ -Chlorpropionsäure. Der Ringschluß wird bei ihnen einfach und fast quantitativ durch konz. Schwefelsäure bewirkt. Die so erhaltenen Thiochromanone sind farblose, krystallisierte, niedrig schmelzende Substanzen, deren Verhalten bei der Bromierung, Oxydation und Kondensation im allgemeinen dem der Thioflavanone entspricht. Nur ist das betr. Kondensationsprodukt mit  $p$ -Nitroso- $N$ -dimethylanilin hier im gewünschten Sinne spaltbar, so daß Ersatz von 2 H-Atomen des Chromanons durch 1 O-Atom eintritt. Das Spaltprodukt ist in festem Zustande nur schwach gelb gefärbt; deshalb und nach den Erfahrungen in der Thioflavon-Reihe wurde zuerst die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß die dem Thiochromonol isomere Thionaphthen-carbonsäure XII, ( $x = CH_3$ ) vorliegen könne. Jedoch dürfte diese und ihre Salze keine Eigenfarbe besitzen; die intensiv gelbe Farbe der Schmelze des Spaltungsproduktes und namentlich seiner schwer löslichen Alkalisalze lassen nur die Konstitution als Thiochromonole XIII, a oder b ( $x = H$  bzw.  $CH_3$ ) in Frage kommen. Anscheinend ist der feste Stoff die Enolform b, und auch in Lösungen scheint ihm wesentlichen diese vorzuliegen, wie sich aus dem Verhalten bei Bromierung und Kondensationsversuchen schließen läßt.

Untersuchungen über die Farberscheinungen und die Oxydation, Bromierung und Kondensationen aller dieser Stoffe sind im Gange; über die Monobrom-Derivate lassen sich leicht die nichtsubstituierten Thiochromone (XIV) gewinnen. Da mit den Sauerstoff-Homologen verglichen werden soll, so sind auch Versuche zur Darstellung der gewöhnlichen Chromanone und noch unbekannten Chromonole auf gleichen Wegen in Angriff genommen.

### Beschreibung der Versuche.

#### $\beta$ - $p$ -Tolylmercapto-hydrozimtsäure (IV).

15 g Zimtsäure, 12 g  $p$ -Thiokresol, 40 g mit Chlorwasserstoff und 10 g mit Bromwasserstoff gesättigter Eisessig werden im Einschmelzrohr, oder einfacher und ebenso gut in einer gut schließenden Selterflasche, 5 Stdn. auf  $100^\circ$  erhitzt, dann die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser verdünnt, wobei die neue Säure zusammen mit nicht umgesetzten Ausgangsstoffen ausfällt; das Thiokresol wird mit Wasserdampf abgetrieben und so zurückgewonnen. Der Niederschlag im Kolben wird nach dem Erkalten abfiltriert, in normaler ca.  $60^\circ$  warmer Natronlauge gelöst, filtriert und mit Eis gekühlt, wobei sich das Natriumsalz der Tolylmercapto-säure fast restlos in glänzenden Schuppen

abscheidet, während zimtsaures Natrium unter diesen Bedingungen sich nicht ausscheidet; aus dem Filtrat wird durch Ansäuern Zimtsäure zurückgewonnen.

Das gleiche Natriumsalz erhält man auch durch Eintragen fertiger Brom-hydrozimsäure in natron-alkalische Thioresol-Lösung; es beginnt alsbald sich auszuscheiden und wird jeweils durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht; ist alle Brom-hydrozimsäure umgesetzt, so läßt man in der Kälte auskrystallisieren. Styrol bildet sich hier nur in ganz geringer Menge.

Das Natriumsalz wird mit normaler Sodalösung gewaschen, in 1—1½-n. Kalilauge unter schwachem Erwärmen gelöst und durch Ansäuern mit konz. Salzsäure die freie Säure als weißer Niederschlag ausgefällt. Umkrystallisieren aus einem Gemisch von 3 Tln. Ligroin und 1 Tl. Benzol (bei kleinen Mengen nur Ligroin) ergibt weiße Nadeln vom Schmp. 106°. Ausbeute 63%; das Verfahren arbeitet aber verlustfrei, da das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial zurückgewonnen wird. Wird die Kondensation nur mit Chlorwasserstoff-Eisessig ausgeführt, so ist 9-stündiges Erhitzen erforderlich und die Ausbeute geringer. Die Säure löst sich spielend schon in der Kälte in Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln, in Wasser kaum. Der Löslichkeit in Laugen sind durch die Schwerlöslichkeit der Alkalisalze einerseits und die Neigung derselben zu Hydrolyse anderseits Grenzen gezogen.

0.0991 g Sbst.: 0.2570 g CO<sub>2</sub>, 0.0526 g H<sub>2</sub>O. — 0.2154 g Sbst.: 0.1861 g Ba SO<sub>4</sub>.  
 C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 70.6, H 5.9, S 11.8.  
 Gef. » 70.8, » 5.9, » 11.9.

#### β-Phenylmercapto-hydrozimsäure (V).

10 g Zimtsäure, 8 g Thiophenol und 10 g Bromwasserstoff-Eisessig werden wie oben 9 Stdn. auf 100° erhitzt, dann mit ziemlich viel Wasser versetzt, noch vorhandenes Thiophenol mit Wasserdampf abgetrieben, die über der öligen Säure stehende heiße, wäßrige Flüssigkeit, welche die noch vorhandene Zimtsäure gelöst enthält, abdekantiert und durch Dekantieren gewaschen. Bei Kühlen und Kratzen erstarrt das Öl zu einem Krystallkuchen; 2-maliges Umkrystallisieren aus Ligroin ergibt weiße, derbe Nadelchen vom Schmp. 85—86°. Ausbeute ca. 75%. Die Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen des Toly-Homologen; nur sind die Alkalisalze leicht löslich.

0.1043 g Sbst.: 0.2660 g CO<sub>2</sub>, 0.0523 g H<sub>2</sub>O, 0.0960 g Ba SO<sub>4</sub>.  
 C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 69.7, H 5.5, S 12.4.  
 Gef. » 69.6, » 5.6, » 12.6.

#### 6-Methyl-thioflavanon (II).

Ringschluß durch Phosphoroxychlorid: 13 g reine p-Tolylmercapto-hydrozimsäure werden in 60 g Phosphoroxychlorid gelöst und mit Siedesteinchen am Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 15—20 Min. ist die Reaktion unter Chlorwasserstoff-Entwicklung beendet; das Gemisch, das sich rot gefärbt hat, wird portionsweise in ca. 150 ccm Wasser von Zimmertemperatur eingetragen, wobei sich das Thioflavanon anfangs ölig, später zu einer rotgelben Masse erstarrend, ausscheidet; es wird aus Alkohol umkrystallisiert; Ausbeute 8.2 g = 66%. Aus dem alkoholischen Filtrat fallen beim Verdünnen mit warmer verd. Natronlauge ca. 2 g eines nicht näher untersuchten Öles aus; während aus der alkalischen Flüssigkeit beim Ansäuern ca. 3 g der Ausgangs-Säure zurückgewonnen werden. Das Methyl-thioflavanon wird durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol ganz rein in schönen, farblosen Nadeln erhalten; Schmp. 96°.

Leicht löslich in Äther, Benzol usw., unlöslich in Laugen, leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit prachtvoll carminroter Farbe.

0.1345 g Subst.: 0.3732 g CO<sub>2</sub>, 0.0682 g H<sub>2</sub>O, 0.1230 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O.S. Ber. C 75.6, H 5.6, S 12.6.  
Gef. » 75.7, » 5.7, » 12.6.

Ringschluß durch Phosphorpentoxyd: Beim Kochen der Säure in Benzol-Lösung mit Phosphorpentoxyd bildet sich lediglich ein Stoff vom Schmp. 134°, der nach seinem Verhalten das Anhydrid der Säure darstellt und nicht näher untersucht wurde. Werden dagegen 12 g feingepulverte Säure mit dem doppelten Raumteil Phosphorpentoxyd gut gemischt und im verschlossenen Gefäße 4 Std. unter gelegentlichem Umschütteln im Wasserbade erhitzt, dann die bräunliche Masse 2-mal mit siedendem Äther extrahiert und dessen Verdampfungsrückstand in heißem Alkohol gelöst, so krystallisieren etwa 3.5 g (= 30% der Theorie) des Methyl-thioflavanons in der Kälte aus. Die mit Äther extrahierte Masse hinterläßt beim Behandeln mit Wasser einen bräunlichen Niederschlag, der, aus Alkohol und nochmals aus viel Ligroin umkrystallisiert, weiße Nadeln ergibt, die sich als 6-Methyl-thioflavon erwiesen. Dies ist schon von Ruhemann<sup>8)</sup> beschrieben, der den Schmp. zu 153–154° angibt; wir fanden ihn auch nach häufigem Umkrystallisieren konstant zu 149–150°. Die Konstitution folgt aus einer später zu beschreibenden bequemen Darstellung aus 3-Brom-6-methyl-thioflavon. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach gelber Farbe, Äther schwer, Benzol und heißer Alkohol leicht.

0.1152 g Subst.: 0.3224 g CO<sub>2</sub>, 0.0507 g H<sub>2</sub>O, 0.1081 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O.S. Ber. C 76.2, H 4.8, S 12.7.  
Gef. » 76.3, » 4.9, » 12.9.

#### Thioflavon (VI).

Darstellung aus der Säure V und Phosphoroxychlorid wie oben; da aber Thioflavon schwerer krystallisiert als das Methyl-Homologe, so behandle man das nach Eingießen in Wasser erhaltene Öl zunächst mit Natronlauge und suche dann, eine kleine Probe davon aus Petroläther, dem man etwas Schwefelkohlenstoff zusetzt, krystallisiert zu erhalten; dann krystallisiere man die Hauptmenge aus Alkohol unter Animpfen, zum Schluß noch einmal aus Petroläther + Schwefelkohlenstoff um. Weiße, derbe Nadeln, Schmp. 55–56°. Löslichkeiten wie bei dem Methyl-Homologen, nur jeweils etwas leichter; Farbe in konz. Schwefelsäure leuchtend rot.

0.1189 g Subst.: 0.3258 g CO<sub>2</sub>, 0.0551 g H<sub>2</sub>O, 0.1134 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O.S. Ber. C 74.9, H 5.0, S 13.3.  
Gef. » 74.7, » 5.2, » 13.1.

#### 3-Benzal-6-methyl-thioflavon (III).

Methyl-thioflavon wurde mit einem kleinen Überschuß von Benzaldehyd bis zur Lösung erwärmt, 10 Min. Salzsäuregas durchgeleitet und verschlossen bis zum nächsten Tage stehen gelassen; dann mit etwas Alkohol verrieben und die gelbe Ausscheidung aus Alkohol umkrystallisiert. Die gelben Prismen stimmten völlig überein mit einem nach Auwers und Arndt<sup>9)</sup> aus o-Aceto-p-thiokresol-methyläther hergestellten Präparat; Schmp. und Misch-Schmp. beider Präparate 108–109° (früher 109–110° angegeben).

3-Benzal-thioflavon. Darstellung aus Thioflavon entsprechend der des Methyl-Homologen. Aus Alkohol kleine, blaßgelbe Krystalle, Schmp. 132–133°. Lösung in konz. Schwefelsäure dunkelbraunrot, ohne den grünen Dichroismus des Methyl-Homologen.

<sup>8)</sup> B. 46, 3389 [1913]

<sup>9)</sup> a. a. O.

0.1322 g Sbst.: 0.3895 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O, 0.0993 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> S. Ber. C 80.5, H 4.9, S 9.8.

Gef. » 80.4, » 4.9, » 10.1.

Phenyl-hydraxon des 6-Methyl-thioflavanons scheidet sich beim Kochen der Komponenten in alkohol. Lösung im Laufe einiger Stunden aus. Lange weiße Nadeln aus Benzol, Schmp. 206°. Konz. Schwefelsäure löst orangerot.

0.1277 g Sbst.: 0.3596 g CO<sub>2</sub>, 0.0687 g H<sub>2</sub>O, 0.0883 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1327 g Sbst.: 9.5 ccm N (24°, 744 mm, kor.).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 76.8, H 5.9, N 8.1, S 9.3.

Gef. » 76.8, » 6.0, » 7.8, » 9.5.

#### Nitrosierungs-Versuche am 6-Methyl-thioflavanon.

Sie erfolgten zunächst nach den Vorschriften von v. Kostanecki<sup>10)</sup> mit Amylnitrit und Salzsäure in alkohol. Lösung. Die nach Verdünnen ausgeschiedene ölige Fällung wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natronlauge ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der letzteren trat meist überhaupt keine Ausscheidung ein; nur in einem Falle wurde ganz wenig eines gelben, stickstoff-haltigen Stoffes erhalten. Nunmehr wurden berechnete Mengen des Thioflavanons und Amylnitrit in warmem Alkohol gelöst und mit Salzsäuregas gesättigt; dabei trat Rotfärbung und Geruch nach Benzoesäure-ester auf. Nach 1 Stde. wurde wie oben aufgearbeitet; der intensiv rote alkalische Auszug gab nun beim Ansäuern eine schmutzig-rote Fällung, die nach nochmaligem Umfällen aus Natronlauge orangerot wurde und nach Umkrystallisieren aus Alkohol schön hellrote Nadeln vom Schmp. 145—146° ergab. Ausbeute auf diese Weise gering; mehr erhält man, wenn ein Überschuß von Amylnitrit angewendet wird und besonders, wenn außerdem statt in Alkohol in Eisessig gearbeitet wird (zunächst 1 Tag in der Kälte stehen lassen, dann aufkochen).

0.0990 g Sbst.: 0.2203 g CO<sub>2</sub>, 0.0311 g H<sub>2</sub>O, 0.1292 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 60.7, H 3.4, S 18.0.

Gef. » 60.7, » 3.5, » 17.9.

Der Stoff ist das 5-Methyl-thionaphthenchinon VIII. Dies ist schon früher<sup>11)</sup>, dort aber als braun gefärbt und bei 143—144° schmelzend, beschrieben worden. Die frühere Darstellung aus Methyl-oxy-thionaphthen über dessen Dibromderivat und das Anil des Thionaphthenchinons wurde wiederholt. Dabei zeigte sich, daß man das Anil bequemer direkt aus dem Oxy-thionaphthen und Nitroso-benzol erhalten oder auch durch das Kondensationsprodukt mit *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin ersetzen kann; durch Spaltung erhält man in beiden Fällen zunächst tatsächlich ein braunes Präparat, das aber durch 2-maliges Umfällen aus Natronlauge und Krystallisieren aus Alkohol in die gleichen schön roten Nadeln mit gleichem Schmp. wie die aus dem Thioflavanon erhaltenen übergeht.

Einwirkung von Amylnitrit mit Natrium oder Natriumäthylat auf das 6-Methyl-thioflavanon führte nur unter Dehydrierung zum Methyl-thioflavon.

*p*-Dimethylamino-anil des 6-Methyl-thioflavonols  
(IX, x = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Berechnete Menge 6-Methyl-thioflavanon und *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin werden in siedendem Alkohol gelöst und einige Tropfen starker Kalilauge zugegeben, wobei Farbumschlag nach tief braunrot und in der Kälte Ausscheidung des Kondensationsproduktes eintritt. Ausbeute 80%. Aus viel

<sup>10)</sup> z. B. B. 37, 773 [1904].

<sup>11)</sup> C. 1909, II 767.

Alkohol braunrote, glänzende Blättchen, Schmp. 166—167°. Leichtlöslich in Benzol und Chloroform. Eisessig und konz. Schwefelsäure lösen unter Salz- bildung, ersterer mit fahlgrüner, letzterer mit blaßroter Farbe.

0.1225 g Sbst.: 0.3345 g CO<sub>2</sub>, 0.0645 g H<sub>2</sub>O, 0.0758 g Ba SO<sub>4</sub>. — 0.0974 g Sbst.: 6.4 ccm N (19°, 746 mm, kor.).

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>S. Ber. C 74.6, H 5.7, N 7.3, S 8.3.

Gef. » 74.5, » 5.9, » 7.5, » 8.5.

Selbst mehrstündiges Kochen mit 65-proz. Schwefelsäure bewirkt keine Spaltung; nach Verdünnen mit Wasser scheidet sich lediglich das aus Wasser umkrystallisierbare goldgelbe Sulfat aus, aus dem die unveränderte Base zurückgewonnen wird.

#### *p*-Dimethylamino-anil des Thioflavonols.

Darstellung aus Thioflavanon und Eigenschaften entsprechend; Schmp. 124—125°. Nicht spaltbar.

0.1335 g Sbst.: 0.3623 g CO<sub>2</sub>, 0.0654 g H<sub>2</sub>O, 0.0848 g Ba SO<sub>4</sub>.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>S. Ber. C 74.2, H 5.4, S 8.6.

Gef. » 74.0, » 5.5, » 8.7.

#### 6-Methyl-thioflavonol-anil (IX, x=H).

Beim Behandeln von Methyl-thioflavanon und reinem Nitroso-benzol wie oben erhält man Farbumschlag nach hellbraun und etwas Isonitril-Geruch; das in der Kälte ausgeschiedene Produkt gibt aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 172—173°. Ausbeute 70 %. Bei dem ersten derartigen Versuche mit unreinem Nitroso-benzol (Rohprodukt der Oxydation von Phenylhydroxylamin mit Bichromat) wurde eine stereoisomere Modifikation von sonst gleichen Eigenschaften erhalten, die bei 91—92° schmolz und diesen Schmp. zunächst auch bei wiederholtem Umkrystallisieren beibehielt. Wird aber beim Krystallisieren mit der höherschmelzenden, stabilen Modifikation eingepft, so wird nur letztere erhalten; als die stabile Form einmal vorlag, konnte auch mit rohem Nitroso-benzol nur noch in einem Falle die labile Form erhalten werden. Beim Aufbewahren geht sie allmählich in die stabile Form über. Beide Formen sind schwer löslich in Ligroin, leicht in Benzol und Äther.

0.1415 g Sbst.: 0.3987 g CO<sub>2</sub>, 0.0649 g H<sub>2</sub>O, 0.0978 g Ba SO<sub>4</sub>. — 0.2047 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 753 mm, kor.).

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>ONS. Ber. C 76.9, H 5.0, N 4.1, S 9.3.

Gef. » 76.9, » 5.1, » 4.3, » 9.5.

In heißer 65-proz. Schwefelsäure löst sich das Anil (beide Formen) zunächst braunrot; beim Kochen ändert sich der Farbton nach schmutzig-braun. Nach mehrstündigem Kochen und Erkalten schieden sich verkrustete Blättchen ab, die sich nach der Reinigung aus Alkohol als Methyl-thioflavanon erwiesen; Schmp. und Misch-Schmp. 96°. Zur sicheren Identifizierung wurde wieder die stabile Form des Anils mittels Nitroso-benzols daraus dargestellt. Aus dem schwefelsauren Filtrat wurden beim Verdünnen mit Wasser dunkelgrüne, verschmierte, stickstoff-haltige Massen erhalten. Die Ausbeute an beiden Spaltungsprodukten ist schlecht.

#### $\beta$ -*p*-Tolylmercapto-propionsäure (X, x=CH<sub>3</sub>).

49 g *p*-Thiokresol werden in der eben nötigen Menge Natronlauge gelöst und eine wäßrige Lösung von 43 g  $\beta$ -Chlor-propionsäure<sup>12)</sup>

<sup>12)</sup> Darstellung der  $\beta$ -Chlor-propionsäure: Acrolein (aus Glycerin und



in kleinen Anteilen zugegeben, wobei das jedesmal sich ausscheidende Thio-  
kresol durch Zusatz der nötigen Menge Natronlauge wieder in Lösung ge-  
bracht wird; zum Schluß wird noch etwas Natronlauge zugesetzt und zum  
Sieden erhitzt. Von der erkalteten, meist trüben Flüssigkeit wird eine  
Probe mit Kaliumferricyanid-Lösung versetzt: sollte eine Ausscheidung von  
Disulfid unverändertes Thiokresol anzeigen, so wird dies in der Gesamt-  
menge mittels Kaliumferricyanids als Disulfid gefällt, und das Filtrat von  
diesem bzw. die ursprüngliche alkalische Lösung mit starker Salzsäure an-  
gesäuert, wobei die Tolylmercapto-propionsäure als weißer, schnell  
krystallinisch werdender Niederschlag ausfällt. Ausbeute, bei Einhaltung  
der Vorschrift, bis zu 75 g, d. h. fast quantitativ. Nach Umkrystallisieren  
aus Ligroin bildet die Säure weiße, perlmutterglänzende Schuppen vom  
Schmp. 70°. Spielend löslich in Alkohol, Benzol, Äther, wenig in Wasser.  
Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe, die aber von bereits gebildetem  
Thiochromanon herrührt.

0.1459 g Sbst.: 0.3257 g CO<sub>2</sub>, 0.0811 g H<sub>2</sub>O, 0.1752 g Ba SO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 61.2, H 6.2, S 16.3.

Gef. » 60.9, » 6.2, » 16.5.

#### β-Phenylmercapto-propionsäure (X, x=H).

Darstellung (aus gleichen Gewichten Thiophenol und Chlor-pro-  
pionsäure) und Eigenschaften wie bei der Tolyl-säure. Weiße Blättchen  
aus Ligroin, Schmp. 58°.

0.1219 g Sbst.: 0.2653 g CO<sub>2</sub>, 0.0636 g H<sub>2</sub>O, 0.1573 g Ba SO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 59.3, H 5.5, S 17.6.

Gef. » 59.4, » 5.8, » 17.7.

#### 6-Methyl-thiochromanon (XI, x=CH<sub>3</sub>).

Reine β-Tolylmercapto-propionsäure wird unter gelindem Erwärmen mit  
konz. Schwefelsäure behandelt, bis alles mit tiefroter Farbe gelöst ist, dann  
noch einige Minuten auf dem Wasserbade auf 60° erwärmt (Auftreten von  
Schwefeldioxyd-Geruch vermeide man), und die erkaltete Mischung unter  
Umschütten in kaltes Wasser eingegossen; hierbei tritt Entfärbung und  
ölige Ausscheidung des Methyl-thiochromanons ein. Bei Kühlen und Kratzen  
wird es meist schnell fest; sollte dies nicht gelingen, so verfähre man wie  
unten beim einfachen Thiochromanon angegeben. Ausbeute fast quantitativ.  
Aus Petroläther unter Eiskühlung farblose Krystallblätter, Schmp. 41°. Un-  
löslich in Wasser und Laugen; spielend löslich in den meisten organischen  
Lösungsmitteln. Mit Wasserdampf flüchtig. Konz. Schwefelsäure löst mit  
prachtvoll carminstichig-roter Farbe.

0.1249 g Sbst.: 0.3087 g CO<sub>2</sub>, 0.0663 g H<sub>2</sub>O. — 0.1217 g Sbst.: 0.1592 g Ba SO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O S. Ber. C 67.4, H 5.7, S 18.0.

Gef. » 67.4, » 5.9, » 18.0.

wasserfreiem Magnesiumsulfat im Eisentopf) wurde mit Chlorwasserstoff gesättigt,  
die braune Flüssigkeit in kleinen Anteilen in rauchende Salpetersäure (90 g auf je  
50 g Flüssigkeit) eingetragen, wobei jedesmal die Reaktion abzuwarten und durch  
gute Kühlung auf wenig über Zimmertemperatur zu halten ist; dann wurde auf  
dem Wasserbade bis zum Aufhören des Entweichens von Stickoxyden erwärmt  
und die Flüssigkeit direkt im Vakuum von 13 mm destilliert (kein Kühler; ge-  
kühlter Destillierkolben als Vorlage): nach Überdestillieren der wäßrigen Salpeter-  
säure geht eine kleine Fraktion bei 60—80° meist zusammen mit viel Stickoxyden über,  
von 100° an reine Chlor-propionsäure, die in der Vorlage erstarrt. Aus 1300 g  
Glycerin wurden 200 g Chlor-propionsäure erhalten.

Thiochromanon (XI,  $x = H$ ).

Aus reiner Phenylmercapto-propionsäure wie das Methyl-Homologe; nur gelingt es hier meist nicht, die beim Eingießen der Schwefelsäure-Lösung in Wasser entstehende Ausscheidung direkt krystallisiert zu erhalten. Man nimmt mit Äther auf, schüttelt die ätherische Lösung mit Natronlauge durch, trocknet sie mit Chlorcalcium, verdampft den Äther, kühlt und kratzt; nunmehr krystallisiert der Rückstand. Aus niedrig-siedendem Petroläther unter starker Kühlung und Animpfen mit dem Rohprodukt farblose Blätter, Schmp. 28°. Lösung in konz. Schwefelsäure orangestichig rot.

0.1930 g Sbst.: 0.4659 g  $CO_2$ , 0.0860 g  $H_2O$ , 0.2764 g  $BaSO_4$ .  
 $C_9H_8OS$ . Ber. C 65.8, H 4.9, S 19.5.  
 Gef. » 65.9, » 5.0, » 19.7.

## Benzal-Verbindung des 6-Methyl-thiochromanons.

Bei der Kondensation des 6-Methyl-thiochromanons mit Benzaldehyd und Chlorwasserstoff, die in wenigen Stunden erfolgt, wurde bei einem Überschuß des letzteren statt der Benzal-Verbindung deren farbloses Chlorwasserstoff-Anlagerungsprodukt erhalten, das, in Alkohol wesentlich schwerer löslich als jene, daraus in Nadeln vom Schmp. 164° krystallisiert. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot, dünne Schichten violett. Durch Behandeln mit verd. alkohol. Kalilauge geht es in die gelbe chlorfreie Benzal-Verbindung über, die bei Kondensation äquivalenter Mengen auch direkt erhalten wurde; sie krystallisiert aus wenig Alkohol in gelben, derben Nadeln vom Schmp. 119.5°. Lösung in konz. Schwefelsäure intensiv dunkelbraun, dünne Schichten dunkelgrün.

0.1199 g Sbst.: 0.3360 g  $CO_2$ , 0.0590 g  $H_2O$ , 0.1049 g  $BaSO_4$ .  
 $C_{17}H_{14}O S$ . Ber. C 76.7, H 5.3, S 12.1.  
 Gef. » 76.5, » 5.5, » 12.0.

*p*-Dimethylamino-anil des 6-Methyl-thiochromonols.

Kondensation des Methyl-thiochromanons mit *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin in möglichst wenig Alkohol wie beim Thioflavanon beschrieben. Braunrote Krystalle aus viel Alkohol, Schmp. 193°. Ausbeute fast quantitativ. In wäßrigen Mineralsäuren unter Salzbildung mit gelber Farbe löslich.

0.1328 g Sbst.: 10.5 ccm N (20°, 751 mm, korrr.). — 0.1139 g Sbst.: 0.0857 g  $BaSO_4$ .  
 $C_{18}H_{18}ON_2S$ . Ber. N 9.0, S 10.3.  
 Gef. » 9.1, » 10.3.

*p*-Dimethylamino-anil des Thiochromonols.

Darstellung und Eigenschaften wie bei dem Methyl-Homologen, Schmp. 142°.

6-Methyl-thiochromonol (XIII b,  $x = CH_3$ ).

Das Anil wird in wenig 50—60-proz. Schwefelsäure gelöst und 5—10 Min. gekocht, wobei die anfängliche Farbe schwächer und schmutzig wird. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Thiochromonol als grauweißer Niederschlag aus. Zur Reinigung kann man in warmer  $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge lösen, von geringen bräunlichen Verunreinigungen abfiltrieren, mit Säure wieder aus-

<sup>13)</sup> Solche Sublimation im Vakuum ist zweifellos in viel mehr Fällen empfehlenswert, als sie üblich ist. Sie läßt sich in einfachster Weise ausführen (Mengen bis zu einigen Gramm):

Liegt der Vakuum-Siedepunkt unter dem Schmelzpunkt oder nur wenige Grade darüber (Thiochromonol), so verwendet man ein nicht zu dünnwandiges Probierglas, das man in etwa  $\frac{1}{3}$  Höhe stark verengert hat, so jedoch, daß die gepulverte Rohsubstanz mit kleinen Siedekörnchen in den unteren Teil eingebracht und der

fallen und aus Alkohol umkrystallisieren. Die Krystalle bleiben so jedoch, auch bei mehrmaligem Umkrystallisieren, braun und unansehnlich, meist auch nicht ganz rein. Viel besser ist es daher, gleich das erste Rohprodukt, nach dem Trocknen, im Vakuum zu sublimieren<sup>13)</sup> (14 mm, Bad-Temperatur 190—200°) und das hellgelbe Sublimat evtl. aus Alkohol zu krystallisieren. Derbe, schwach gelbe Krystalle, Schmp. 167—168°. Schmelze und Lösungen stark gelb. Ziemlich schwer löslich in Alkohol; leichter in Eisessig. Konz. Schwefelsäure löst schwer mit gelber Farbe. Mit Natron- oder Kalilauge bilden sich intensiv gelbe, schwer lösliche Alkalisalze; nur in der Wärme oder bei nicht zu großer Alkali-Konzentration tritt Lösung ein.

0.1223 g Sbst.: 0.2792 g CO<sub>2</sub>, 0.0461 g H<sub>2</sub>O. — 0.1253 g Sbst.: 0.1496 g Ba SO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 62.5, H 4.2, S 16.7.

Gef. » 62.3, » 4.2, » 16.4.

### Thiochromonol (XIIIb, x = H).

Darstellung aus dem entsprechenden Anil ganz wie bei dem Methyl-Homologen, Vakuum-Sublimation unter 14 mm, Bad-Temperatur 185°. Aus Alkohol derbe, durchsichtige, gelbliche Nadeln, Schmp. 172°. Eigenschaften wie bei dem Homologen.

0.1204 g Sbst.: 0.2682 g CO<sub>2</sub>, 0.0353 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 60.7, H 3.4.

Gef. » 60.8, » 3.3.

obere Teil ausgewischt werden kann. Das an die Pumpe angeschlossene Glas taucht bis 1—2 cm über die Verengung in das Heizbad aus klarem Paraffinöl; tritt Schmelzen der Rohsubstanz ein, so erhitzt man vorsichtig, daß das Sieden nicht zu heftig wird; ist kein Sieden mehr zu bemerken, so geht man mit der Bad-Temperatur etwas höher. Nach Beendigung der Sublimation kann das Sublimat aus dem oberen Teile, bei horizontaler Lage des Gefäßes, mit dem Spatel herausgeschabt werden.

Liegt dagegen der Schmelzpunkt stärker unter dem Vakuum-Siedepunkt (Methylthiochromonol), so kann nicht gut so verfahren werden, da dann das Sublimat teilweise flüssig bleibt oder wird und fortwährend in den unteren Teil zurückläuft. Man bringt dann die Rohsubstanz mit Siedesteinen 2—3 cm hoch in ein dünnwandiges Probierglas und zieht dieses so dicht über der Substanz, wie ohne Erhitzen derselben möglich, zu einer etwa 1 cm langen, halbkreisförmig nach rückwärts gebogenen Capillare aus. Dies Gefäßchen bringt man auf den Boden eines zweiten Probierglases, das so viel weiter sein muß, daß zwischen beiden noch einige mm Spielraum bleibt; schließt dieses an die Pumpe an und taucht es bis etwa 2 cm über die Höhe des Capillar-Hakens in das Heizbad, so daß seine obere Hälfte aus dem Bade herausragt, jedoch größtenteils von den Wänden des nicht zu weiten Badgefäßes umgeben ist. So erreicht man, fast wider Erwarten, daß sich nichts in dem Capillar-Haken kondensiert, aber alles an den oberen Wänden des äußeren Probierglases; von hier läuft das Destillat teilweise nach unten ab, destilliert wieder hoch usw. Wenn im inneren Gefäßchen das Sieden aufhört, so wird das äußere Probierglas geöffnet und tiefer in das Bad getaucht, so daß alles Sublimat flüssig nach unten läuft, dann das innere Gefäßchen mit einem Haken an der Capillare erfaßt, gehoben, abtropfen lassen und entfernt. Der Inhalt des äußeren Glases kann, gegebenenfalls, gleich in diesem umkrystallisiert werden.

Vorausgesetzt ist natürlich, daß die Verunreinigungen nicht ebenfalls im Vakuum flüchtig sind. Bei den Thiochromonolen handelt es sich um schwarzbraune, harzige Massen, die zurückbleiben.