

wird mit 10 g Kaliumcarbonat in 10 ccm Wasser erwärmt, bis alles gelöst ist. Der Rückstand der wiederum völlig i. Vak. zur Trockne gedampften Lösung wird gepulvert und zweimal mit je 50 ccm Aceton ausgekocht. Der Abdampfrückstand liefert beim Verreiben mit 50 ccm Äther 6.4 g fast farblose Kristalle, die aus 100 ccm Essigester + 3 Tropfen Wasser umkristallisiert werden. Ausb. 5.5 g (63 % d. Th.) farblose, feine Nadelchen. Schmp. 125–127°(Lit.<sup>2</sup>): 124 bis 125°.

$C_6H_{10}N_2OS$  (158.2) Äquiv.-Gew. 158<sup>18</sup>

**2-Amino-4-äthoxy-4,5-trimethylen-1,2-thiazolin (IV· $C_2H_5OH$ ):** 0.88 g rohes IV· $HCl$  werden in 20 ccm absol. Alkohol gekocht, bis Lösung eintritt. Die erkalte Lösung wird nach Aufbewahren über Nacht i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit 15 ccm Essigester und 10 ccm 2 n  $Na_2CO_3$  geschüttelt, bis alles klar gelöst ist. Man schüttelt die wäßrige Phase mit 5 ccm Essigester nach und verdampft die Essigesterlösungen nach Trocknen über  $Na_2SO_4$  i. Vak. Den festen Rückstand kristallisiert man aus 5 ccm Essigester um und trocknet an der Luft. Ausb. 0.58 g (62 % d. Th.); Schmp. 139°.

$C_8H_{14}N_2OS$  (186.3) Ber. C 51.58 H 7.58 N 15.05 Gef. C 51.67 H 7.25 N 15.18  
Äquiv.-Gew. 188<sup>18</sup>

<sup>18</sup>) Durch Titration der in Eisessig gelösten Substanz mit Perchlorsäure/Eisessig: P. C. MARKUNAS und J. A. RIDDIK, Analytic. Chem. 23, 337 [1951].

ARTHUR LÜTTRINGHAUS und NORBERT ENGELHARD<sup>1)</sup>

Thia-Aromaten, II<sup>2</sup>)

### 1- und 2-Thia-naphthaliniumsalze

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 9. April 1960)

*Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. F. Arndt zum 75. Geburtstag gewidmet*

Die unsubstituierten Grundkörper der Benzo-thiopyryliumverbindungen, das 1- und das 2-Thia-naphthaliniumperchlorat sowie das 6,7-Dimethoxy-1-thia-naphthaliniumperchlorat werden auf mehreren Wegen erstmalig dargestellt, ihre chemischen Eigenschaften beschrieben, die Absorptionsspektren diskutiert.

In grundlegenden Untersuchungen hat FRITZ ARNDT mit seiner Schule die Fundamente der Chemie der Thiochromanone<sup>3)</sup>, Thiochromone<sup>4)</sup>, der Thioflavanone<sup>3)</sup> und Thiocumarindiole<sup>5)</sup> gelegt. Daneben haben F. KROLLPFEIFFER<sup>6)</sup> und J. v. BRAUN

<sup>1)</sup> Dissertation. Univ. Freiburg i. Br. 1959.

<sup>2)</sup> I. Mitteil.: A. LÜTTRINGHAUS und N. ENGELHARD, Naturwissenschaften 44, 584 [1957].

<sup>3)</sup> F. ARNDT, W. FLEMMING, E. SCHOLZ und V. LÖWENSOHN, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1269 [1923].

<sup>4)</sup> F. ARNDT, W. FLEMMING, E. SCHOLZ, V. LÖWENSOHN, G. KÄLLNER und B. EISTERT, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1612 [1925].

<sup>5)</sup> F. ARNDT, Lotte LOEWE und Ertugrul AYCA, Chem. Ber. 84, 329 [1951].

<sup>6)</sup> F. KROLLPFEIFFER, H. SCHULTZE, E. SCHLUMBOHM und E. SOMMERMAYER, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1654 [1925].

(Isothiochromanone<sup>7)</sup>) mit ihren Mitarbeitern zur Kenntnis dieser Schwefelanalogen der (viel umfangreicher untersuchten) Sauerstoff-Heterocyclen wesentliche Beiträge geliefert.

Die einfachen heteroaromatischen *Grundverbindungen* dieser Reihen sind indessen bislang unerschlossen geblieben; Erfolg hatte nur R. WIZINGER<sup>8)</sup> bei der Darstellung *substituierter* Thiopyryliumverbindungen. Bei den entsprechenden Sauerstoff-Heterocyclen ist die Darstellung der elementaren *Grundsysteme* längst gegliickt, so bei den Benzopyrylium-<sup>9)</sup> und Isobenzopyryliumsalzen<sup>10)</sup>, neuerdings selbst bei dem einfachsten Vertreter, dem *einkernigen* Pyryliumperchlorat<sup>11)</sup>.

Bei der Abneigung des S-Atoms gegen die „Doppelbindung“ erschien es fraglich, ob die Resonanzenergie der *unsubstituierten* ein- oder zweikernigen aromatischen Sechsringen ausreichen würde, die Existenz der salzartigen Mono-Thia-Aromaten zu ermöglichen. Bislang ist erst die Darstellung des *dreikernigen* Thioxanthylum-chlorids gelungen<sup>12)</sup>.

Unser Ziel, die *zweikernigen* Grundverbindungen, die *1- und 2-Thia-naphthalinium-salze* zugänglich zu machen, um ihre Eigenschaften kennen zu lernen, ist erreicht worden, wie im folgenden beschrieben sei.

Die 1-Thia-Verbindung konnte auf zwei Wegen dargestellt werden, die beide vom *rac.* 1-Thio-chromanol-(4) (I) ausgingen, das durch Lithiumalanat-Reduktion aus dem schon bekannten<sup>13)</sup> 1-Thio-chromanon-(4) glatt erhältlich war. Dehydratisierung mit Diphosphorpentooxyd im Vakuum verwandelte I in 1.2-Thiochromen (II), dessen UV-Spektrum dem des 1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydro-chinolins<sup>14)</sup> im Charakter ähnlich ist.

Nach H. BÖHME und H. J. GRAN<sup>15)</sup> setzen sich Thioäther mit *Sulfurylchlorid* zu S-Chlor-sulfoniumsalzen um, die sich normalerweise unter S→C-Transhalogenierung und Säure-Eliminierung zu  $\alpha$ -halogenierten Thioäthern stabilisieren. In unserem Falle aber bildete das in absol. ätherischer Lösung von II ausfallende gelbe Primär-salz (III), das an der Luft unter HCl-Abspaltung rasch in eine rote Schmiere überging, sofort in 70-proz. Perchlorsäure eingetragen und am anderen Tage mit Äther versetzt, einen kristallinen Niederschlag, der auf dem Spatel verpuffte und die Analysenwerte eines *1-Thia-naphthaliniumperchlorats* gab. Die Salznatur und die Reduktion unter CLEMMENSEN-Bedingungen, die zu Thiochroman führte, das durch sein kristallisiertes Sulfon mit einem authentischen Präparat<sup>6)</sup> identifizierbar war, beweisen die Konstitution IV. Durch Anionen-Austausch ließ sich das schön kristallisierende *Reineckat* gewinnen.

Der zweite Weg von I zu IV führte über das mit Phthalmonopersäure erhaltene Sulfoxid Ia, das wohl deshalb nicht kristallin erhalten werden konnte, weil es (an

7) J. v. BRAUN und K. WEISSBACH, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2416 [1929].

8) R. WIZINGER und P. ULRICH, Helv. chim. Acta **39**, 207 [1956].

9) H. DECKER und Th. v. FELLENBERG, Liebigs Ann. Chem. **364**, 21 [1909].

10) R. ROBINSON und B. K. BLOUNT, J. chem. Soc. [London] **1933**, 555.

11) F. KLAGES und H. TRÄGER, Chem. Ber. **86**, 1327 [1953].

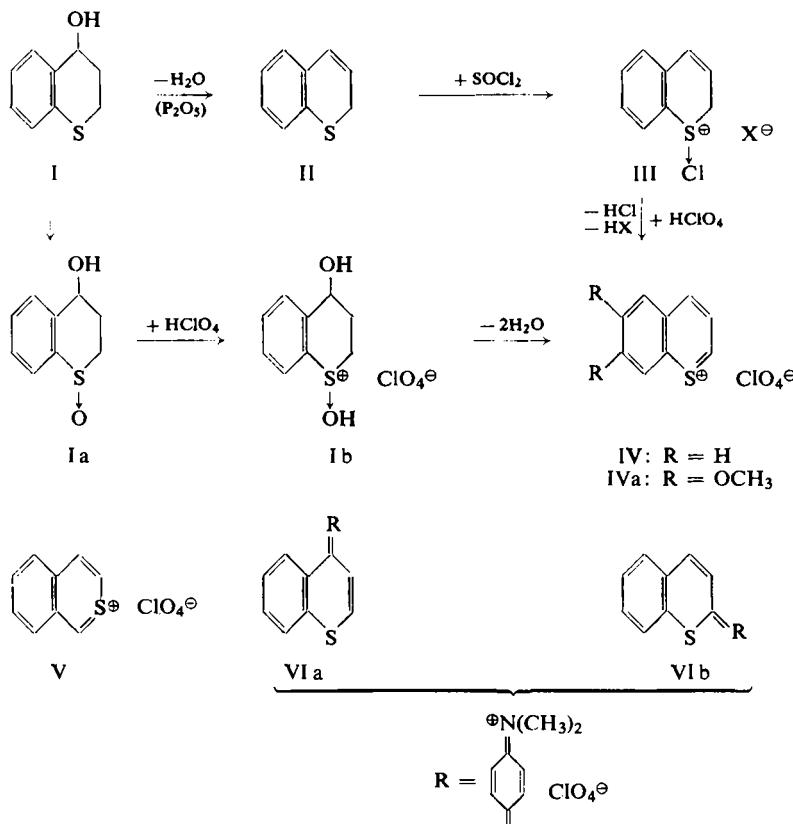
12) S. SMILES und Th. P. HILDITCH, J. chem. Soc. [London] **99**, 145 [1910].

13) F. KROLLPFEIFFER und H. SCHULTZE, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1819 [1923].

14) H. SCHMID und P. KARRER, Helv. chim. Acta **32**, 960 [1949].

15) H. BÖHME und H. J. GRAN, Liebigs Ann. Chem. **581**, 133 [1953].

C-4 und am Sulfoxid-S) zwei Asymmetriezentren enthält. Ia ging durch einfaches Stehenlassen in 70-proz. Perchlorsäure bei Raumtemperatur unmittelbar in IV über; dieses und das auf dem ersten Wege erhaltene Perchlorat waren im UV-Spektrum identisch. Der Weg, der zweifellos über das Sulfoxid-perchlorat Ib unter zweimaliger Wasser-Eliminierung verläuft, spricht für die hohe Bildungstendenz des Thia-aryliumsalzes IV.



Der erste Weg, in der Ausbeute der bessere, erwies sich auch als geeignet, aus 6,7-Dimethoxy-1,2-thiochromen das *6,7-Dimethoxy-derivat von IV* (IVa) und aus dem zu II isomeren Isothiochromen (2-Thia-1,2-dihydro-naphthalin)<sup>7)</sup> das *2-Thia-naphthaliniumperchlorat* (V) zu gewinnen.

Der Salznatur von IV, IVa und V entspricht die geringe Löslichkeit in unpolaren, die gute in polaren Solventien, ebenso die sofortige Ausfällung von Kaliumperchlorat durch Kaliumjodid in wasserhaltiger Essigsäure oder Aceton. In Wasser erfolgt Lösung, darauf bei IV und V baldige Trübung, was für Hydrolyse und Bildung der Pseudobasen spricht, die Cyclo-Halbmercaptale von Aldehydmercaptanen darstellen. In dieses Bild paßt gut, daß IVa mit den basisitätserhöhenden, elektronenspendenden Methoxygruppen diese Hydrolyseerscheinungen deutlich verzögert aufweist.

Der aromatische Charakter der Thia-naphthaliniumsalze kommt in der relativen Beständigkeit gegen Brom in Eisessig zum Ausdruck. Im UV-Spektrum zeigen IV und V nahezu übereinstimmend das langwelligste Absorptionsmaximum bei 384 und 385 m $\mu$ ; das 2.4.6-Triphenyl-thiopyrylium-perchlorat von WIZINGER und ULRICH<sup>8)</sup> hat ein ganz ähnlich liegendes Maximum bei 375 m $\mu$ . In dem Dimethoxyderivat IVa wird das langwelligste Maximum nur um 21 m $\mu$  bathochrom verschoben; die langwelligste Bande ist also gegen Substitution, wie beide Fälle anzeigen, recht unempfindlich. Da außerdem die Spektren von IV und V denen der entsprechenden Aza-Verbindungen, der Chinolinium- bzw. Isochinoliniumsalze, im Charakter sehr ähneln (vgl. Abbild. 1 und 2), bis auf die stark bathochrom verschobene *langwelligste Bande*, darf man den Schluß WIZINGERS<sup>8)</sup>, daß diese Bande einem *verstärkten Carbениum-Charakter* entspricht, als für Thiopyryliumsalze allgemeingültig ansehen.

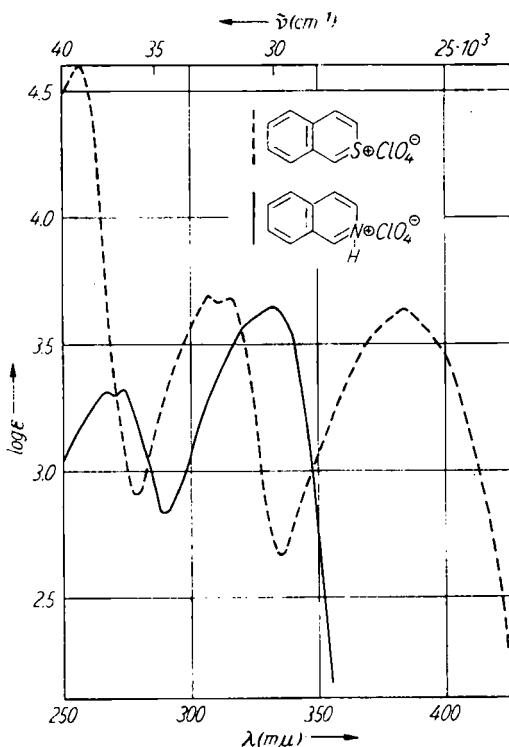


Abbildung 1. Absorptionsspektren in Eisessig + 1% Perchlorsäure von  
 - - - 2-Thia-naphthaliniumperchlorat (V) und — Isochinoliniumperchlorat

Dies kommt in den chemischen Eigenschaften sehr deutlich zum Ausdruck, wie schon die erwähnte Empfindlichkeit gegen Hydrolyse zeigt. Diese Reaktivität gegenüber nucleophilen Partnern äußert sich z.B. bei IV in einer rasch erfolgenden Kondensationsreaktion mit Dimethylanilin. Die dabei zunächst zu erwartende Leukobase autoxydiert rasch zum ausgezeichnet kristallisierten, in Lösung blauvioletten

Farbsalz (VI), ähnlich wie bei der analogen Reaktion des Flavyliumperchlorates von R. WIZINGER und H. v. TOBEL<sup>16)</sup> beschrieben. Das Absorptionsspektrum von VI stimmt praktisch überein mit demjenigen eines von Wizinger dargestellten Kondensationsproduktes aus 1-Thio-chromon-(4) und Dimethylanilin, was die  $\gamma$ -Stellung des Dimethylaminophenylrestes in VI beweisen würde (VIa); da jedoch die Spektren im langwelligsten Bereich Differenzen aufweisen, vermögen wir die isomere Formel mit  $\alpha$ -Stellung (VIb) noch nicht auszuschließen. Die Entscheidung zwischen VIa und VIb bleibt also noch offen.

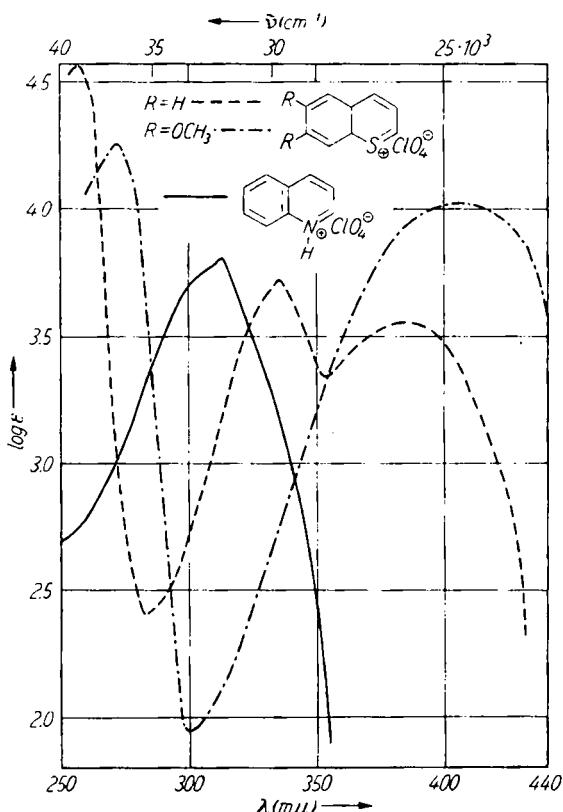


Abbildung 2. Absorptionsspektren in Eisessig + 1% Perchlorsäure von  
 - - - 1-Thia-naphthaliniumperchloraat (IV), — Chinoliniumperchloraat und  
 - · - - 6,7-Dimethoxy-1-thia-naphthaliniumperchloraat (IVa)

Herrn Prof. Dr. R. WIZINGER, Basel, danken wir für wertvolle Diskussionen und Vergleichspräparate, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für Unterstützung unseres Instituts.

<sup>16)</sup> R. WIZINGER und H. v. TOBEL, *Helv. chim. Acta* **40**, 1305 [1957].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden im geeichten „Monoskop“ der Fa. Bock, Frankfurt a. M., bestimmt.

*1-Thio-chromanol-(4) (I):* 34.0 g *1-Thio-chromanon-(4)*<sup>13)</sup> in 100 ccm absol. Äther ließ man unter Rühren zu 2.0 g  $LiAlH_4$  in 200 ccm absol. Äther so zutropfen, daß die Lösung ruhig siedete, kochte noch 2 Stdn. unter Rückfluß, zersetze mit Eiswasser und 20-proz. Schwefelsäure, trennte, ätherte zweimal nach und wusch die Auszüge mit 2n NaOH und Wasser. Der Rückstand des über Natriumsulfat getrockneten Auszuges, ein hellgelbes Öl, kristallisierte im Eisschrank (31.0 g = 92% d. Th.); aus Benzin (90–100°) mit Aktivkohle farblose Spieße, Schmp. 68–69°, bei längerem Liegen oberflächlich hellbraun werdend.

$C_9H_{10}OS$  (166.2) Ber. C 65.03 H 6.06 Gef. C 65.30 H 6.10

*p-Nitro-benzoat:* Aus Äthanol hellgelbe Balken, Schmp. 126–127°.

$C_{16}H_{13}NO_4S$  (315.3) Ber. C 60.94 H 4.16 N 4.45 Gef. C 61.12 H 4.37 N 4.26

*1,2-Thiochromen (II):* 33.0 g fein zerriebenes *I* vermischt man innig mit 17.0 g Diphosphor-pentoxyd, erhitzt i. Wasserstrahlvak. langsam zum Sieden und destilliert dann rasch über; die leicht gelb gefärbte Flüssigkeit ist für die Weiterverarbeitung genügend rein. Ausb. 19.0 g (63% d. Th.), Sdp.<sub>12</sub> 125–130°. Zur Analyse destilliert man zweimal über wenig Diphosphor-pentoxyd und erhält so eine farblose Flüssigkeit von naphthalinartigem Geruch, Sdp.<sub>12</sub> 123–124°,  $n_D$  1.6379. Das Präparat ist im Eisschrank einige Zeit haltbar, an der Luft tritt langsam Rotsärfbung ein.

$C_9H_8S$  (148.2) Ber. C 72.93 H 5.44 Gef. C 72.73 H 5.57

*1-Thia-naphthaliniumperchlorat (IV)*

a) *Aus 1,2-Thiochromen (II):* Zu 19.0 g *II* in 300 ccm absol. Äther fügte man unter Kühlung mit Eis/Kochsalz unter kräftigem Schütteln eine –15° kalte Lösung von 19.0 g *Sulfurylchlorid* in 50 ccm absol. Äther, saugte den ausgefallenen gelben Niederschlag (*III*), der sich an der Luft innerhalb von Minuten rot färbte, ab und wusch ihn derart mit absol. Äther, daß er stets damit bedeckt war. Erst zum Schluß saugte man ganz kurz scharf ab und trug sofort unter Rühren in 150 g 70-proz. vorgekühlte Perchlorsäure ein, wobei sich kräftig Chlorwasserstoff entwickelte. Die rot gewordene Lösung wurde nach 12 Stdn. erneut mit Eis/Kochsalz gekühlt und hinter einem Schutzschild in mehreren Portionen mit absol. Äther überschichtet. Man beließ unter gelegentlichem Rühren noch 5 Min. in Eis/Kochsalz und saugte dann den Niederschlag auf einer Wasser enthaltenden Saugflasche ab. Das Rohprodukt (25 g) wurde in kleinen Portionen aus 1% Perchlorsäure enthaltendem Eisessig unter Zusatz von wenig A-Kohle umkristallisiert. Grünstichig gelbe Nadeln, Zers.-P. 219–220°. Ausb. 20 g (63% d. Th.).

$C_9H_7S[ClO_4]$  (246.7) Ber. C 43.81 H 2.86 Cl 14.37 S 12.99  
Gef. C 43.49 \*) H 3.08 Cl 14.0 \*\*) S 12.95 \*\*)

\*) In einem zugedeckten Platinschiffchen unter Zusatz von Quarzsand verbrannt.  
\*\*) Cl und S nach SCHÖNIGER.

Das bei Raumtemperatur vollkommen beständige Salz verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel explosionsartig und ist in Äther, Benzol und Chloroform sehr schwer, in Dioxan/Wasser, Äthanol/Wasser, Pyridin und konz. Salzsäure gut löslich. In heißem Wasser tritt sehr rasch Trübung ein. Brom in Eisessig wird nur sehr langsam entfärbt, beim Zusatz von Wasser sofort.

b) Aus *I-Thio-chromanol-(4)-sulfoxid (Ia)*: *Ia* erhielt man aus *I* durch Umsetzung mit der äquimolaren Menge äther. Phthalimonopersäurelösung, dargestellt nach H. BÖHME<sup>17)</sup>, als zähes Öl, das nicht kristallisiert werden konnte. Ließ man 2.0 g davon in 15 g 70-proz. Perchlorsäure mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen, so erhielt man nach dem Ausfällen mit Äther unter Kühlung mit Eis/Kochsalz und Umkristallisation aus perchlorsäurehaltigem Eisessig *IV* in 12-proz. Ausbeute. Das Absorptionsspektrum war identisch mit dem des nach a) bereiteten Perchlorates.

*I-Thia-naphthalinium-reineckat*: Molare Mengen *IV* (das nach a) hergestellt war) und *Reinecke-Salz* werden in Eisessig/Wasser (2:1) heiß gelöst und die noch warmen Lösungen vereinigt. Goldgelbe Kristalle, Zers.-P.  $\sim 195^\circ$ .

$C_9H_7S|C_4H_6CrN_6S_4$  (465.6) Ber. C 33.53 H 2.82 N 18.05 Gef. C 33.85 H 3.32 N 17.91

*Reduktion von IV zu Thiochroman*: 1.5 g *IV* in 50 ccm konz. Salzsäure wurde mit 10 g amalgamierten Zinkspänen nach CLEMMENSEN 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß gekocht, das gebildete Öl mittels Chloroforms isoliert und destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 115°,  $n_D$  1.6203, Ausb. 0.2 g (22% d. Th.).

Das Thiochroman wurde als *Sulfon* identifiziert: 100 mg des Öles in 4 ccm Eisessig beließ man mit überschüss. Perhydrol 2 Tage bei Raumtemperatur, dampfte i. Vak. ein und erhielt ein Öl, das beim Ankratzen kristallisierte. Aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 87–88°, deren Identität mit einem authent. Präparat durch Misch-Schmp. und UV-Spektren sichergestellt wurde.

*Umsetzung von IV mit Dimethylanilin zum Farbstoff VI*: 1.0 g *IV* in 70 ccm heißem Eisessig wurden mit 0.5 g *Dimethylanilin* in 10 ccm heißem Eisessig vereinigt (sofortige Violettfärbung!) und 30 Min. gekocht. Die in der Kälte abgeschiedenen dunkelgrün-metallisch glänzenden Stäbchen wurden abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und aus Nitromethan mit absol. Äther umgefällt. Ausb. an *VI* 800 mg. Zers.-P.  $\sim 265^\circ$ , Lösungsfarbe blaustichig violett. Absorptionsmaxima:  $\lambda$  266 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.41), Schulter bei 288 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.13),  $\lambda$  384 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.17), breites Maximum bei 588 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3.41) (in Eisessig + 1%  $HClO_4$ ).

$C_{17}H_{14}NS|ClO_4$  (365.8) Ber. C 55.81 H 4.41 N 3.83 Gef. C 55.49 H 5.06 N 3.84

$\beta$ -(3,4-Dimethoxy-phenylmercapto)-propionsäure (*A*): 83.0 g *4-Mercapto-veratrol*<sup>18,19)</sup> löste man in 200 ccm methanol. Natriummethylat (aus 12.0 g Natrium), kochte mit 84.0 g neutralisierter  $\beta$ -Brom-propionsäure in 200 ccm Methanol und 50 ccm Wasser 4 Stdn. unter Rückfluß, destillierte das Methanol ab und brachte ausgefallene Salze durch wenig Wasser wieder in Lösung. Die mit konz. Salzsäure ausgefällte Mercaptosäure kristallisierte alsbald. Ausb. 111 g (94% d. Th.). Nach dreimaliger Umkristallisation aus Benzin (90–100°) und zweimaligem Umfällen mit 2n HCl erhielt man farblose Nadeln vom Schmp. 75–76°.

$C_{11}H_{14}O_4S$  (242.3) Ber. C 54.58 H 5.82 Gef. C 54.54 H 5.99

6,7-Dimethoxy-1-thio-chromanon-(4) (*B*): 24.3 g *A*, feingepulvert, wurden unter kräftigem Rühren in 240 g Polyphosphorsäure<sup>20)</sup> eingetragen und damit im Wasserbad unter Röhren 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. erhitzt. Nach dem Abkühlen goß man die dunkelrote Mischung in Eiswasser, saugte den gelben Niederschlag ab und wusch ihn mit wenig 2n NaOH und viel Wasser aus. Ausb. 13.0 g (58% d. Th.). Aus Äthanol (viermal) gelbstichige Nadeln vom Schmp. 144 bis 145°.

$C_{11}H_{12}O_3S$  (224.3) Ber. C 58.93 H 5.41 Gef. C 58.41 H 5.34

<sup>17)</sup> H. BÖHME, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 379 [1937].

<sup>18)</sup> R. ROBINSON und J. F. MC GILLIVRAY BROWN, J. chem. Soc. [London] **111**, 953 [1917].

<sup>19)</sup> K. FRIES, H. KOCH und H. STUKENBROCK, Liebigs Ann. Chem. **468**, 172 [1929].

<sup>20)</sup> F. UHLIG, Angew. Chem. **66**, 435 [1954].

**6.7-Dimethoxy-1-thio-chromanol-(4) (C):** 15.0 g *B* in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran ließ man innerhalb von 10 Min. zu 1.7 g *LiAlH<sub>4</sub>* in 250 ccm absol. Äther unter Röhren eintropfen. Nach 1½ stdg. Röhren bei Raumtemperatur und 2 stdg. Kochen unter Rückfluß wurde mit Eiswasser versetzt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und zweimal nachgeäthert. Nach dem Waschen mit 2*n* NaOH und Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers 15.0 g Rohprodukt (99% d. Th.). Aus Leichtbenzin (90–100°) farblose Stäbchen vom Schmp. 118–119°.

$C_{11}H_{14}O_3S$  (226.3) Ber. C 58.38 H 6.23 Gef. C 58.52 H 6.50

**6.7-Dimethoxy-1,2-thiochromen (D):** 2.3 g feinzerriebenes *C* wurden, mit 1 g Diphosphor-pentoxyd gut durchmischt, im Säbelkolben schnell destilliert (Wasserstrahlvakuum). Sdp.<sub>12</sub> 185–186°, Schmp. 79–80°, Rohausb. 0.8 g (39% d. Th.). Nach zweimaliger Destillation unter Zusatz von wenig *P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* bei 0.2 Torr erhielt man fast farblose, grobe Klötze (Schmp. 85–86°), die sich an der Luft rosa, im Eisschrank langsam dunkelgrau färben.

$C_{11}H_{12}O_2S$  (208.3) Ber. C 63.42 H 5.81 Gef. C 63.24 H 6.21

**6.7-Dimethoxy-1-thia-naphthaliniumperchlorat (IVa):** 0.4 g *D* in 20 ccm absol. Äther wurden unter Eis/Kochsalz-Kühlung mit 0.4 g *Sulfurylchlorid* in 10 ccm absol. Äther versetzt, der kanariengelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und sogleich in 5 ccm gekühlte 70-proz. Perchlorsäure eingetragen. Nach 12 Stdn. wurde unter Kühlung mit Äther gefällt und der Niederschlag abgesaugt. Ausb. 270 mg (46% d. Th.).

Aus 1% Perchlorsäure enthaltendem Eisessig (mit wenig A-Kohle) kanariengelbe Nadeln, Zers.-P. 236–239°. In Wasser klar löslich, erst nach einigen Tagen bildet sich ein brauner Niederschlag.

$C_{11}H_{11}O_2S[ClO_4]$  (306.7) Ber. C 43.05 H 3.61 S 10.45 Gef. C 42.64 H 4.02 S 10.63

**Isothiochromanol-(4):** Analog wie 1-Thio-chromanon-(4) lässt sich *Isothiochromanon-(4)* mit *LiAlH<sub>4</sub>* mit 92-proz. Ausb. zum sek. Alkohol reduzieren; wir fanden den Schmp. zu 50.0°, während J. v. BRAUN und K. WEISSBACH<sup>7)</sup> den Stoff als Öl beschrieben haben.

**2-Thia-naphthaliniumperchlorat (V):** Aus 0.5 g *Isothiochromen*<sup>7)</sup> in 5 ccm absol. Äther und 0.5 g *Sulfurylchlorid* in 5 ccm absol. Äther wie für IV angegeben. Der sofort ausfallende gelbe Niederschlag, der sich nach Sekunden grün färbt, wird mit 10 ccm gekühltem absol. Äther überschichtet, dann mit 5 ccm gekühlter 70-proz. Perchlorsäure unterschichtet, 5 Min. in Eis/Kochsalz gerührt, abgesaugt und mit absol. Äther gewaschen. Ausb. 0.5 g (60% d. Th.). Aus Eisessig mit wenig Acetanhydrid (A-Kohle) hellgrüne Nadeln, Zers.-P. 187–190°.

$C_9H_7S[ClO_4]$  (246.7) Ber. C 43.81 H 2.86 Cl 14.37 S 12.99

Gef. C 43.93 H 3.17 Cl 14.20 S 12.30