

**338. A. Schönberg: Über Thio-ketone, III. Mitteilung über organische Schwefelverbindungen<sup>1)</sup>. (Experimentell mitbearbeitet von Agnes Rosenbach, H. Krüll und Ul. Ostwald.)**

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

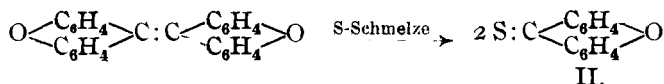
(Eingegangen am 3. August 1925.)

Wir beabsichtigen, die Chemie der Ketone und der Thio-ketone zu vergleichen; wir hoffen, hierdurch zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Konstitution und Eigenschaften organischer Verbindungen beitragen zu können<sup>2)</sup>.

In diesem Zusammenhang wurde von uns die Bildung von Thio-ketonen bei der Einwirkung von Schwefel auf Tetraaryl-äthylene, die Molekülverbindungen der Thio-ketone und die Einwirkung von Wasserstoff, Alkalimetall, Grignard-Reagens und Fluoren auf Thio-ketone untersucht, und wir berichten in dieser Mitteilung über die Resultate. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

**Bildung von Thio-ketonen bei der Einwirkung von Schwefel auf Äthylene.**

Es ist bekannt, daß man aus einer Anzahl Tetraaryl-äthylene durch Luft-Sauerstoff nach dem Schema:  $>C:C<^{O_2}$ ,  $2 >C:O$  aromatische Ketone erhält<sup>3)</sup>; wir haben uns bemüht, Thio-ketone durch Einwirkung von freiem Schwefel auf Äthylene darzustellen. Vergeblich haben wir dies bei einer Anzahl Tetraaryl-äthylenen versucht (über diese Versuche wird berichtet werden), fanden jedoch, daß Dixanthylen (I) beim Erwärmen mit Schwefel glatt unter Bildung von Xanthion (II) im Sinne des Schemas



reagiert. Ähnliches gilt von Derivaten des Dixanthylens.

Wir haben ohne Erfolg versucht, durch Einwirkung von Selen auf Äthylene Selen-ketone zu erhalten, so reagiert z. B. Dixanthylen weder bei 320° mit Selen, noch setzt es sich mit Selen in Lösung um.

**Molekülverbindungen der Thio-ketone.**

Wie wir fanden, treten eine Anzahl Thio-ketone mit Quecksilber(2)-chlorid und -bromid zu farbigen Molekülverbindungen zusammen. Diese Molekülverbindungen sind einheitlich zusammengesetzt: ein Mol. Thio-keton vereinigt sich mit einem Mol. Mercurisalz. Man erhält die Additionsprodukte durch Vereinigung der Lösung ihrer Komponenten in Äther.

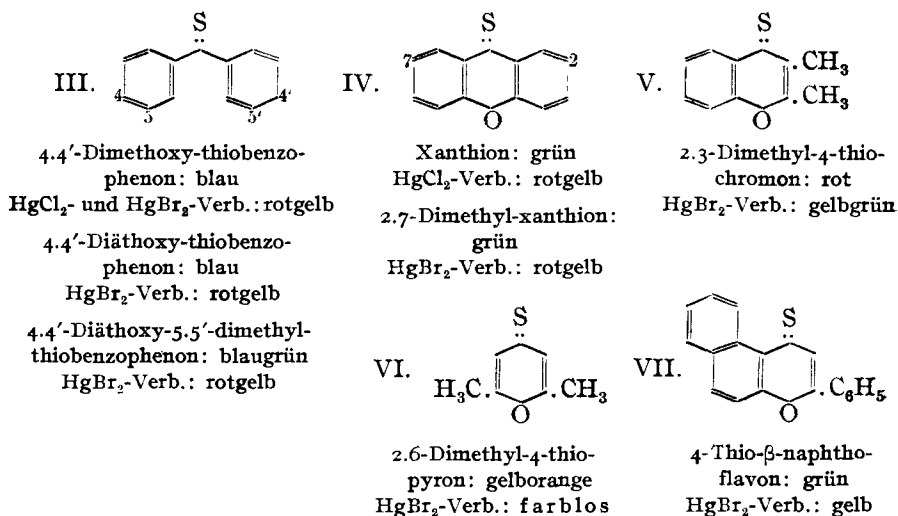
Was die Farbe der Molekülverbindungen angeht, so ist hervorzuheben, daß die Addition der Metallsalze eine hypsochrome

<sup>1)</sup> vergl. B. 56, 2575 [1923] und B. 57, 2133 [1924].

<sup>2)</sup> verg. hierzu die interessanten Untersuchungen von H. Staudinger und Jos. Siegwart, *Helv.* 3, 833 und 862 [1920], welche u. a. das Verhalten der Ketone und Thio-ketone gegen Diphenyl-diazomethan und Diphenyl-keten verglichen.

<sup>3)</sup> vergl. Hantzsch und Glover, B. 39, 4156 [1906], und O. Magidson, B. 58, 443 [1925].

Wirkung<sup>4)</sup> hervorruft (vergl. die bathochrome Wirkung bei den Sauerstoff-Ketonen<sup>5)</sup>, und wir glauben, daß es schwierig ist, diesen hyposochromen Effekt mit den herrschenden Halochromie-Theorien<sup>6)</sup> in Einklang zu bringen. Eine Zusammenstellung, aus welcher die Farbe der Thio-ketone und diejenige der Molekülverbindungen ersichtlich ist, sei gegeben.



#### Konstitution der Molekülverbindungen.

Die Molekülverbindungen der Thio-benzophenone (III) mit Quecksilber(2)-Salzen sind, wie wir fanden, sehr ähnlich denjenigen der Xanthione (IV): die Molekülverbindungen haben dieselbe Farbe, sie lassen sich nach derselben Methode darstellen und sie zeigen dasselbe Verhalten gegen konz. wäßrige Jodkalium-Lösung, welche die Molekülverbindungen zersetzt, wobei die organische Komponente unzersetzt zurückbleibt<sup>7)</sup>. Wir glauben, das ähnliche Verhalten dieser Molekülverbindungen durch eine ähnliche Formel ausdrücken zu müssen. Da die Thio-benzophenone (III) keinen Pyron-Ring besitzen, halten wir es für wenig wahrscheinlich, daß bei den Molekülverbindungen der Xanthione (IV) die anorganische Komponente am Sauerstoffatom des Pyron-Ringes haftet. Wir schlagen für die Molekülverbindungen der Thio-benzophenone die Formeln VIII a bzw. VIII b und für diejenigen der Xanthione die Formeln IX a bzw. IX b vor<sup>8)</sup>.

Wegen der Ähnlichkeit zwischen den oben beschriebenen Molekülverbindungen der Xanthione einerseits und den Molekülverbindungen

bathochromer Effekt



4) grünelb, gelb, orange, rot, violett, blau, blaugrün



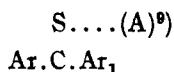
hypsochromer Effekt

<sup>5)</sup> vergl. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1922.

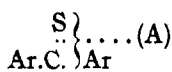
<sup>6)</sup> vergl. F. Henrich, Theorien d. organischen Chemie (Braunschweig 1924).

<sup>7)</sup> vergl. „Analyse der Molekülverbindungen“ im Versuchsteil.

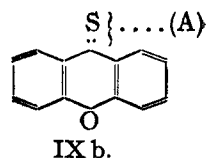
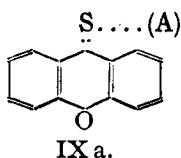
<sup>8)</sup> vergl. Paul Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, S. 66 u. 130 (Stuttgart. 1922).



VIII a.



VIII b.



der 4-Thio-pyrone, 4-Thio-chromone und -flavone andererseits (in bezug auf Bildung, Zusammensetzung und Farbe [hypsochromer Effekt]) glauben wir, letzteren solche Formeln zuteilen zu müssen, welche den Formeln IX a bzw. IX b entsprechen.

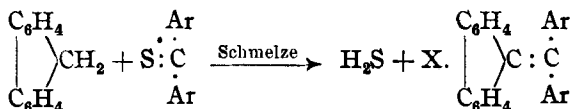
Über die Farbe der Molekülverbindungen der Ketone ist viel gearbeitet worden, so daß ein reiches Vergleichsmaterial (für das Thio-keton-Gebiet) vorliegt, nur die 1,2-Diketone sind in dieser Hinsicht wenig untersucht. Molekülverbindungen der Benzile mit Mercurisalzen haben wir nicht erhalten, wohl aber solche mit Zinntetrachlorid nach der von K. H. Meyer<sup>10)</sup> für das Benzil selbst angegebenen Methode. Die Farbe und Zusammensetzung der Additionsprodukte zeigt folgende Übersicht:

Benzil: gelb  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ : gelb  
 p-Töllil: gelb  
 $(p)\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3(-p)$ ,  $\text{SnCl}_4$ : gelb  
 p-Anisil: gelb  
 $(p)\text{-CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3(-p)$ ,  $\text{SnCl}_4$ : rot

Durch die Luft-Feuchtigkeit werden diese Molekülverbindungen schnell zersetzt; behandelt man sie in der Kälte mit verdünntem, wäßrigem Alkali, so erhält man ihre organische Komponente zurück.

#### Einwirkung von Fluoren auf Thio-ketone.

Es ist bisher nicht gelungen, aus Fluoren und Benzophenonen Biphenylen-diaryl-äthylen (X) zu erhalten. Diese Verbindungen entstehen jedoch, wie wir fanden, unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung bei der Einwirkung einiger Thio-benzophenone auf Fluoren. So erhält man z. B. beim Zusammenschmelzen von Fluoren und Dianisyl-thioketon glatt das Biphenylen-dianisyl-äthylen (X,  $\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3(-p)$ ), und Fluoren und Di-[p-äthoxy-phenyl]-thioketon liefert Biphenylen-di-[p-äthoxy-phenyl]-äthylen (X,  $\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5(-p)$ ).



Während der Stammkörper dieser Fulvene (X,  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) sich zwar in neutralem Mittel gelb auflöst<sup>11)</sup>, im festen Zustand aber farblos<sup>12)</sup> ist, sind seine oben beschriebenen Methoxy- und Äthoxyderivate in festem Zustand, wie wir fanden, gelb<sup>13)</sup>.

<sup>9)</sup> A bedeutet „anorganische Komponente“.

<sup>10)</sup> B. 41, 2568 [1908]. <sup>11)</sup> H. Klinger und Lonnes, B. 29, 2157 [1896].

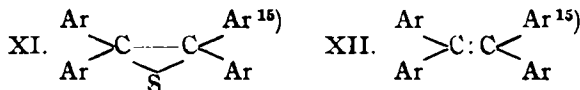
<sup>12)</sup> V. Kaufmann, B. 29, 73 [1896]. <sup>13)</sup> vergl. V. Jonescu, C. 1925, I 2221.

Einwirkung von Alkalimetall und Grignard-Reagens auf Thio-ketone.

(Vorläufige Mitteilung.)

Im Zusammenhang mit der Untersuchung des einen von uns<sup>14)</sup> über die Einwirkung von Kupfer auf Thio-ketone haben wir uns auch mit der Einwirkung von Alkalimetall auf Thio-ketone beschäftigt. Es ergab sich, daß hierbei sehr luft-empfindliche, farbige Produkte entstehen (Metall-ketyle?), — z. B. ist dasjenige aus Kalium und Dianisyl-thioketon rot. Deren Untersuchung behalten wir uns vor.

Die Einwirkung von Grignard-Reagens auf Thio-ketone sei an einem Beispiel erläutert. Versetzt man Dianisyl-thioketon in Äther mit dem Grignard-Reagens aus Brom-benzol, so scheiden sich nach kurzer Zeit farblose Krystalle, die halogen- und magnesium-frei sind, aus. Dieselben Krystalle entstehen, wenn man nicht mit dem Grignard-Reagens aus Brom-benzol, sondern mit dem Grignard-Reagens aus  $\alpha$ -Brom-naphthalin arbeitet. Der farblose Niederschlag löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe auf, er ist schwer löslich in siedendem Eisessig, Äther und Alkohol, löslich in Chloroform und geruchlos, sein unscharfer Zersetzungspunkt liegt bei etwa 215°. Erhitzt man ihn, so spaltet er quantitativ Schwefel ab, und es hinterbleibt Tetraanisyl-äthylen (XII). Wird die Verbindung aus Dianisyl-thioketon und Grignard-Reagens, in Eisessig suspendiert, mit Zinkpulver und konz. Salzsäure behandelt, so entweicht Schwefelwasserstoff, und beim Erkalten kristallisiert Tetraanisyl-äthylen aus.

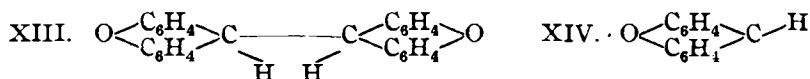


Auf Grund ihrer Eigenschaften, ihrer Zusammensetzung und ihres Molekulargewichtes vermuten wir, daß die Verbindung aus Dianisyl-thioketon und Grignard-Reagens als Tetra-anisyl-äthylen-sulfid (XI) anzusprechen ist; diese Formel sei ausdrücklich als „vorläufige“ bezeichnet, wir untersuchen zur Zeit die Einwirkung von Grignard-Reagens auf eine Anzahl Thio-ketone und behalten uns ein endgültiges Urteil über den Verlauf der Reaktion vor.

Über die

Einwirkung von Wasserstoff auf Thio-ketone

ist bisher kaum etwas bekannt geworden. Wir haben eine Reihe (farbiger) Thio-ketone in Eisessig gelöst und mit Zinkpulver (in Gegenwart wäßriger Salzsäure) reduziert, bis die Lösung fast farblos war.



Aus dem vorliegenden Material sei mitgeteilt, daß Xanthion (II)<sup>16)</sup> unter diesen Bedingungen glatt in Dixanthyl (XIII) übergeführt wird; es

<sup>14)</sup> A. Schönberg, B. 57, 2133 [1924]. <sup>15)</sup> Ar =  $-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 (-p)$ .

<sup>16)</sup> Über die Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Xanthion,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{H}_2\text{C}_6$ , vergl. B. 28, 2311 [1895].

wird auf diese Reaktion hingewiesen, weil das Dixanthyl (XIII), welches zuerst R. Fosse<sup>17)</sup> durch thermische Zersetzung von Xanthyl-hydroxylamin erhielt, an Interesse gewonnen hat, seitdem vor kurzem das freie Radikal XIV dargestellt worden ist<sup>18)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Xanthion (II) durch Einwirkung von Schwefel auf Dixanthylen (I).

1 g Dixanthylen<sup>19)</sup> wurde im Kohlensäure-Strom mit 0.16 g Schwefelblumen im Sandbad auf 270° (Außentemperatur) erwärmt; man ließ die grüne Schmelze erkalten, krystallisierte aus Chloroform um und erhielt so Xanthion in einer Ausbeute von 80% der Theorie (Misch-Schmelzpunktprobe mit einem Produkt, dargestellt nach Graebe und Röder<sup>20)</sup>).

0.2016 g Sbst.: 0.5458 g CO<sub>2</sub>, 0.0688 g H<sub>2</sub>O. — 4.735 mg Sbst. verbr. 4.49 ccm n/100-KOH.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>OS. Ber. C 73.59, H 3.77, S 15.09. Gef. C 73.57, H 3.79, S 15.21.

Einwirkung von Selen auf Dixanthylen (I).

Es wurde 1 g Dixanthylen mit 3 g Selen („Selen gefällt“ der Firma Kahlbaum, Adlershof) innig verrieben und im Kohlensäure-Strom auf 320° erwärmt (Innentemperatur). Nach Erkalten konnte der größte Teil des Dixanthylens wiedergewonnen werden. Ferner wurde Dixanthylen mit der 3-fachen Gewichtsmenge Selen (wie oben) in Schwefelkohlenstoff rückfließend 12 Stdn. gekocht; das Dixanthylen konnte unverändert zurückgewonnen werden.

Für die Darstellung von

#### 2.7-Dimethyl-xanthion (vergl. IV)

welches, wie wir fanden, bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf 2.7-Dimethyl-xanthion entsteht, hielten wir uns an die Vorschrift von R. Meyer und Szanecki<sup>21)</sup> für die Darstellung von Xanthion aus Xanthion. 2.7-Dimethyl-xanthion ist, was seine Farbe und die Fluorescenz seiner Lösungen angeht, dem Xanthion sehr ähnlich und krystallisiert aus Ligroin in Nadeln. Schmp. 188°. 2.7-Dimethyl-xanthion liefert eine rotgelbe Molekülverbindung mit Mercuribromid.

0.1691 g Sbst.: 0.4643 g CO<sub>2</sub>, 0.0731 g H<sub>2</sub>O. — 4.500 mg Sbst. verbr. 3.77 ccm n/100-KOH.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>OS. Ber. C 75.00, H 5.00, S 13.33. Gef. C 74.91, H 4.84, S 13.43.

#### 4.4'-Diäthoxy-5.5'-dimethyl-thiobenzophenon (vergl. III)

erhielten wir durch Einwirkung von Thio-phosgen auf o-Kresol-äthyläther nach Gattermann<sup>22)</sup>, der jedoch offen ließ, welches der möglichen Isomeren hierbei entsteht. Wir konnten die Konstitution des Thio-ketons, wie folgt, sicherstellen: durch Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge lieferte es ein Diäthoxy-dimethyl-benzophenon<sup>23)</sup>, dieses muß als 4.4'-Diäthoxy-5.5'-dimethyl-benzophenon angesprochen werden, da es, in Toluol gelöst, wie wir fanden, mit Natriumamid<sup>23)</sup> nach dem Schema:

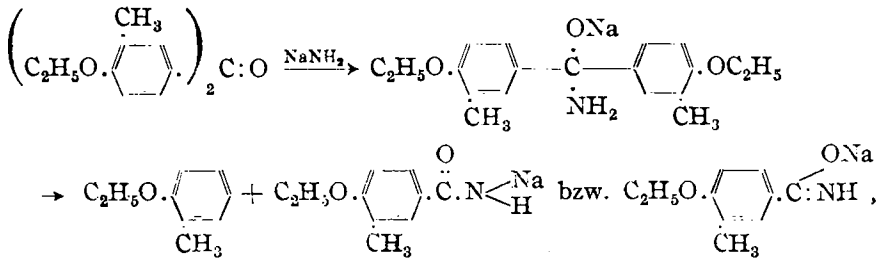
<sup>17)</sup> B. 35, 1005 [1906].

<sup>18)</sup> J. B. Conant und A. W. Sloan, Am. Soc. 45, 2466 [1923].

<sup>19)</sup> Darstellung: G. Gurgenjanz und St. v. Kostanecki, B. 28, 2311 [1895].

<sup>20)</sup> B. 32, 2577 [1899]. <sup>21)</sup> B. 33, 2580 [1900]. <sup>22)</sup> B. 28, 2872 [1895].

<sup>23)</sup> vergl. Schönberg, A. 436, 205 [1924].

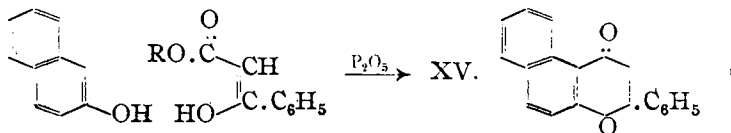


reagiert: Man erhält das Natriumsalz des Amids der 4-Äthoxy-5-methylbenzoesäure, welches beim Verseifen genannte Säure vom Schmp. 199<sup>0</sup> lieferte, deren Konstitution feststeht<sup>24)</sup>.

Das 4.4'-Diäthoxy-5.5'-dimethyl-thiobenzophenon wurde in alkohol. Kalilauge aufgelöst und die Lösung bis zur Entfärbung erwärmt. Man versetzte die erkaltete Lösung mit viel Wasser und krystallisierte den Niederschlag aus Ligroin um (Schmp. 105<sup>0</sup>). Dann wurde er in Toluol gelöst, mit überschüssigem Natriumamid versetzt (2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Mol. Natriumamid auf 1 Mol. Keton) und 90 Min. rückfließend gekocht. Man ließ 2 Tage absitzen, isolierte den Niederschlag, wusch ihn mit Toluol und Äther und kochte ihn mit 2-n. NaOH (50 ccm Lauge auf 1 g Niederschlag), bis kein Ammoniak mehr entwich. Die erkaltete Lösung wurde unter Kühlung mit Salzsäure angesäuert; es fiel 4-Äthoxy-5-methyl-benzoesäure in farblosen Krystallen aus.

#### Darstellung von 4-Thio-β-naphthoflavin (VII) und β-Naphthoflavin (XV).

4-Thio-β-naphthoflavin (VII) hat der eine von uns<sup>24a)</sup> vor einer Reihe von Jahren auf Veranlassung von H. Simonis durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf β-Naphthoflavin (XV) erhalten; dieses Flavon-Derivat hat schon S. Ruhemann<sup>25)</sup> aus der β-[β'-Naphthoxy]-zimtsäure dargestellt; der eine von uns erhielt es in Anlehnung an die bewährte Flavon-Synthese von H. Simonis und P. Remmert<sup>26)</sup> durch Einwirkung von Phosphorsäure-anhydrid auf β-Naphthol und Benzoyl-essigester nach folgendem Schema:



und dankt Hrn. H. Simonis auch an dieser Stelle für seinen Rat und Unterstützung.

4 g Benzoyl-essigester und 10 g β-Naphthol wurden mit 4 ccm 98-proz. Alkohol innig verrührt. Danach stellte man das Reaktionsgefäß in eine Kältemischung, gab 16 g Phosphorperoxyd hinzu und verrieb das Ganze zu einem Brei, erwärmte langsam bis 170<sup>0</sup> (Innentemperatur) und hielt das Reaktionsprodukt etwa 10 Min. bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen versetzte man mit 2 l Wasser und zog mit viel Äther aus. Der ätherische Auszug

<sup>24)</sup> vergl. Gattermann, A. 244, 66 [1888].

<sup>24a)</sup> vergl. Schönberg, Dissertat., Berlin Universität (1919).

<sup>25)</sup> B. 47, 119 [1914]. <sup>26)</sup> B. 47, 223 [1914].

wurde zur Entfernung des  $\beta$ -Naphthols mit wäßrigem Alkali ausgeschüttelt, beim Verjagen des getrockneten Äthers blieb  $\beta$ -Naphthoflavin zurück, welches aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Ausbeute: 30 % d. Th., Schmp. 164°.

0.1806 g Sbst.: 0.5538 g CO<sub>2</sub>, 0.0729 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.82, H 4.41. Gef. C 83.63, H 4.48.

Das Produkt war identisch mit einem Präparat, dargestellt nach Ruhemann<sup>27)</sup> (Misch-Schmelzpunkt-Probe). Es wird durch Phosphorpentasulfid in 4-Thio- $\beta$ -naphthoflavin (VII) übergeführt.

5 g fein gepulvertes  $\beta$ -Naphthoflavin (XV) wurden mit 6 g Phosphorpentasulfid innig gemischt und langsam im Ölbad auf 160° erwärmt (rühren!). Hierauf ließ man erkalten, pulverisierte die Schmelze und zog sie mehrmals mit Benzol aus. Dann verjagte man das Benzol und krystallisierte den Rückstand aus Alkohol um. Ausbeute 30 % d. Th.

0.1863 g Sbst.: 0.5412 g CO<sub>2</sub>, 0.0752 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>OS. Ber. C 79.17, H 4.17. Gef. C 79.22, H 4.53.

4-Thio- $\beta$ -naphthoflavin krystallisiert aus Alkohol in stark dichroitischen Nadeln vom Schmp. 149°; sein Pulver ist grün, desgleichen sein Dampf, die alkoholischen und benzolischen Lösungen fluorescieren stark. Zur Analyse wurde aus Ligroin (Sdp. 70–80°), in dem es in der Hitze schwer löslich ist, umkrystallisiert. Es bildet ein gelbes Additionsprodukt mit Quecksilberbromid.

#### Darstellung und Analyse der Molekülverbindungen aus Thio- ketonen und Mercurisalzen:

Diese Verbindungen wurden durch Vereinigung gesättigter ätherischer Lösungen erhalten, welche die Komponenten<sup>28)</sup> im Verhältnis ihrer Molekulargewichte enthielten. Die weiter unten beschriebenen Molekülverbindungen sind in Äther schwer löslich und geruchlos.

Die Zusammensetzung dieser Additionsprodukte ergab sich nicht nur aus ihrem Gehalt an Schwefel usw., sondern konnte auch durch Ermittlung des Gewichtes der organischen Komponente in einer bestimmten Menge des Additionsproduktes festgestellt werden. Es zeigte sich nämlich, daß eine Anzahl dieser Molekülverbindungen, in Äther suspendiert, durch wäßrige Jodkalium-Lösung in kurzer Zeit quantitativ zersetzt wurde; die organische Komponente blieb teils als feste Phase zurück, teils löste sie sich im Äther auf, die anorganische Konstante löste sich vollkommen in der Jodkalium-Schicht. Verdampfte man den Äther im Vakuum, so blieb die organische Komponente der Molekülverbindungen in Krystallen zurück, man sammelte sie in einem Glasfilter-Tiegel<sup>29)</sup>, wusch sie mit Wasser und bestimmte ihr Gewicht.

Diese Analysenmethode läßt sich nur anwenden, wenn die organische Komponente der Molekülverbindungen bei der Temperatur, bei welcher die Zersetzung des Additionsproduktes vorgenommen wird, fest ist und sich in der zur Zersetzung des Additionsproduktes nötigen Menge konz. Jodkalium-Lösung in der Kälte so wenig löst, daß man die

<sup>27)</sup> B. 47, 122 [1914].

<sup>28)</sup> Es ist notwendig, die organischen Komponenten mehrmals aus neutralem Lösungsmittel (z. B. Ligroin) in Gegenwart von Tierkohle umzukrystallisieren, um farbige Verunreinigungen zu entfernen. Besonders das 2,3-Dimethyl-4-thiochromon hält hartnäckig Verunreinigungen zurück, welche bei der Fällung mit Quecksilbersalzen mitgerissen werden und die Farbe der Molekülverbindungen beeinflussen.

<sup>29)</sup> der Firma Schott, Jena.

in Lösung gegangenen Mengen vernachlässigen kann. Bei den weiter unten beschriebenen Analysen wurde die Zersetzung in jedem Falle durch 7 g Jodkalium in 20 ccm Wasser bewirkt.

Molekülverbindung aus 4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (vergl. III) und Mercuribromid: Rotgelbe Nadeln.

0.1500 g Sbst.: 0.0547 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S, HgBr<sub>2</sub>. Ber. S 5.12. Gef. S 5.01.

0.1330 g Additionsprodukt lieferten bei der Behandlung mit Jodkalium-Lösung 0.0554 g Thio-keton. — Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S, HgBr<sub>2</sub>: 0.0555 g.

Molekülverbindung aus 4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon und Mercurichlorid: Rotgelbe, zusammengewachsene Prismen.

0.1945 g Sbst.: 0.0831 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S, HgCl<sub>2</sub>. Ber. S 6.05. Gef. S 5.99.

Molekülverbindung aus 4,4'-Diäthoxy-thiobenzophenon (vergl. III) und Mercuribromid: Rotgelbe Stäbchen.

0.2606 g Additionsprodukt lieferten bei der Behandlung mit Jodkalium-Lösung 0.1158 g Thio-keton. Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S, HgBr<sub>2</sub>: 0.1154 g.

Molekülverbindung aus 4,4'-Diäthoxy-5,5'-dimethyl-thiobenzophenon (vergl. III) und Mercuribromid: Rotgelbe Stäbchen.

0.6329 g Additionsprodukt lieferten 0.2944 g Thio-keton.

Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>S, HgBr<sub>2</sub>: 0.2948 g.

Molekülverbindung aus Xanthion (II) und Mercurichlorid: Rotgelbe Nadeln.

0.1766 g Sbst.: 0.0796 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>OS, HgCl<sub>2</sub>. Ber. S 6.62. Gef. S 6.18.

0.2659 g Molekülverbindung lieferten bei der Behandlung mit Jodkalium-Lösung 0.1167 g Xanthion. — Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>OS, HgCl<sub>2</sub>: 0.1166 g.

Molekülverbindung aus 2,7-Dimethyl-xanthion (vergl. IV) und Mercuribromid: Rotgelbe Nadeln.

0.2077 g Molekülverbindung lieferten bei der Behandlung mit Jodkalium-Lösung 0.0836 g 2,7-Dimethyl-xanthion. — Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>OS, HgBr<sub>2</sub>: 0.0831 g.

Molekülverbindung aus 2,6-Dimethyl-4-thiopyron<sup>30)</sup> (VI) und Mercuribromid: Farbloser Niederschlag.

0.1530 g Sbst.: 0.0712 g BaSO<sub>4</sub>. — 20.390 mg Sbst.: 8.900 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>OS, HgBr<sub>2</sub>. Ber. S 6.40. Gef. S 6.39, 6.13.

Molekülverbindung aus 2,3-Dimethyl-4-thiochromon<sup>31)</sup> (V) und Mercuribromid: Gelbgrüne Prismen.

0.1482 g Sbst.: 0.0604 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>OS, HgBr<sub>2</sub>. Ber. S 5.83. Gef. S 5.60.

Molekülverbindung aus 4-Thio-β-naphthoflavin (VII) und Mercuribromid: Gelbe Stäbchen.

20.575 mg Sbst.: 7.88 mg BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>OS, HgBr<sub>2</sub>. Ber. S 4.93. Gef. S 5.26.

Molekülverbindung aus 4,4'-Dimethyl-benzil und Zinntetrachlorid<sup>32)</sup>.

Zu einer Lösung von 1 g *p*-Tolil<sup>33)</sup> (4,4'-Dimethyl-benzil) in 30 ccm Schwefelkohlenstoff wurde eine Lösung von 3 g Zinntetrachlorid in 5 g Schwefelkohlenstoff hinzugefügt und das Ganze in Eis gestellt. Es fielen gut ausgebildete, gelbe Krystalle aus. Durch Wasser wurden sie zersetzt, und man erhielt Tolil zurück.

<sup>30)</sup> Darstellung nach A. Hantzsch, B. 52, 1535 [1919]. — Hrn. Prof. F. Arndt danken wir auch an dieser Stelle für Übersendung einer Probe 2,6-Dimethyl-4-thiopyrons.

<sup>31)</sup> vergl. H. Simonis und A. Elias, B. 49, 1119 [1916], und H. Simonis und Rosenberg, B. 47, 1232 [1914].

<sup>32)</sup> vergl. Dissertat. D. Rosenthal, Berlin, Universität (1921).

<sup>33)</sup> Darstellung: B. 22, 381 [1889].



0.5901 g Sbst. verbr. 47.28 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

$C_{16}H_{14}O_2$ ,  $SnCl_4$ . Ber. Cl 28.83. Gef. Cl 28.73.

Molekülverbindung aus Anisil und Zinntetrachlorid.

Als Anisil<sup>34)</sup> (4,4'-Dimethoxy-benzil) mit Zinntetrachlorid übergossen wurde, färbten sich die Krystalle sofort rot. Zu einer gelben Lösung von 1 g Anisil in 10 g Schwefelkohlenstoff wurden 5 g Zinntetrachlorid in 5 g Schwefelkohlenstoff gegeben, es fielen große, rote Krystalle aus; mit Wasser zersetzt, lieferten sie Anisil zurück.

0.3106 g Sbst. verbr. 23.06 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

$C_{16}H_{14}O_4$ ,  $SnCl_4$ . Ber. Cl 26.73. Gef. Cl 26.32.

Einwirkung von Dianisyl-thioketon auf Fluoren.

4 g Thioketon<sup>35)</sup> und 2.6 g Fluoren wurden 3 Stdn. auf 270° (Innentemperatur) erhitzt; die Schmelze war zuerst blau, wurde allmählich dunkelbraun, und es entwichen reichliche Mengen Schwefelwasserstoff. Dann wurde im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe destilliert, es ging zuerst ein farbloses, dann ein gelbes Öl über, welches bald zu Krystallen erstarrte. Biphenylen-dianisyl-äthylen (X, Ar =  $-C_6H_4.OCH_3-p$ ) wurde mehrmals in Alkohol mit Tierkohle behandelt, ohne die gelbe Farbe zu verlieren. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp. 148° (nicht scharf). Es löst sich mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure. Ausbeute 2.5 g.

0.1561 g Sbst.: 0.4931 g  $CO_2$ , 0.0821 g  $H_2O$ . — 0.036 g Sbst. in 0.460 g Campher:  $\Delta = 8.0^\circ$ .

$C_{28}H_{22}O_2$ . Ber. C 86.15, H 5.64, Mol.-Gew. 390. Gef. C 86.05, H 5.89, Mol.-Gew. 393.

Durch Einwirkung von Bis-[*p*-äthoxy-phenyl]-thioketon<sup>36)</sup> auf Fluoren (wie oben) wurde in gelben Krystallen (aus Alkohol) Biphenylen-bis-[*p*-äthoxy-phenyl]-äthylen (X, Ar =  $-C_6H_4.OC_2H_5-p$ ) erhalten welche sich in konz. Schwefelsäure rot auflösen.

20.570 mg Sbst.: 65.120 mg  $CO_2$ , 11.490 mg  $H_2O$ .

$C_{30}H_{26}O_2$ . Ber. C 86.13, H 6.27. Gef. C 86.34, H 6.25.

9,9'-Dixanthyl (XIII) aus Xanthion (II).

Auf dem Wasserbade wurden 4 g Xanthion<sup>36)</sup> in der nötigen Menge heißen Eisessigs gelöst, man gab 6 ccm wäßrige Salzsäure (spez. Gew. 1.19) und Zinkpulver hinzu und reduzierte bei Wasserbad-Temperatur, bis die Lösung fast farblos war. Dann ließ man erkalten, es fielen farblose Krystalle, die nach Auflösung des Zinkstaubes in konz. Salzsäure isoliert wurden; aus der essigsäuren Lösung sind weitere Mengen zu erhalten. Ausbeute 1.4 g. Farblose Krystalle aus Eisessig mit den in der Literatur<sup>37)</sup> für das Dixanthyl angegebenen Eigenschaften. In Eisessig ist Dixanthyl erheblich leichter löslich als Dixanthyl (I).

0.1724 g Sbst.: 0.5455 g  $CO_2$ , 0.0799 g  $H_2O$ .

$C_{26}H_{18}O_2$ . Ber. C 86.19, H 4.97. Gef. C 36.30, H 5.14.

<sup>34)</sup> bezogen von Th. Schuchardt, Görlitz.

<sup>35)</sup> Darstellung: Gattermann, B. 28, 2869 [1895].

<sup>36)</sup> Aus Xanthion und käuflichem Phosphorpentasulfid (Kahlbaum); es erwies sich als vorteilhaft, das Phosphorpentasulfid umzukrystallisieren; vergl. B. 33, 2580 [1900].

<sup>37)</sup> A. ch. [9] 6, 31.