

Bei den Wiederholungen der Versuche mit genau denselben Ausgangsmaterialien, unter denselben Versuchsbedingungen gelang es nicht wieder, das schwer lösliche Jodid vom Zers.-Pkt. 136° zu erhalten.

Versuch zur Aktivierung der beiden *N*-Äthyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodide mit Hilfe der α -*d*-Brom-campher-sulfonate.

Je 1.1 g Jodid wurden mit je 1.39 g *d*-brom-campher-sulfonsaurem Silber innig verrieben und in einem Gemisch von gleichen Teilen Essigester und Aceton 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Jodsilbers wurde das überschüssige Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgetrieben. Da keine Krystallisation eintrat, wurde das zurückgebliebene Öl in reinem trockenem Aceton gelöst und mit Äther gefällt. Die Fällungen blieben trotz aller Bemühungen, auch bei Anwendung größerer Mengen, ölig. Die entsprechenden Campher-sulfonate konnten ebenfalls nicht krystallisiert werden.

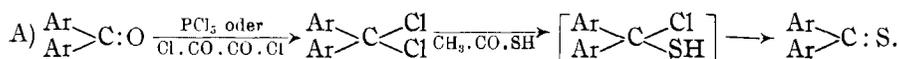
208. A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel:
Darstellung aromatischer Thio-ketone durch Einwirkung von Thio-
essigsäure auf Ketchloride. Über die Einwirkung von Kupfer-
Bronze auf Thio-benzophenon und seine Derivate. (9. Mitteilung¹)
über organische Schwefelverbindungen.)

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]
 (Eingegangen am 2. Mai 1928.)

Die bisherigen Methoden zur Darstellung aromatischer Thio-ketone sind wenig ergiebig; es handelt sich mehr oder weniger um Spezialmethoden, denen keine allgemeine Bedeutung zukommt.

Im wesentlichen sind von Verbindungen der Thio-benzophenon-Reihe bisher nur bekannt: Thio-benzophenon (I) (aber noch nicht in reinem Zustande), Amino-thiobenzophenone, Dialkyl-oxy-thiobenzophenone (nur Verbindungen der *para*-Reihe), weiter Xanthion (II), Thio-xanthion (IV), Thio-acridon (III) und ihre Derivate.

Wir haben eine neue Methode gefunden, nach welcher man zahlreiche Verbindungen der Thio-benzophenon-Reihe leicht und mit guter Ausbeute erhalten kann: nämlich durch Einwirkung von Thio-essigsäure auf aromatische Ketchloride, welche, wie bekannt, unschwer aus den Ketonen durch Einwirkung von Oxalylchlorid, Phosphorpentachlorid usw. erhalten werden können:



Setzt man die Ketchloride in der Wärme mit Thio-essigsäure um, so scheiden sich aus den Lösungen die Thio-ketone in der Regel schon während der Reaktion in Krystallen ab. In anderen Fällen, so bei der Darstellung tiefschmelzender Thio-ketone, muß man das Reaktionsprodukt fraktionieren. Bei der Darstellung luft-empfindlicher Thio-ketone arbeitet man im indifferenten Gasstrom. Es sei hervorgehoben, daß nach dieser Methode erstmalig Thio-benzophenon selbst in vollkommen reinem Zustande erhalten worden ist; es zeigt einige überraschende Eigenschaften, auf welche eine vorläufige Mitteilung im experimentellen Teil hinweist.

¹) 8. Mitteilung: B. 60, 2351 [1927].

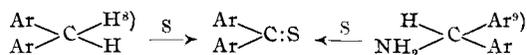
Die Bemühungen des einen von uns (Schönberg), eine brauchbare Synthese für das Thio-benzophenon-Gebiet aufzufinden^{2), 3)} haben durch die oben mitgeteilte Methode (vergl. Schema A) ihren Abschluß gefunden. Eine kritische Übersicht über die bisher bekannten Spezialmethoden dürfte erwünscht sein, da eine solche bisher vollkommen fehlt; wir beschränken uns auf die wichtigsten Synthesen und erheben auf Vollständigkeit der Übersicht keinen Anspruch.

1. Die Reaktion $(Ar)_2C:C(Ar)_2 + 2S = 2(Ar)_2C:S$ hat sich bisher nur beim Di-xanthylen (VIII) und seinen Derivaten realisieren lassen²⁾.

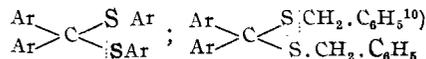
2. Der Umsatz: $2ArH + Cl.CS.Cl (+ AlCl_3) = 2HCl + Ar.CS.Ar$ ist wiederholt durchgeführt worden⁴⁾. Nach dieser Reaktion haben sich bisher nur symmetrische, *p*-substituierte Thio-ketone der Formel $(R.O.C_6H_4)_2CS$ resp. $\left(\begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix} > N.C_6H_4 \right)_2 CS$ und ihre Derivate darstellen lassen.

3. Eine Anzahl cyclischer Thio-ketone $Ar > C:S$ hat man nach $Ar > C:O \xrightarrow{P_2S_5} Ar > C:S$ erhalten; nämlich Verbindungen der Xanthion(II)-, Thio-xanthion(IV)- und Thio-acridon-Reihe (III). Acyclische Thio-ketone $\begin{smallmatrix} Ar \\ Ar \end{smallmatrix} > C:S$ auf analogem Wege zu erhalten, ist in der Regel unmöglich⁵⁾, das Michlersche Thio-keton⁶⁾ ist jedoch nach dieser Methode dargestellt worden.

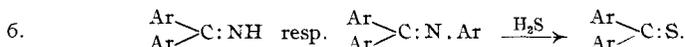
4. Durch Einwirkung von Schwefel auf Verbindungen der Diaryl-methan-Reihe erhielt man das Thio-acridon⁷⁾ und aminierte Derivate des Thio-benzophenons. So ist die Darstellung des Michlerschen Thio-ketons nach dieser Methode geübt:



5. Bei dem thermischen Zerfall der Mercaptole aromatischer Ketone:



entstehen Thio-ketone, doch hat diese Methode nach Auffindung der Reaktion A an Bedeutung verloren.



Nach dieser Methode¹¹⁾ sind das Michlersche Thio-keton und ähnliche Verbindungen leicht zugänglich.

7. Über die wenig erfreulichen Erfahrungen, welche man bei der Einwirkung von Schwefelkalium auf aromatische Keto-chloride und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser gemacht hat, siehe S. 1378 dieser Mitteilungen (Anmerkung 19).

8. Bisher ohne präparative Bedeutung ist die Bildung von Verbindungen der Thio-benzophenon-Reihe bei folgenden Prozessen:

²⁾ vergl. A. Schönberg, B. **58**, 1793 [1925].

³⁾ A. Schönberg und O. Schütz, A. **454**, 47 [1927].

⁴⁾ L. Gattermann, B. **28**, 2869 [1895]; C. **1926**, I 378; Deutsch. Reichs-Pat. 37330 K 12. Vergl. auch Weinmann, C. **1898**, I 1028.

⁵⁾ L. Gattermann und H. Schulze, B. **29**, 2944 [1896].

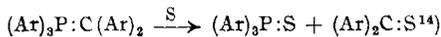
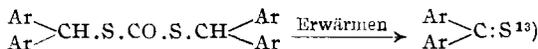
⁶⁾ Deutsch. Reichs-Pat. 39074.

⁷⁾ Edinger, B. **33**, 3770 [1900]; Kalle & Co. Deutsch. Reichs-Pat. 120586 (C. **1901**, I 1254). ⁸⁾ O. Wallach, A. **259**, 303 [1890].

⁹⁾ R. Möhlau, M. Heinze und R. Zimmermann, B. **35**, 377 [1907].

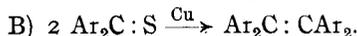
¹⁰⁾ A. Schönberg und O. Schütz, A. **454**, 47 [1927].

¹¹⁾ W. Fehrmann, B. **20**, 2857 [1887]; Reddelien und Danilof, B. **54**, 3135 [1921]; L. Gattermann, B. **28**, 2877 [1895].

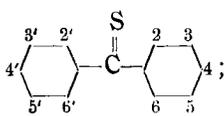


Über eine Einwirkung von Kupfer-Bronze auf Thio-benzophenon und seine Derivate.

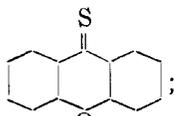
Schon L. Gattermann¹⁶⁾ hat darauf hingewiesen, daß das Thio-benzophenon und eine Reihe seiner Derivate beim Schmelzen mit Cu-Bronze bei 200–220° im Sinne des Schemas B reagieren:



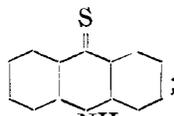
Reinere Produkte als beim Arbeiten nach der Gattermannschen Methode erhielten wir bei der Behandlung der Thio-ketone in Xylol-Lösung mit Cu-Bronze. Interessant ist das unterschiedliche Verhalten der Thio-ketone gegen Kupfer-Bronze unter diesen Bedingungen. Es setzen nämlich glatt um: Thio-benzophenon, schwieriger *p, p'*-Dianisyl-thioketon, 4,4'-Diäthoxy-3,3'-dimethyl-thiobenzophenon (vergl. I), Xanthion (II) und Thio-xanthion (IV); dagegen erweisen sich Michlersches Thio-keton¹⁷⁾ und das bisher nicht bekannte *N*-Phenyl-thioacridon (V) als recht widerstandsfähig.



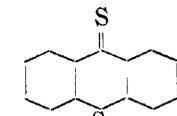
I.



II.

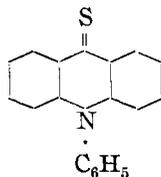


III.

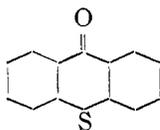


IV.

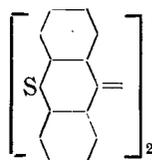
Das Dithio-xanthylen (VII), welches bei der Einwirkung von Cu-Bronze auf Thio-xanthion (IV) entsteht, ist schon früher¹⁸⁾, allerdings in unreinem Zustande (durch Reduktion von Thio-xanthon (VI)), erhalten worden.



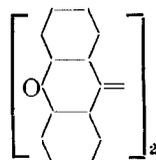
V.



VI.



VII.



VIII.

¹²⁾ H. Wuyts, B. **36**, 864 [1903].

¹³⁾ Biilmann, A. **364**, 328 [1909].

¹⁴⁾ H. Staudinger und I. Meyer, Helv. chim. Acta **2**, 638 [1919].

¹⁵⁾ L. Tschugaeff, B. **35**, 2483 [1902].

¹⁶⁾ L. Gattermann, B. **28**, 2869 [1895].

¹⁷⁾ Es sei darauf hingewiesen, daß auch in anderen Fällen dieses Thio-keton viel reaktions-träger ist als der Stammkörper und seine Alkyloxy-Derivate; vergl. H. Staudinger und R. Endle, B. **50**, 1044 [1917]; Helv. chim. Acta **3**, 835 [1920]. A. Schönberg und H. Krüll, B. **59**, 1407 [1926].

¹⁸⁾ F. Mayer, B. **42**, 1136 [1909].

Bei dieser Untersuchung wurden wir durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt, welcher wir auch an dieser Stelle ergebenen Dank sagen.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von H. Krüll, W. Marschner und F. Kaplan.)

Darstellung des Thio-benzophenons¹⁹⁾ (I) durch Einwirkung von Thio-essigsäure auf Benzophenonchlorid.

Apparatur: Als Reaktionsgefäß und zur späteren Destillation des Reaktionsproduktes diente ein Claisen-Kolben: Kolbengröße: 120 ccm, Abflußrohr 4 cm über der Kugel, Kolbenhäse trugen Glasschliffe. In den geraden Kolbenhals konnte man ein Gaseinleitungsrohr A oder eine Capillare B, in den gebogenen Kolbenhals einen Tropftrichter C oder ein abgekürztes (100—200^o) Thermometer D einführen. A B C waren in Glasschliff-Kappen eingeschmolzen. Das Thermometer hing an einem Pt-Draht, der in eine Glasschliff-Kappe eingeschmolzen war.

Man gab 50 g reines Benzophenonchlorid²¹⁾ in den Claisen-Kolben und stellte diesen „schräg“, so daß das Abflußrohr schräg nach oben zeigte. Hierauf zog man einen kleinen Liebig-Kühler über das Abflußrohr und verschloß es durch ein hängendes CaCl₂-Rohr. In den geraden Hals des Kolbens setzte man das Gaszuleitungsrohr (A), in den gebogenen den Tropftrichter (C) ein. Während man durch A sorgfältigst gereinigtes und getrocknetes CO₂ in die Apparatur einleitete, ließ man aus C innerhalb 20 Min. 50 g reine Thio-essigsäure²²⁾ zu den Benzophenonchlorid fließen (während des Zufließens tauchte der Kolben in ein Bad von 80^o). Der Kolbeninhalt färbte sich blau, und es trat eine lebhafte Reaktion ein. Um diese zu vollenden,

¹⁹⁾ L. Gattermann und H. Schulze, B. **29**, 2944 [1896], haben durch Einwirkung von K₂S auf Benzophenonchlorid ein blaues Reaktionsprodukt erhalten, welches, mit Wasser behandelt und nachher fraktioniert, „blaue, bei Handwärme schmelzende Krystalle“ lieferte. Dieses Produkt ist unreines Thio-benzophenon gewesen, worauf H. Staudinger und Siegwart, Helv. chim. Acta **3**, 838 [1920]²⁰⁾, vor einiger Zeit hingewiesen haben; ihre Angaben können wir bestätigen. Es bilden sich nämlich bei der Darstellung des Thio-benzophenons nach Gattermann Nebenprodukte, welche nicht vollständig durch fraktionierte Destillation oder Krystallisation abgetrennt werden können. Auch Derivate des Benzophenonchlorids haben L. Gattermann und H. Schulze, B. **29**, 2945 [1896], mit K₂S umgesetzt. Sie geben jedoch lediglich an, daß es schwierig ist, auf diese Weise zu reinen Thio-ketonen zu gelangen. Auch die Versuche von G. Reddelien und H. Danilof, B. **54**, 3141 [1921], Thio-benzophenon durch 6-tägige Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzophenon-anil zu erhalten, führten nur zu einem unreinen Thio-benzophenon. Dieses ergibt sich aus ihren Angaben, daß das nach ihrer Methode dargestellte Produkt alle Eigenschaften des von Gattermann und Schulze beschriebenen Thio-benzophenons zeigte (Resultate der Analyse, sowie den Schmelzpunkt geben G. Reddelien und H. Danilof nicht an).

Versuche, durch Einwirkung von Thio-phosgen auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zum Thio-benzophenon zu gelangen, führten nur zu einem sehr unreinen Produkt; vergl. Henry Bergreen, B. **21**, 337 [1888], L. Gattermann, B. **28**, 2876 [1895].

²⁰⁾ vergl. auch Dissertat. Jos. Siegwart, Zürich, Techn. Hochschule 1917, S. 60.

²¹⁾ Aus käuflichem Benzophenonchlorid (Kahlbaum) durch fraktionierte Destillation bei 12 mm erhalten.

²²⁾ Aus käuflicher Thio-essigsäure (Kahlbaum) durch fraktionierte Destillation erhalten.

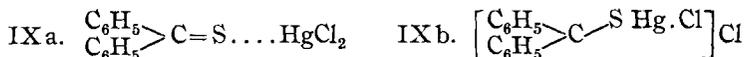
erwärmte man den Kolbeninhalt 3 Stdn. auf 90°, hierauf 4 Stdn. auf 100°²³⁾. Während dieses Umsatzes wirkte das Abflußrohr des Claisen-Kolbens als Rückflußkühler.

Das reine Thio-benzophenon wurde durch fraktionierte Destillation des Kolbeninhaltes unter Luftabschluß erhalten. Man brachte den Claisen-Kolben in die normale Lage zurück (Abflußrohr zeigte nach unten), ersetzte den Tropftrichter C durch das Thermometer D, das Einleitungsrohr A durch die Capillare B und legte als Vorlage eine kleine Saugflasche vor. Dann destillierte man den Kolbeninhalt unter vermindertem Druck im CO₂-Strom, der durch B eintrat, zuerst aus einem Bade von 100° bei schwach arbeitender Wasserstrahl-Pumpe, später ließ man die Pumpe voll arbeiten und steigerte die Bad-Temperatur bis 140°. Als nichts mehr überging, wurde die Destillation unterbrochen (ohne die Zufuhr von CO₂ abzustellen), die bisherige Vorlage und der Liebig-Kühler entfernt²⁴⁾ und eine neue Vorlage mit 2 Ansätzen vorgelegt.

Hierauf wurde weiter fraktioniert destilliert (Hoch-Vakuum erzeugt durch eine Volmer-Hg-Pumpe). Nach kurzem Vorlauf gingen bei 0.05 mm und 126–129° 28 g eines tiefblauen Öles über, welches in der Vorlage erstarrte. Zur Reinigung wurde es in wenig Petroläther im CO₂-Strom gelöst (4 g Thio-keton in 20 ccm Petroläther). Aus der filtrierten und hierauf in Eis gekühlten Lösung krystallisierte das Thio-benzophenon in zentimeter-langen, blauen Nadeln, welche bei 51° schmolzen; es ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

4.535 mg Sbst.: 13.100 mg CO₂, 2.045 mg H₂O. — 0.1440 g Sbst.: 0.1698 g BaSO₄.
 C₁₃H₁₀S. Ber. C 78.80, H 5.1, S 16.10.
 Gef. „ 78.78, „ 5.04, „ 16.19.

Thio-benzophenon reagiert in ätherischer Lösung mit Sublimat²⁵⁾. Für das Reaktionsprodukt kommen die Formeln IXa und IXb in Frage; wir geben IXb den Vorzug und werden dies a. a. O. begründen.



Mit Grignardschen Lösungen reagiert Thio-benzophenon lebhaft^{25¹⁾}. Versetzt man (im N-Strom) eine ätherische Lösung von Thio-benzophenon mit Phenyl-MgBr, so tritt sofort ein Farbenumschlag von Blau in Rot ein; wir werden über diese Reaktion berichten.

Besonders merkwürdig verläuft die Einwirkung der Luft auf Thio-benzophenon. Während andere Verbindungen der Thio-benzophenon-Reihe, wie das *p, p'*-Dianisyl-thio-keton, Michlersches Thio-keton und Xanthion(II), wie vor einiger Zeit gezeigt werden konnte²⁶⁾, recht luft-beständige Körper sind, ist die Luft-Empfindlichkeit des Thio-benzophenons schon seit langem²⁷⁾ bekannt, und zwar soll es bei der Einwirkung von Luft unter Abspaltung von Schwefel in Benzophenon übergehen.

²³⁾ Die Temperatur-Angaben beziehen sich auf das Heizbad.

²⁴⁾ Kühlt man das Abflußrohr des Claisen-Kolbens während der Destillation des Thio-benzophenons, so erstarrt das Destillat im Rohr, wodurch es verstopft wird.

²⁵⁾ vergl. A. Schönberg, B. 58, 1793 [1925].

^{25a)} Vorläufige Mitteilung.

²⁶⁾ A. Schönberg und H. Krüll, B. 59, 1406 [1926].

²⁷⁾ L. Gattermann und Schulze, B. 29, 2944 [1896].

Nach unseren Beobachtungen^{25a)} zerfließen die blauen Krystalle (wir arbeiteten mit dem Rohprodukt aus Benzophenonchlorid und Thio-essigsäure) an der Luft nach kurzem Liegen. Auf der dickflüssigen Masse bildet sich eine grünlich-blaue Haut, während das Innere anfangs noch dunkelblau bleibt. Nach längerem Stehen und öfterem Umrühren wird die Masse völlig fest; die Farbe ist schmutzig graublau. Durch Krystallisation aus Ligroin kann man einen schwefel-haltigen, farblosen, vorzüglich krystallisierenden Körper erhalten, der keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt, sondern sich oberhalb 100° unter Blaufärbung zersetzt. Seine Lösungen sind in der Kälte farblos oder schwach blau; erwärmt man sie, so werden sie tief-blau. In Alkohol, in Ligroin und Petroläther ist der Körper schwer, in Benzol leicht löslich. Die Aufklärung der Konstitution dieser sehr interessanten Verbindung behalten wir uns ausdrücklich vor.

4.4'-Diphenyl-thiobenzophenon.

4 g 4.4'-Diphenyl-benzophenon²⁸⁾ (wir reinigten das Keton durch Umkrystallisieren aus Oxalsäure-diäthylester) wurden in 15 ccm Toluol suspendiert und mit 3 g Phosphorpentachlorid 14 Stdn. rückfließend gekocht. Der Rückstand, welcher nach Vertreiben des Toluols und des Phosphoroxchlorids im Vakuum auf dem siedenden Wasserbade hinterblieb, wurde fein pulverisiert und zur völligen Entfernung des Phosphoroxchlorids mit wenig Petroläther (Sdp. 30—50°) mehrmals verrieben und ausgezogen.

Das so erhaltene Ketochlorid²⁹⁾ des 4.4'-Diphenyl-benzophenons (1 Mol.) wurde in 20 ccm Benzol gelöst und mit reiner Thio-essigsäure (3 Mol.) versetzt. Unter Feuchtigkeits-Abschluß wurde die Lösung dann 14 Stdn. im CO₂-Strom rückfließend gekocht. In der Kälte fiel aus der blauen Lösung ein grünblauer Körper, der abfiltriert und aus Tetrachlorkohlenstoff, dann aus Ligroin (Sdp. 110—120°) umkrystallisiert wurde. Grüne, etwas blautichige Krystalle. Schmp. 228—229°.

4.170 mg Sbst.: 13.080 mg CO₂, 1.982 mg H₂O. — 19.690 mg Sbst.: 12.760 mg BaSO₄.
 C₂₅H₁₈S. Ber. C 85.7, H 5.1, S 9.1.
 Gef. „ 85.55, „ 5.32, „ 8.9.

4-Methoxy-4'-äthoxy-thiobenzophenon.

4-Methoxy-4'-äthoxy-benzophenon: Zu 25 g reinem Anissäurechlorid (aus Anissäure und Thionylchlorid) gab man 18 g Phenetol in 50 ccm Schwefelkohlenstoff und fügte unter Feuchtigkeits-Abschluß 20 g AlCl₃ portionsweise hinzu. Es trat eine lebhaftere Reaktion ein, nach deren Ablauf noch 1½ Stdn. auf dem siedenden Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt wurde. Nach dem Erkalten und Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs zersetzte man das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise und löste den abgeschiedenen und getrockneten Niederschlag in Benzol. Aus der filtrierten Lösung wurde durch Fällen mit Petroläther das 4-Methoxy-4'-äthoxy-benzophenon in farblosen Krystallen erhalten, die in heißem Petroläther schwer, in heißem Benzol leicht löslich sind. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Schmp. 112°. Ausbeute 19 g.

0.1791 g Sbst.: 0.4926 g CO₂, 0.1017 g H₂O.
 C₁₆H₁₆O₃. Ber. C 74.97, H 6.29.
 Gef. „ 75.01, „ 6.35.

²⁸⁾ Adam, Ann. Chim. Phys. [6] **15**, 258 [1888].

²⁹⁾ vergl. F. Straus und Dützmänn, Journ. prakt. Chem. [2] **103**, 43 [1921].

5 g 4-Methoxy-4'-äthoxy-benzophenon wurden mit 5 g Oxalylchlorid rückfließend auf dem siedenden Wasserbade unter Feuchtigkeits-Abschluß 6 Stdn. gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde darauf bei 100° im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand (4-Methoxy-4'-äthoxy-benzophenonchlorid), in 10 ccm wasser-freiem Benzol gelöst, mit 3 g Thio-essigsäure 2½ Stdn. rückfließend gekocht. Hierauf wurde das im Vakuum auf dem siedenden Wasserbade Flüchtige verjagt und der Rückstand mit 50 ccm Ligroin (spez. Gew. 0.71—0.72) versetzt. Es schieden sich dunkelblaue Krystalle ab, die mehrmals aus Ligroin im CO₂-Strom umkrystallisiert wurden.

So wurde das 4-Methoxy-4'-äthoxy-thiobenzophenon in dunkelblauen Krystallen erhalten. Schmp. 94—96°. Leicht löslich in kaltem Benzol. In konz. Schwefelsäure mit gelber, etwas rotstichiger Farbe löslich.

22.830 mg Sbst.: 18.915 mg BaSO₄.

C₁₆H₁₆O₂S. Ber. S 11.78. Gef. S 11.38.

2.2'-Dimethoxy-thiobenzophenon.

2.2'-Dimethoxy-benzophenon: Diese Verbindung ist schon von Graebe und Feer³⁰⁾ durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Kaliumsalz des 2.2'-Dioxy-benzophenons erhalten worden. Wir erhielten den Dimethyläther durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf das in Natronlauge gelöste 2.2'-Dioxy-benzophenon in der üblichen Weise.

5.5 g 2.2'-Dimethoxy-benzophenon wurden 11 Stdn. mit 5 g Oxalylchlorid auf dem siedenden Wasserbade unter Feuchtigkeits-Abschluß rückfließend gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde darauf bei 100° völlig zur Trockne gebracht, der Rückstand (2.2'-Dimethoxy-benzophenonchlorid) mit 5 g Thio-essigsäure³¹⁾ in 15 ccm Benzol versetzt und die Lösung unter Feuchtigkeits-Abschluß am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade im CO₂-Strom gekocht. Nach 6 Stdn. ließ man den tiefblauen Kolbeninhalt erkalten und gab 15 ccm trocknes Ligroin (spez. Gew. 0.71—0.72) hinzu. Es fielen blaue Krystalle aus, die im CO₂-Strom aus Ligroin umkrystallisiert wurden.

Das 2.2'-Dimethoxy-thiobenzophenon zeichnet sich durch große Krystallisationsfähigkeit aus. Die dunkelblauen Krystalle schmelzen bei 121° und sind in Äther bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich. Das Thio-keton löst sich in den üblichen Lösungsmitteln mit blauer Farbe, in flüssigem Schwefeldioxyd mit roter Farbe (etwas braunstichig, grüner Ablauf). Versetzt man die ätherische Lösung des Thio-ketons mit einer ätherischen Lösung von Sublimat, so scheiden sich tiefrote Krystalle ab.

4.250 mg Sbst.: 10.925 mg CO₂, 2.120 mg H₂O. — 0.1593 g Sbst.: 0.1422 g BaSO₄.

C₁₅H₁₄O₂S. Ber. C 69.72, H 5.46, S 12.42.

Gef. „ 70.11, „ 5.58, „ 12.26.

4.4'-Dimethoxy-thiobenzophenon.

7.5 g 4.4'-Dimethoxy-benzophenon wurden mit 12 g Oxalylchlorid rückfließend auf dem siedenden Wasserbade unter Feuchtigkeits-Abschluß 5 Stdn. gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde darauf bei 100°

³⁰⁾ B. 19, 2610 [1886].

³¹⁾ Das käufliche Produkt (Kahlbaum) wurde fraktioniert und der bei 92—94° übergehende Anteil verwandt.

zur Trockne gebracht, der Rückstand (4,4'-Dimethoxy-benzophenonchlorid) in 60 ccm Benzol gelöst und im CO₂-Strom mit 7,5 g Thio-essigsäure portionsweise versetzt. Beim Kochen der Lösung am Rückflußkühler entwich ein lebhafter Strom von Salzsäure-Gas, nach dessen Aufhören (6 Stdn.) die filtrierte tiefblaue Lösung eingedampft wurde. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert und so das 4,4'-Dimethoxy-thio-benzophenon in tiefblauen Krystallen vom Schmp. 114–115° erhalten. In organischen Lösungsmitteln mit blauer, etwas rotstichiger Farbe löslich, in Schwefeldioxyd mit roter Farbe. Ausbeute 4,4 g. Mischprobe mit einem Präparat, dargestellt nach L. Gattermann³²⁾, ergab keine Depression.

4.575 mg Sbst.: 11.770 mg CO₂, 2.465 mg H₂O. — 20.165 mg Sbst.: 17.805 mg BaSO₄.

C₁₅H₁₄O₂S. Ber. C 69.72, H 5.47, S 12.42.

Gef. „ 70.19, „ 6.03, „ 12.13.

Darstellung von Xanthion (II).

5 g Xanthion wurden mit 8 g Oxalylchlorid rückfließend auf dem siedenden Wasserbade unter Feuchtigkeits-Abschluß 5 Stdn. gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde darauf im Vakuum bei 100° völlig zur Trockne gebracht, der Rückstand (Xanthionchlorid) in 30 ccm Benzol gelöst und mit 7,5 g Thio-essigsäure in CO₂-Strom versetzt. In der Kälte schon wurde unter Braunfärbung eine Salzsäure-Entwicklung wahrgenommen, die beim Erwärmen zunahm. Nach 6-stdg. Kochen am Rückflußkühler hörte die Gas-Entwicklung auf. Aus der filtrierten Lösung fielen in der Kälte 2,3 g Xanthion. Aus den Mutterlaugen wurden durch Eindampfen noch 1,2 g Xanthion erhalten. Zur Analyse wurde nochmals aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 156°.

4.385 mg Sbst.: 11.800 mg CO₂, 1.510 mg H₂O.

C₁₃H₈OS. Ber. C 73.55, H 3.80.

Gef. „ 73.39, „ 3.85.

Darstellung von Thio-xanthion (IV)³³⁾.

5,7 g Thio-xanthion (VI)³⁴⁾ wurden mit 10 g Oxalylchlorid rückfließend auf dem siedenden Wasserbade unter Feuchtigkeits-Abschluß 20 Stdn. gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde darauf im Vakuum bei 100° völlig zur Trockne gebracht, der Rückstand (Thio-xanthionchlorid) in 75 ccm Na-trocknem Benzol gelöst und die Lösung mit 10 g Thio-essigsäure in kleinen Portionen im CO₂-Strom versetzt. Nach Zugabe der Thio-essigsäure erwärmte man rückfließend auf dem siedenden Wasserbade noch ca. 5 Stdn., bis die Salzsäure-Entwicklung aufhörte. Die Lösung wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Benzin (Sdp. 80–90°), hierauf aus Xylol, umkrystallisiert.

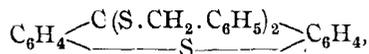
So wurde das Thio-xanthion in zentimeter-langen, schwarzen, etwas grünstichigen Nadeln erhalten (Oberflächenfarbe), welche sich in den üblichen Lösungsmitteln wie Benzol, Chloroform mit grüner Farbe lösen. Schmp. 168°. Der „Strich“ des Thio-xanthions ist braun, etwas grünstichig, während der des Xanthions, wie wir fanden, grün, etwas braunstichig ist. Gibt man zu der grünen Lösung des Thio-xanthions in Aceton Sublimat in Aceton, so

³²⁾ B. 28, 2869 [1895].

³³⁾ Nach Versuchen von F. Kaplan.

³⁴⁾ Darstellung: Davis und Smiles, Journ. chem. Soc. London 97, 1296 [1910].

scheiden sich nach einiger Zeit rote Nadeln ab. Durch Einwirkung von Cu-Pulver in der Wärme wird Thio-xanthion in Dithio-xanthylen übergeführt. Auch durch thermische Zersetzung des Benzylmercaptols des Thio-xanthons³⁵⁾,



ist Thio-xanthion zu erhalten. In konz. Schwefelsäure löst sich Thio-xanthion mit orangeroter Farbe.

4.205 mg Sbst.: 10.590 mg CO₂, 1.305 mg H₂O. — 0.1729 g Sbst.: 0.3515 g BaSO₄.
 C₁₃H₉S₂. Ber. C 68.40, H 3.50, S 28.70.
 Gef. „ 68.70, „ 3.47, „ 27.92.

N-Phenyl-thioacridon (V).

4 g N-Phenyl-acridon³⁶⁾ wurden in 100 ccm Benzol gelöst und mit 14 g feingepulvertem Phosphorpentasulfid (Kahlbaum) 5 Stdn. rückfließend zum Sieden erhitzt. Die Lösung, die sich intensiv rot gefärbt hatte, wurde heiß filtriert, der Rückstand mit 50 ccm Benzol nochmals ausgekocht, heiß filtriert und die vereinigten Filtrate im Vakuum zur Trockne gebracht. Die rote Krystallmasse, welche zurückblieb, wurde aus viel siedendem Eisessig umkrystallisiert. Es wurden rote Nadeln vom Schmp. 227—228° erhalten. Ausbeute 2.64 g, entspr. 62% der Theorie.

0.2053 g Sbst.: 0.5974 g CO₂, 0.0839 g H₂O. — 0.2002 g Sbst.: 0.1571 g BaSO₄. — 0.0661 g Sbst.: 0.32 ccm N (25°, 721 mm).

C₁₉H₁₃NS. Ber. C 79.38, H 4.56, N 4.90, S 11.10.
 Gef. „ 79.36, „ 4.57, „ 5.26, „ 10.78.

N-Phenyl-thioacridon ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Toluol, Xylol, Aceton, schwerer in absol. Alkohol sowie in Eisessig, sehr schwer in Ligroin, Methanol und Äther.

Einwirkung von Kupfer-Bronze auf aromatische Thio-ketone.

3.3 g Thio-benzophenon wurden in 30 ccm Xylol gelöst und mit 10 g Cu-Bronze (Kahlbaum) so lange gekocht, bis die Lösung ihre blaue Farbe verloren hatte, was nach 45 Min. der Fall war. Während des Kochens leitete man sorgfältigst getrockneten und gereinigten Bombenstickstoff durch die Lösung. Die noch warme Lösung wurde abfiltriert und das Toluol verjagt. Der Rückstand wurde mit Chloroform ausgezogen und die nach dem Verdampfen des Chloroforms zurückbleibende Substanz aus Eisessig umkrystallisiert.

So wurden 2.1 g Tetraphenyl-äthylen erhalten (Mischprobe mit einem Präparat, dargestellt nach Norris, Thomas und Brown^{36a)}, ergab keine Depression).

0.1609 g Sbst.: 0.5530 g CO₂, 0.0891 g H₂O.
 C₂₆H₂₀. Ber. C 94.0, H 6.0.
 Gef. „ 93.74, „ 6.20.

³⁵⁾ vergl. Schönberg und Schütz, A. **454**, 47 [1927].

³⁶⁾ Goldberg und Nimerowsky, B. **40**, 2450 [1907].

^{36a)} B. **43**, 2958 [1910].

0.5 g 4.4'-Dimethoxy-thiobenzophenon³⁷⁾ wurden in 20 ccm Xylol gelöst und mit 4 g Cu-Bronze im Kohlensäure-Strom rückfließend gekocht, bis die Lösung ihre tiefblaue Farbe verloren hatte. Dann wurde heiß filtriert, das Xylol verdampft und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. 0.4 g Tetraanisyl-äthylen krystallisierten in farblosen Nadeln vom Schmp. 183⁰ aus (Misch-Schmelzprobe mit einem Präparat, dargestellt nach L. Gattermann³⁸⁾, ergab keine Depression).

0.1010 g Sbst.: 0.2945 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

C₃₀H₂₈O₄. Ber. C 79.64, H 6.24.
Gef. „ 79.53, „ 6.64.

Auf dieselbe Weise wurde aus 4.4'-Diäthoxy-thiobenzophenon das Tetraphenetyl-äthylen, aus 4.4'-Diäthoxy-3.3'-dimethyl-thiobenzophenon das Tetra-[äthoxy-4-methyl-3-phenyl]-äthylen erhalten und durch Schmelzproben mit Produkten, dargestellt nach L. Gattermann³⁸⁾, identifiziert.

0.5 g Tetramethyl-4.4'-diamino-thiobenzophenon wurden mit 10 g Cu-Bronze in 100 ccm Xylol 24 Stdn. rückfließend gekocht, ohne daß die Farbe der Lösung sich veränderte. Es wurde in der Hitze vom Kupfer abfiltriert, das Xylol verdampft und der Rückstand aus Chloroform und Alkohol umkrystallisiert. Es wurde unverändertes Ausgangsprodukt zurückerhalten.

0.5 g Xanthion wurden in 20 ccm Xylol gelöst und mit 4 g Cu-Bronze im Kohlensäure-Strom rückfließend gekocht, bis die Lösung fast völlig entfärbt war (Dauer 4—5 Stdn.). Dann wurde in der Hitze filtriert und die auf die Hälfte eingegangene Lösung mit heißem Alkohol bis zur Trübung versetzt. Beim Stehenlassen schieden sich 0.35 g Dixanthylen in schwach gelblichen, etwas grünstichigen Nadeln aus.

0.1345 g Sbst.: 0.4265 g CO₂, 0.0549 g H₂O.

C₂₈H₁₆O₂. Ber. C 86.66, H 4.48.
Gef. „ 86.48, „ 4.56.

2 g Thio-xanthion (IV)³⁹⁾ wurden in heißem Xylol gelöst und mit 5 Atomen Cu-Bronze 5 Stdn. rückfließend gekocht. Man filtrierte in der Hitze. Aus dem Filtrat schieden sich in der Kälte Nadeln aus, die aus Xylol umkrystallisiert wurden. So wurde das Dithio-xanthylen (VII) in fast farblosen Nadeln erhalten, welche bei 340⁰ noch nicht geschmolzen waren. Sehr schwer löslich in Äther und Alkohol, ebenfalls in schmelzendem Campher und Naphthalin (festgestellt bei Versuchen zur Bestimmung des Molekulargewichtes).

9.210 mg Sbst.: 26.880 mg CO₂, 3.760 mg H₂O. — 0.1433 g Sbst.: 0.1678 g BaSO₄.

C₂₆H₁₆S₂. Ber. C 79.59, H 4.10, S 16.36.
Gef. „ 79.60, „ 4.56, „ 16.09.

1.5 g N-Phenyl-thioacridon⁴⁰⁾ wurden in 40 ccm Xylol gelöst und mit 5 g Kupferpulver 6 Stdn. rückfließend im Kohlensäure-Strom zum Sieden erhitzt. Es wurde heiß filtriert, der Rückstand mit Xylol ausgekocht und die Xylol-Lösung im Vakuum zur

³⁷⁾ Nach Versuchen von H. Krüll.

³⁸⁾ B. 28, 2869 [1895].

³⁹⁾ Nach Versuchen von F. Kaplan.

⁴⁰⁾ Nach Versuchen von W. Marschner.

Trockne gebracht. Der Rückstand wurde aus Eisessig umkrystallisiert, und 1.2 g unverändertes *N*-Phenyl-thioacridon zurückerhalten.

Nachschrift bei der Korrektur: Nach Abschluß voranstehender Untersuchungen wurde mir die Dissertation von L. Lorenz⁴¹⁾ zugänglich, in welcher das reine Thio-xanthion und Dithio-xanthylen ebenfalls beschrieben werden. Der Schmp. des Thio-xanthions wird dort zu 176⁰, der des Dithio-xanthylens zu 365⁰ (korr. Th.) angegeben; die übrigen Befunde stimmen mit den unsrigen überein.

209. H. Funk und K. Niederländer: Über die Einwirkung von Niob- und Tantalpentachlorid auf organische Verbindungen (II).

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 14. Mai 1928.)

Vor einiger Zeit konnten wir an dieser Stelle¹⁾ zeigen, daß Niob- und Tantalpentachlorid auf Phenole einwirken, in der Weise, daß unter Abspaltung von Chlorwasserstoff intensiv gefärbte Substanzen entstehen von der allgemeinen Zusammensetzung $MeCl_m(O.R)_n$. Diese Substanzen sind größtenteils wohl krystallisiert, schmelzen beim Erhitzen und werden durch Wasser bezw. wäßriges Ammoniak unter Entfärbung zersetzt. Die Annahme, daß bei den Verbindungen die organischen Reste durch Sauerstoff mit dem Metall verknüpft sind, haben wir seinerzeit begründet.

Gelegentlich dieser Arbeiten zeigte sich, daß die Chloride auch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen reagieren. Wir haben nun die Einwirkung, insbesondere beim Tantalchlorid, näher untersucht. Dabei ergab sich, daß auch in diesem Falle bei geeigneten Bedingungen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff intensiv gefärbte Substanzen entstehen. Diese sind jedoch nicht krystallisiert, verkohlen beim Erhitzen und hinterlassen bei der Zersetzung mit wäßrigem Ammoniak gefärbte Produkte, in denen die organischen Reste noch an das Metall gebunden sind. Dieser Umstand sowie die Tatsache, daß die Einwirkung des Chlorids auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe unter Chlorwasserstoff-Abspaltung verläuft, läßt sich wohl nur durch die Annahme erklären, daß in diesen Fällen Metall-Kohlenstoff-Bindungen vorliegen.

Auffallend ist, daß bei den Kohlenwasserstoffen Kernsubstitution eintritt, während dies bei den Phenolen, die derselben bekanntlich leichter zugänglich sind, nicht der Fall zu sein scheint. Wir behalten uns deshalb vor, auf diese Frage zurückzukommen, wenn weiteres Versuchsmaterial vorliegt.

Beschreibung der Versuche.

TaCl₅ und Benzol: Durch 6—8-stdg. Kochen von TaCl₅ mit Benzol wurde eine recht feuchtigkeits-empfindliche Substanz gewonnen von gelber Farbe mit einem Stich ins Rötliche. Die Analyse ergab die Verbindung

⁴¹⁾ L. Lorenz, „Über die Bindungs-Verhältnisse in Pyron-Systemen“. Breslau 1927. Siehe auch F. Arndt und L. Lorenz, B. **61**, 869 [1928].

¹⁾ B. **61**, 249 [1928].