

Inwieweit Gele derartiger Zusammensetzung ein einheitliches Hydrat darstellen, bleibt naturgemäß unentschieden, da die rein präparative Trocknungs-Methode keine Handhabe zur Entscheidung in den Fällen liefert, wo kompliziertere stöchiometrische Zahlenverhältnisse auftreten. Methoden, welche sonst bei einer solchen Frage zum Ziele führen, versagen hier infolge der durch die Kolloidnatur bedingten Eigenheiten des Objektes. Es bleibt vorerst nur zu hoffen übrig, daß in Zukunft eine Methode gefunden wird, die diese wichtige Frage einwandfrei zu beantworten imstande ist.

3. F. Arndt und B. Eistert: Über Thiochromon-diole.

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

(Eingegangen am 23. November 1928.)

Beim Kochen von 2,2-Dichlor-thiochromonol (I) ($R = H$) mit Wasser entstehen nebeneinander das Thionaphthen-chinon (III) und ein farbloser Stoff von sauren Eigenschaften. Dieser letztere wurde schon vor 3 Jahren in einer kurzen Notiz¹⁾ als 2,3-Dioxy-thiochromon („Thiochromon-diol“, IV) angesprochen. Die Untersuchung, auf die sich diese Konstitutions-Auffassung gründet, wurde dann in der gedruckten Dissertation des einen von uns²⁾ eingehend beschrieben. Eine abgekürzte Veröffentlichung an dieser Stelle erfolgt jetzt, weil die Erfahrungen an den Thiochromon-diolen und ihren Derivaten Anhaltspunkte geben zur Beurteilung des 2,3-Dioxy-chinolins, welches in der nachstehenden Mitteilung eine Rolle spielt. Die vorliegende Untersuchung wurde vorwiegend in der 6-Methyl-Reihe ($R = CH_3$) ausgeführt; das „6-Methyl“ ist im Folgenden in den Namen der Stoffe fortgelassen, in den Bruttoformeln aber berücksichtigt.

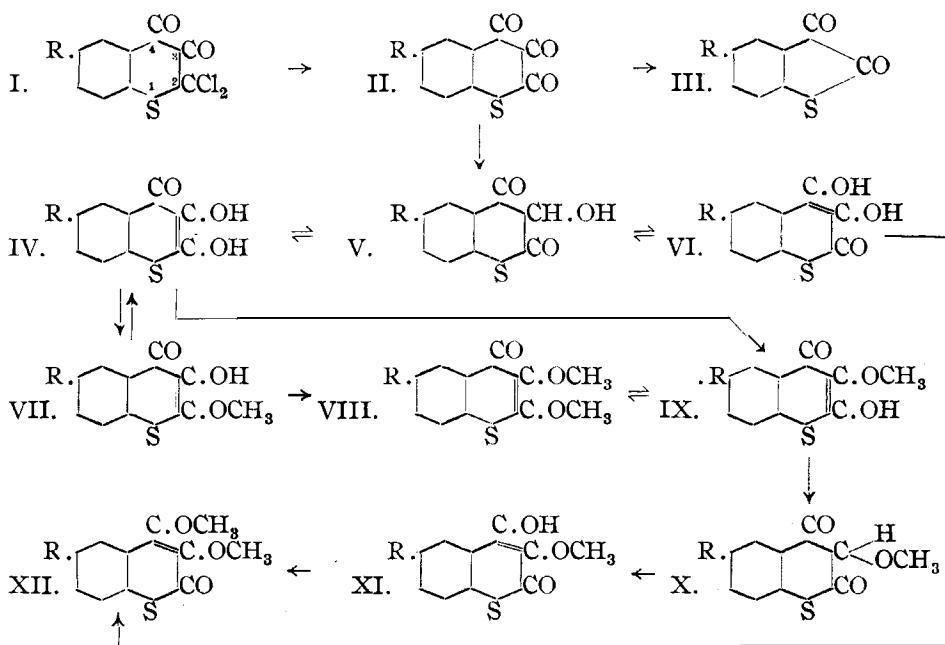
F. Krollpfeiffer und Sommermeyer³⁾, die sich mit der eingangs erwähnten Reaktion vorübergehend beschäftigten, wiesen darauf hin, daß der Schwefelgehalt des farblosen Produktes einem 2,3,4-Trioxo-thiochroman (II), $C_{10}H_8O_3S$, entsprechen würde. Dies würde eine einfache Hydrolyse von I bedeuten. Die Gesamtanalyse stimmt aber besser auf $C_{10}H_8O_3S^3$). Ferner würde Formel II Farbigkeit erwarten lassen, und das gleichzeitige Auftreten von III könnte dann nur durch eine sekundäre Weiterzersetzung von II unter Abspaltung von Kohlenoxyd erklärt werden. In Wirklichkeit wird der farblose Stoff durch Wasser nicht verändert, und es treten bei der Umsetzung von I mit Wasser stets die beiden Umwand-

¹⁾ F. Arndt, B. 58, 2702 [1925].

²⁾ B. Eistert, Untersuchungen in der Thiochromon-Reihe. Dissertat., Breslau 1927. Betreffs vieler Einzelheiten, u. a. Analysendaten, sei auf diese Dissertation verwiesen.

³⁾ Krollpfeiffer, Schultze und Sommermeyer, B. 58, 2698 [1925]. In der Dissertation von Sommermeyer, Marburg 1927, wird die richtige Bruttoformel $C_{10}H_8O_3S$ angegeben, aber als entsprechende Konstitutionsformel nur die des 6-Methyl-thiochromonol-sulfoxids angeführt, wobei mit Recht darauf hingewiesen wird, daß dessen Bildung aus I kaum verständlich sei. Die daraus gezogene Schlußfolgerung, daß die Konstitution I einer Nachprüfung bedürfe, ist nach den obigen Ausführungen hinfällig.

lungsprodukte in etwa gleichen Mengen auf, wobei gleichzeitig Kohlen-dioxyd gebildet wird in einer Menge, die folgender Bruttogleichung entspricht: $2 C_{10}H_6O_2Cl_2S$ (I) + $3 H_2O = C_{10}H_8O_3S + C_9H_6O_2S$ (III) + $CO_2 + 4 HCl$. Es handelt sich also um eine eigenartige zwangsmäßige und gekoppelte Reaktion, die man wie folgt erklären kann: Zunächst entsteht tatsächlich II; von diesem setzen sich aber alsbald zwei Moleküle mit einer weiteren Molekel Wasser derart um, daß die eine Molekel zu III und Kohlen-dioxyd oxydiert, die andere zu V reduziert wird⁴⁾. V kann, als Ketol, tautomer auftreten und wird sich zu enolisieren suchen; hierzu treibt erstens die Anwesenheit zweier Carbonyle (vergl. Dioxy-maleinsäure!), zweitens der Umstand, daß das heterocyclische System dann den stabileren, „aromatischen“ Zustand des Pyron-Systems⁵⁾ annehmen kann. Die Enolisierung kann nach zwei Richtungen geschehen: zu dem Thiochromon-diol IV oder zu dem Thiocumarin-diol VI⁶⁾.



⁴⁾ Im einzelnen wie folgt: II erleidet Benzilsäure-Umlagerung zum Lacton der o-Mercaptophenyl-tartronsäure; dieses verliert Carboxyl (daher das Kohlen-dioxyd) unter Bildung des Lactons der o-Mercaptophenyl-glykolsäure. Bis hierhin entspricht die Umwandlung der Wasser-Zersetzung des α,β -Dioxo-buttersäure-esters, welche nach W. Denis, Amer. Journ. 38, 587 [1907], Milchsäure und Kohlendioxyd liefert. Wegen des cyclischen Baues tritt nun das Lacton der o-Mercaptophenyl-glykolsäure tautomer als Thionaphthen-hydrochinon auf; dieses ist aber, wie wir uns gelegentlich anderer Versuche überzeugen konnten, ein starkes Reduktionsmittel: es reduziert eine zweite Molekel von II zu V bzw. IV und VI, während es selbst zu III oxydiert wird.

⁵⁾ vergl. F. Arndt, B. 57, 1903 [1924], 58, 1619 und 1626, Fußn. 10 [1925]. Ausführlicher und weitgehender in der Dissertation von L. Lorenz, Breslau 1927.

⁶⁾ Die Formeln IV und VI, sowie die der Derivate entsprechen der gewöhnlichen Schreibweise der Pyron-Systeme. Nach unseren Anschauungen sind sie zu modifizieren

Daß der farblose Stoff tatsächlich zwei Hydroxyle enthält, folgt daraus, daß er mit Essigsäure-anhydrid sehr leicht ein Diacetyl-derivat liefert, welches leicht zum Ausgangsstoff zurückverseift wird. Eine Entscheidung zwischen den Formeln IV und VI ist damit noch nicht erfolgt; sie ergibt sich aus der Methylierung mit Diazo-methan: Bei langsamem Zutritt von Diazo-methan liefert das Diol zunächst vorwiegend einen Monomethyläther. Dieser muß ein *O*-Methyläther sein, da er durch Kochen mit starker Säure in das Diol zurückverwandelt wird. Ferner löst er sich in starker Salzsäure, besitzt also die basischen Eigenschaften des Thiochromon-Systems, und zeigt anderseits das charakteristische Verhalten eines Thio-chromonols (u. a. Bildung intensiv gelber, in 2-*n*. Lauge schwerlöslicher Alkalosalze). Somit besteht kein Zweifel, daß ihm die Formel VII eines 2-Methoxy-thiochromonols zukommt, die Methylierung also am 2-ständigen Hydroxyl stattgefunden hat. Demnach muß auch das freie Diol, wenigstens teilweise, in einer Form auftreten, die in Stellung 2 ein Hydroxyl trägt, also als Thiochromon-diol IV. Nach unserer Auffassung tritt aber, wie unten zu zeigen, gleichzeitig auch die Cumarin-Form VI auf. Als einheitlichen Namen wählen wir „Thiochromon-diol“, weil die Konstitution der von der Chromon-Form sich ableitenden Derivate besser gestützt ist.

Durch weitere Methylierung mit Diazo-methan geht der isolierte 2-Monomethyläther im langsameren Reaktion einheitlich in einen laugen-unlöslichen Dimethyläther über. Da durch die Festlegung des 2-ständigen Hydroxyls in VII auch die Richtung der Enolisierung von V festgelegt ist, so kann dem Dimethyläther nur Formel VIII (2,3-Dimethoxy-thiochromon) zukommen. Damit steht in Einklang, daß er sich schon in 3-*n*. Salzsäure löst, ein Grad von Basizität, der nur dem Chromon-, nicht dem Cumarin-System zukommt. Durch Kochen mit Salzsäure wird eines der zwei Methoxyle verseift; der entstehende Monomethyläther ist von VII verschieden, muß also der 3-Monomethyläther IX (2-Oxy-3-methoxy-thiochromon) sein. Wie bei VII ist also auch bei VIII das 2-ständige Methoxyl verseift worden, nicht dagegen das 3-ständige. Den gleichen Methyläther IX erhält man auch aus IV in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat. Daraus folgt, daß das Diol sich in Lauge zunächst ohne Ringöffnung löst (da das Methyl andernfalls an den Schwefel gehen würde). Längeres Kochen der Laugen-Lösung führt jedoch zu Abbau, schließlich zu der entsprechenden Thio-salicylsäure.

Der Methyläther IX liefert mit überschüssigem Diazo-methan in lebhafter Reaktion etwa zur Hälfte wieder VIII, wodurch seine Konstitution gesichert ist. Die andere Hälfte dagegen geht in einen mit VIII isomeren Stoff über, der ebenfalls keine Hydroxyl- und Keton-Reaktionen gibt, dem aber auch die basischen Eigenschaften fast völlig fehlen. Dieses Zwitterverhalten von IX, im Gegensatz zu VII, gegen Diazo-methan kann man sich einleuchtend dadurch erklären, daß VII keiner Tautomerie mehr fähig ist, IX dagegen die hypothetische Ketoform X passieren und sich dann „um-enolisieren“ kann zu der Cumarin-Form XI. Sowohl X wie XI können mit Diazo-methan Isomere von VIII ohne merkliche basische Eigen-

(vergl. Fußn. 5). Die daran anschließenden Überlegungen lassen den Zusammenhang zwischen den Formeln IV und VI enger erscheinen als die indirekte Tautomerie über V ihn darstellt.

schaften bilden: X ein Äthylenoxyd, XI einen Dimethyläther. Da der fragliche Stoff nicht das Verhalten eines Äthylenoxyds zeigt, und wir das Auftreten der reinen Ketoform X auch aus anderen Gründen⁶⁾ für unwahrscheinlich halten, so betrachten wir den fraglichen Stoff als das 2,3-Dimethoxy-thiocumarin XII. Versuche, den Stoff in Beziehung zu bringen zu dem einfachen Thio-cumarin⁷⁾ einerseits, dem 4-Oxy-cumarin⁸⁾ andererseits, sind in der angezogenen Dissertation des einen von uns beschrieben; sie stehen mit Formel XII in Einklang, sind aber mangels Charakterisierbarkeit der erhaltenen Produkte nicht beweisend.

Der gleiche Stoff XII entsteht auch aus dem freien Diol mit Diazo-methan. Er ist in den Mutterlaugen von VII enthalten und bildet sich reicherlicher, wenn das Diol von vornherein mit überschüssigem Diazo-methan zusammenkommt. Das Diol zeigt also, wie nach den Formeln zu erwarten, das gleiche Zwitterverhalten wie der 3-Methyläther.

Da der Methyläther IX bedeutend saurer ist als der isomere VII, so ist das 2-ständige Hydroxyl des Diols erheblich saurer als das 3-ständige. Dies ist verständlich, da das 2-ständige Ring-Kohlenstoffatom an zwei ausgesprochen negativen Atome (O und S) gebunden ist und daher seinerseits eine ziemlich hohe Oxydationsstufe besitzt: das an ihm haftende Hydroxyl wirkt fast wie ein Carboxyl-Hydroxyl. Daher wird von Diazo-methan (welches ein H um so leichter durch CH₃ ersetzt, je saurer jenes ist) das 2-ständige Hydroxyl innerhalb der Molekel IV zuerst methyliert, und auch aus dem Gleichgewicht IV ⇌ VI bei langsamer Methylierung vorwiegend IV als VII herausgeholt. Dimethylsulfat dagegen, welches vorwiegend phenolische Hydroxyle methyliert, greift an dem 3-ständigen Hydroxyl an. Das 2-Methoxyl ist durch Säure verseifbar wie ein Carbonsäure-ester, das 3-ständige ebenso schwer wie ein Phenol-äther. Ebenso gibt das 3-ständige Hydroxyl die typische Farbreaktion des phenolischen Hydroxyls mit Ferrichlorid in Alkohol. Diese Farben sind hier besonders schön und intensiv: bei den Chromonen und Thiochromonen braunviolett, bei dem Diol dunkelgrün, bei VII blaugrün bis blauviolett. IX dagegen, in welchem dies Hydroxyl methyliert ist, gibt eine viel schwächere, graubraune Färbung. Es ist anzunehmen, daß auch diese nur von der gleichzeitig anwesenden Cumarin-Form XI herrührt⁹⁾ und das 2-Hydroxyl als solches überhaupt keine Färbung gibt. VIII und XII geben, wie zu erwarten, keine Färbung.

Auffällig ist die Basen-Stärke der in 2 methoxylierten Thiochromon-Derivate: Schon VII zeigt basische Eigenschaften, die den einfachen Thiochromonen fehlen; VIII ist stärker basisch als Thiochromonol-äther oder Thiochromone. Diese Wirkung des 2-Methoxyls steht aber in Einklang mit unseren allgemeinen Ansichten über heterocyclische Verbindungen, auf die hier noch nicht eingegangen werden kann⁵⁾.

Bei Einwirkung von Brom auf das Diol IV (R = CH₃) in trockenem Tetrachlor-kohlenstoff wird Bromwasserstoff entwickelt. Der dafür nötige Wasserstoff kann, nach allen Erfahrungen über Thiochromon-Derivate mit besetzter Stellung 6, nicht aus der Benzol-Hälfte der Molekel stammen; ein weiterer Beweis für das Vorhandensein

⁷⁾ P. Friedländer, B. 46, 1903 [1913].

⁸⁾ R. Anschütz, A. 367, 196 [1909].

⁹⁾ Auch 4-Oxy-cumarin gibt nach Anschütz, a. a. O., mit Ferrichlorid Braunkärbung.

von Wasserstoff in der Heteroring-Hälfte. Man sollte bei dieser Reaktion die Bildung von Trioxo-thiochroman II erwarten, und dieses scheint auch zunächst aufzutreten. Ein von uns aus dem Reaktionsgemisch isolierter gelber Stoff hat aber nicht diese Zusammensetzung, sondern muß das Produkt einer weiteren, verwickelten Umsetzung sein.

Gemeinsam mit Hrn. L. Lorenz wurde versucht, die Reaktionsfolge, die von Thiochromonolen über I zu Thiochromon-diolen führt, auf die schwefelfreien Chromonole zu übertragen, um Chromon-diole zu gewinnen. Dies scheiterte aber daran, daß schon die 2,2-Dichlor-chromonole nicht erhalten wurden: Selbst stärkste Chlorierung führte, soweit sie nicht die Substanz völlig zerstörte, nur zu Monochlor-chromonolen. Wir erblicken hierin eine neue Bestätigung für die von dem einen von uns schon mehrfach ausgesprochene Ansicht, daß Ring-Schwefel den am benachbarten Kohlenstoffatom haftenden Wasserstoff stärker aktiviert als Ring-Sauerstoff.

Beschreibung der Versuche^{2).}

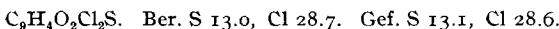
2,2-Dichlor-6-methyl-thiochromonol (I, R = CH₃)^{10).}

Man trägt 10 g 6-Methyl-thiochromonol in 100 ccm reines Sulfurylchlorid ein; wenn die freiwillige Reaktion unter Abscheidung der hellgelben Monochlorverbindung beendet ist, wird auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt, dann das Sulfurylchlorid im Vakuum verdampft, der Rückstand in 30 ccm Eisessig unter Erwärmung aufgenommen, abgekühlt und mit einigen ccm Wasser vermischt, worauf ein dichter Krystallbrei sich ausscheidet. Nach Absaugen, Waschen mit Eisessig und Benzol wird das Dichlor-thiochromonol aus Benzol in sattgelben, derben Nadeln erhalten, Schmp. 138—139° unt. Zers.

Beim Kochen mit Wasser wurden erhalten 8.2 % vom Gewicht der Substanz an CO₂. Berechnet auf die Umsetzungs-Gleichung 8.4 %.

2,2-Dichlor-thiochromonol (I, R = H).

Darstellung ebenso, aber unter sehr mäßigem Erwärmen. Umkristallisiert aus 60° warmem Benzol. Schwachgelbe, derbe Nadeln, Schmp. 91 bis 92° unt. Zers. Bei Erwärmen in Lösungsmitteln über 70° allmähliche Zersetzung unter Tiefgelbfärbung.



6-Methyl-thiochromon-diol (IV, R = CH₃).

50 g des Dichlor-thiochromonols werden mit 300 ccm Wasser verkocht; nach Erkalten und Kühlen wird das rotgelbe Produkt abgesaugt, getrocknet und 2-mal mit 100 ccm Benzol ausgekocht, wobei man jeweils erkalten läßt, um gelöstes Diol wieder auskristallisieren zu lassen. Die benzolischen Auszüge geben beim Einengen das 5-Methyl-thionaphthenchinon. Das in Benzol Ungleoste ist meist fast farblos, manchmal durch Spuren eines Farbstoffes [wahrscheinlich des Thio-indigos¹¹⁾] schwach violett gefärbt; es besteht aus dem Diol, das aus Eisessig bei langsamem Erkalten und Ankratzen derbe, glitzernde Krystalle liefert, bei schnellem Abkühlen feine, filzige Nadeln, die sich beim Stehen unter der Mutterlauge in die derbe Form umlagern. Bei höherer Temperatur ist die filzige, bei tieferer die derbe

¹⁰⁾ vergl. F. Arndt, B. 58, 1619 [1925].

¹¹⁾ vergl. B. 58, 1632 [1925] das Verhalten von I gegen konz. Schwefelsäure.

Modifikation stabil. Die Umlagerung in die derbe Form erfolgt in Toluol langsamer als in Eisessig; daher erhält man aus Toluol leichter die filzige, aus Eisessig leichter die derbe Form. Ein Unterschied im Verhalten beider gegen Diazo-methan, und damit ein Zusammenhang mit der Tautomerie, war nicht festzustellen. Das Diol zeigt Sintern ab 205°, Schmp. bei schnellem Erhitzen etwa 224° unt. Zers., bei langsamem Erhitzen tiefer. Zur Charakterisierung eignet sich daher besser die unten beschriebene, scharf schmelzende Diacetylverbindung. Das Diol ist wenig löslich in Wasser, Äther und Benzol, leichter in Eisessig und Alkohol. Die alkoholische Lösung gibt mit wenig Ferrichlorid einen dunkelblauen Niederschlag, mit mehr Ferrichlorid eine dunkelgrüne Lösung, die nach einiger Zeit verblaßt. In Sodalösung löst sich das Diol nur bei Erwärmen mit schwach gelber Farbe; 2-n. Lauge löst schwerer als verdünntere; diese Lösung scheidet auch nach einigem Kochen beim Ansäuren das unveränderte Diol aus.

$C_{10}H_8O_3S$. Ber. C 57.7, H 3.9, S 15.4, M 208. Gef. C 57.7, H 3.9, S 15.5, M 212, 207.

Thiochromon-diol (IV, R = H).

Darstellung entsprechend aus 2.2-Dichlor-thiochromonol. Kleine Mengen kann man im Vakuum sublimieren. Leichte, farblose (manchmal schwach rosa gefärbte) Nadelchen oder derbe Krystalle. Sintern ab 190°, Schmp. 210° unt. Zers. Zur Charakterisierung dient auch hier die Diacetylverbindung. Sonstige Eigenschaften wie beim 6-Methyl-Homologen. Neben dem Diol wurde das einfache Thionaphthen-chinon erhalten: Aus Alkohol rotgelbe Kryställchen, Schmp. 120—121°.

$C_9H_8O_3S$. Ber. C 55.6, H 3.1, S 16.5. Gef. C 55.6, H 3.6, S 16.7.

Diacetylderivat des 6-Methyl-diols: Aus dem Diol durch kurzes Aufkochen mit Essigsäure-anhydrid. Aus Alkohol farblose, derbe Krystalle, Schmp. 176° ohne Zers. Keine Farbreaktion mit Ferrichlorid. Brom in Chloroform wirkt, im Gegensatz zum freien Diol, nicht ein. Beim Kochen mit halbkonz. Salzsäure entsteht allmählich eine Lösung, die beim Abkühlen das freie Diol in Flocken ausscheidet.

$C_{14}H_{12}O_3S$. Ber. C 57.5, H 4.1, S 11.0. Gef. C 57.8, H 4.0, S 11.2.

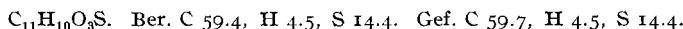
Diacetylderivat des einfachen Diols: Darstellung und Eigenschaften entsprechend. Schmp. 174°.

2-Methyläther des 6-Methyl-thiochromon-diols (2-Methoxy-6-methyl-thiochromonol) (VII).

Das Diol, am besten die filzige Form, wird in etwas Äther suspendiert und unter Kühlung ätherische Diazo-methan-Lösung in kleinen Anteilen zugesetzt, solange lebhafte Stickstoff-Entwicklung erfolgt. Das Diol geht dabei in Lösung, gleichzeitig scheidet sich der 2-Methyläther als feinkristallines Pulver aus. Ausbeute so ca. 60%. Der Verdampfungs-Rückstand des ätherischen Filtrats besteht etwa zur Hälfte aus dem gleichen Monomethyläther, der mit verd. Lauge herausgelöst wird; der Rest besteht aus etwas Dimethyläther (VIII), der mit 4-n. Salzsäure herausgelöst wird, und dem Stoff XII.

Der 2-Methyläther bildet aus Benzol farblose Nadelchen, die sich beim Aufbewahren gelb färben. Schmp. 157°. Unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Äther, leichter in Eisessig. 2-n. Lauge löst nur in der Wärme zu einer intensiv gelben Lösung, die in der Kälte das gelbe Natriumsalz

ausscheidet. Mit Ferrochlorid gibt die sehr verdünnte alkoholische Lösung blaugrüne, eine etwas stärkere Lösung dunkelblau-violette Farbe. 2-n. Salzsäure löst nicht, konzentrierte leicht, halbkonzentrierte bei mäßigem Erwärmen. Die salzaure Lösung scheidet bei 10 Min. langem Kochen schon in der Hitze, vollständiger nach dem Erkalten, das freie Diol aus, welches als Diacetylverbindung identifiziert wurde.



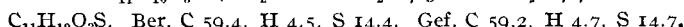
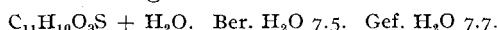
**Dimethyläther des 6-Methyl-thiochromon-diois
(2.3-Dimethoxy-6-methyl-thiochromon) (VIII).**

Der 2-Methyläther wird mit überschüssiger ätherischer Diazo-methan-Lösung stehen gelassen, bis alles bis auf geringe Flocken gelöst ist. Nach Filtrieren und Verdampfen des Äthers geht der Rückstand in 4-n. Salzsäure bis auf minimale Schmieren in Lösung; es ist also nur das Dimethoxy-thiochromon entstanden, das aus der salzauren Lösung durch Soda-Zusatz und Ankratzen gewonnen wird. Aus Ligroin platte, derbe Nadeln, Schmp. 120°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Lauge, löslich in 3-n. Salzsäure. In Alkohol mit Ferrichlorid keine Färbung.



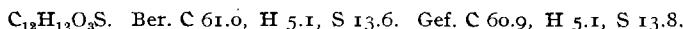
3-Methyläther des 6-Methyl-thiochromon-diois (2-Oxy-3-methoxy-6-methyl-thiochromon) (IX).

Beim Kochen der salzauren Lösung des Dimethyläthers tritt nach kurzer Zeit Trübung ein, die nach weiterem Kochen und Abkühlen krystallisiert. Den gleichen Stoff erhält man einfacher durch Schütteln der Laugen-Lösung des Diois mit Dimethylsulfat und Ansäuern. Aus halbverdünntem Methanol farblose, spröde, dünne Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, welches bei 100° schnell abgegeben, an der Luft in der Kälte allmählich wieder aufgenommen wird. Schmp. wasser-haltig 106—107°, wasser-frei 125—126°. Leicht löslich in Ammoniak und Sodalösung ohne Farbe. Auch konz. Salzsäure löst, wenn auch langsam. Die wässrige Lösung gibt mit Ferrichlorid keine Färbung, die alkoholische eine schmutzigbraune Farbe; diese ist viel schwächer als die Farbreaktionen des isomeren 2-Methyläthers, was besonders beim Vergleich sehr verdünnter Lösungen hervortritt.



Einwirkung von Diazo-methan auf den 3-Methyläther: Sofortige Lösung unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung. Nach Einengen und Ankratzen in Kältemischung Krystallisation des Dimethyläthers, Schmp. und Misch-Schmp. 120°. Ausbeute etwa 40%. Der Verdampfungs-Rückstand der Mutterlauge besteht größtenteils aus 3.4-Dimethoxy-thiocumarin (XII) (?), welches beim Verreiben mit 4-n. Salzsäure krystallisiert. Aus Petroläther in Kältemischung feine, filzige Nadelchen, Schmp. 52—53°. Spielend löslich in Alkohol und Äther. Mit Keton-Reagenzien und Brom keine Reaktion. 2-n. Lauge löst erst bei längerem Kochen mit schwach gelber Farbe; diese Lösung scheidet auf Zusatz von Kaliumferricyanid ein farbloses Öl ab (Dimethoxy-thionaphthen? vergl. das Verhalten von Thio-

cumarin). Halbkonz. Salzsäure löst nicht. Bei reichlichem Zusatz von rauchender Salzsäure geht der Stoff unter vorheriger Verflüssigung in Lösung, worauf innerhalb 1 Min. ein dichter Krystallbrei sich ausscheidet. Dieser ist, frisch auf Ton getrocknet, chlorhaltig, gibt aber nach 15 Min. Stehen an Wasser kaum noch Salzsäure ab und liefert aus Petroläther den unveränderten Ausgangsstoff. Anscheinend handelt es sich um Bildung eines äußerst unbeständigen Chlorhydrats.



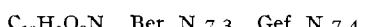
Wird das freie Diol mit überschüssiger ätherischer Diazo-methan-Lösung behandelt, so scheidet sich unter Umständen vorübergehend etwas 2-Methyläther ab; nach mehrstündigem Stehen, Filtrieren und Eindunsten besteht der Rückstand aus einem Gemisch von VIII und XII, die mit 4-n. Salzsäure getrennt werden. Die Mengen beider sind von gleicher Größenordnung und schwanken mit den Versuchsbedingungen.

Versuche mit Chromonolen¹²⁾.

Darstellung der Chromonole. Das 6-Methyl-chromonol war nach der Methode von Arndt und Källner¹³⁾ nur in noch schlechterer Ausbeute als das einfache Chromonol zu erhalten. Es wurde daher der von Pfeiffer¹⁴⁾ zur Überführung anderer Chromanone in Chromonole benutzte Weg über die Isonitrosoverbindung beschritten. Die Verseifung der letzteren verlief nach den Pfeifferschen Vorschriften hier nicht befriedigend, sehr glatt dagegen durch einfaches Kochen mit 2-n. Salzsäure. Dies Verfahren ist auch zur Darstellung des einfachen Chromonols weitaus das beste.

1.6 g Chromanon¹⁵⁾ bzw. 1.8 g 6-Methyl-chromanon¹⁵⁾ in wenig Amylalkohol gelöst, werden mit einer stark gekühlten Lösung von 0.5 g Kalium in 11 g Amylalkohol versetzt, zu der rot gefärbten Mischung 1.4 g frisch destilliertes Amylnitrit zugegeben und durch gelindes Erwärmen (mit der Hand oder in warmem Wasser) die Reaktion in Gang gebracht; diese beginnt bei etwa 35° unter freiwilliger Steigerung der Temperatur, die man durch Kühlen auf 50° hält. Nach 1/2-stdg. Stehen bei 15 bis 20° wird der ausgeschiedene Brei des Kaliumsalzes scharf abgesaugt und gut mit Äther nachgewaschen. Ausbeute ca. 1.6 g = 65—70% der Theorie.

Zur Gewinnung des freien Isonitroso-chromanons wird das Kaliumsalz in wenig schwach alkalischem Wasser gelöst und mit verd. Essigsäure angesäuert. Schwach gelbe Krystallmasse, die sich beim Umkrystallisieren braun färbt. Schmelzpunkt des Isonitroso-chromanons 155° unt. Zers., des 6-Methyl-isonitroso-chromanons 162° unt. Zers. Analyse des letzteren:



Das frisch dargestellte Kaliumsalz wird in wenig schwach alkalischem Wasser gelöst, und für jedes Gramm Kaliumsalz in der unsubstituierten Reihe 25 ccm, in der 6-Methyl-Reihe 60 ccm 2-n. Salzsäure zugefügt. Die ausgeschiedene Isonitrosoverbindung flockt beim Erhitzen des Gemisches zusammen und geht beim Kochen langsam bis auf geringe braune

¹²⁾ Dissertat. I. Lorenz, Breslau 1927.

¹³⁾ Arndt und Källner, B. 57, 204 [1924].

¹⁴⁾ P. Pfeiffer und Oberlin, B. 57, 212 [1924].

¹⁵⁾ Nach der Methode von Arndt und Källner in fast quantitativer Ausbeute gewonnen. Schmp. 33—34°, Sdp.₁₂ 137°.

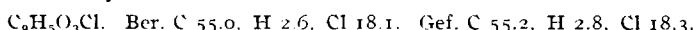
Schmieren in Lösung. Nach einigen Min. langem Kochen wird heiß filtriert; nach Erkalten scheidet sich das 6-Methyl-chromonol in langen Nadeln aus, der Rest wird ausgeäthert; das einfache Chromonol muß in seiner Gesamtmenge ausgeäthert werden. Die ätherische Lösung wird mit reiner 1-n. Natronlauge mehrfach ausgezogen und durch Ansäuern der Auszüge das Chromonol gefällt. Ausbeute 50–70% d. Th. Reinigen durch Kristallisieren aus Methanol (farblose Nadeln) oder Vakuum-Sublimation (kleine derbe Pyramiden). Schmp. des Chromonols 181° (ebenso Misch-Schmp. mit Präparat von Arndt und Källner), des 6-Methyl-chromonols 175°.

Analyse des letzteren:



Chlorierung der Chromonole.

2-Chlor-chromonol: Chromonol wurde mit der 5-fachen Menge reinen Sulfurylchlorids zuerst im Wasserbade, zum Schluß im Vakuum bis zur Trockne abgedampft. Der Rückstand krystallisierte aus Eisessig, Methanol oder Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 208°, die sich in verd. Lauge mit gelber Farbe lösen. Der gleiche Stoff wurde durch erschöpfende Behandlung mit Chlor in Chloroform, sowie durch 5-stdg. Erhitzen mit Sulfurylchlorid im Rohr auf 120° erhalten.



2-Chlor-6-methyl-chromonol: Wurde entsprechend aus 6-Methyl-chromonol erhalten. Bei Behandlung des Chromonols mit Sulfurylchlorid im Einschlußrohr entstand eine etwas schmierige Masse, aus der das Chlor-chromonol durch Krystallisieren aus heißem Wasser isoliert wurde (das wäßrige Filtrat gab durch Ausäthern usw. etwas nicht krystallisierbares Öl, das brenzlich-kresol-artig roch). Aus Methanol oder Benzol farblose Nadeln, Schmp. 192°.



4. F. Arndt, B. Eistert und W. Ender: Synthesen mit Diazo-methan, VI.: Über die Reaktion von Ketonen und Aldehyden mit Diazo-methan.

(Eingegangen am 23. November 1928.)

In unserer Mitteilung IV¹⁾ über die Reaktion zwischen Aldehyden und Diazo-methan wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Reaktion, die von einem Aldehyd (A) zu dem Äthylenoxyd (D) führt, auch bei Ketonen zu erwarten sei, vorausgesetzt, daß das Keton-Carbonyl durch Substituenten in entsprechender Weise beeinflußt sei wie das Aldehyd-Carbonyl in den äthylenoxyd-liefernden Aldehyden; d. h. also, daß solche Reaktion in erster Linie bei den ausgesprochen hydrat-bildenden Ketonen zu erwarten sei. Ferner wurde a. a. O. bereits erwähnt, daß diese Erwartung durch Versuche mit Oxo-malonester und Mesoxalsäure-ester bestätigt worden sei. Oxo-malonester verhält sich genau wie Chloral: d. h. er addiert Diazo-

¹⁾ Mitteil. IV: B. 61, 1121 [Mai 1928].