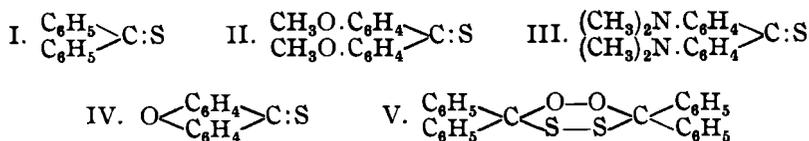


394. Ernst Bergmann, Michael Magat und David Wagenberg: Beiträge zur Kenntnis der doppelten Bindung, III.: Über aromatische Thio-ketone, insbesondere ihre Reaktion mit Diazomethan.

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

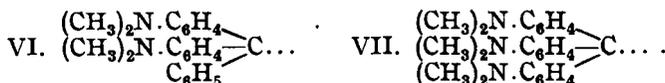
(Eingegangen am 15. September 1930.)

Staudinger und Siegwart¹⁾ haben wohl als erste auf die folgende Anomalie in der Reihe der aromatischen Thio-ketone hingewiesen. Thio-benzophenon ist blau, die C:S-Bindung also ein recht starker Chromophor. Man sollte nun erwarten, daß die Einführung auxochromer Gruppen diese blaue Farbe noch beträchtlich vertiefen und die Reaktionsfähigkeit der C:S-Doppelbindung vergrößern würde, so wie nach den bekannten Versuchen von Staudinger und Kon²⁾ durch *p*-ständige Methoxyl- und Dimethyl-amino-Gruppen die Reaktivität des Benzophenons gegenüber Diphenylketen vergrößert wird. Das Gegenteil ist jedoch der Fall. Während eine Lösung von Thio-benzophenon (I) ein sehr tiefes Blau zeigt, ist eine solche von *p*, *p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon (II) deutlich rotstichig, eine Lösung von Tetramethyl-*p*, *p'*-diamino-thiobenzophenon (III) rein rot. Und nach Staudinger und Siegwart sinkt auch in der Richtung I → II → III die Reaktivität der Substanzen gegenüber Diphenyl-diazomethan³⁾.



Letztere Tatsache erledigt zugleich den Einwand, daß die Farbaufhellung in der Richtung I → II → III nur scheinbar sei, und daß die Thio-ketone II und III Farben zweiter Ordnung zeigen. In diesem Falle dürfte ja die Reaktionsfähigkeit nicht parallel mit der Farbaufhellung gehen, sondern in entgegengesetzter Richtung. Staudinger schließt seine Betrachtungen mit dem Satz: „Eine Erklärung für diese auffallende, der Auxochrom-Theorie Kauffmanns widersprechende Beobachtung kann bis jetzt nicht gegeben werden.“

Zu der Beobachtung von Staudinger gibt es jedoch eine merkwürdigerweise bisher ganz unbeachtet gebliebene Parallele. Von Wieland, Popper und Seefried⁴⁾ sind die den Triphenyl-methan-Farbstoffen entsprechenden Triarylmethyle dargestellt worden, vor allem das Tetramethyl-*p*, *p'*-diamino-triphenylmethyl (VI) und das Hexamethyl-*p*, *p'*-triamino-triphenylmethyl (VII). Diese beiden Radikale sind nun trotz des Eintritts auxo-



¹⁾ Helv. chim. Acta 3, 833, u. zw. 836 [1920].

²⁾ A. 384, 38 [1911].

³⁾ vergl. auch ihr Verhalten gegen Diphenylketen; Staudinger, Helv. chim. Acta 3, 862 [1920].

⁴⁾ B. 55, 1816 [1922].

chromer Gruppen keineswegs tiefer farbig als Triphenylmethyl. Unsere heutigen, nur qualitativen Kenntnisse vom Feinbau organischer Moleküle würden eine Diskussion der Frage, warum im Triphenylmethyl die auxochromen Gruppen anti-auxochrom wirken, unfruchtbar erscheinen lassen — sehr wahrscheinlich ist nur, daß die gleichartige Anomalie bei den Triarylmethylen und den aromatischen Thio-ketonen auf gleichartige Anomalien des molekularen Baus zurückgeht, daß also in den Thio-ketonen 3-wertige Kohlenstoffatome vorhanden sind. Im Sinne von Überlegungen, die der eine von uns kürzlich anstellte⁶⁾, hat man also anzunehmen, daß die Farbe der aromatischen Thio-ketone dadurch bedingt ist, daß sie ganz oder zum Teil nicht in der Äthylen-Form, sondern in einer Diradikal-Form vorliegen⁶⁾:

$$\text{Ar} > \text{C} = \text{S} \rightleftharpoons \text{Ar} > \underset{\cdot}{\text{C}} - \underset{\cdot}{\text{S}}$$

Es gibt noch eine Gruppe von aromatischen Verbindungen, bei denen dieselben optischen Verhältnisse vorliegen; die Nitrosokörper. Nitrosobenzol ist tiefer farbig als Nitroso-dimethylanilin. Man wird im Sinne der obigen Überlegungen auch die Nitrosoverbindungen als Übergänge zu freien Radikalen: $\text{Ar} - \text{N} = \text{O} \rightleftharpoons \text{Ar} - \underset{\cdot}{\text{N}} - \underset{\cdot}{\text{O}}$ ansehen müssen. Eine solche

Auffassung ist in diesem Falle keineswegs neu. Von St. Goldschmidt und Christmann⁷⁾ ist aus den Reaktionen des Nitroso-benzols wahrscheinlich gemacht worden, daß in der genannten Verbindung das freie Radikal des angegebenen Typus vorliegt. Es hat sich übrigens zeigen lassen, daß Nitroso-dimethylanilin eine weniger reaktionsfähige Nitrosogruppe besitzt als Nitroso-benzol⁸⁾.

Wir haben nun nach Reaktionen gesucht, um die skizzierte Auffassung der Thio-ketone zu stützen⁹⁾:

1 Wie Staudinger und Freudenberger¹⁰⁾ festgestellt haben, nehmen 2 Mol. Thio-benzophenon genau wie Triphenylmethyl 1 Mol. Sauerstoff auf. Allerdings unterliegt das primäre Peroxyd, das nach den genannten Autoren Formel V hat, sehr schnell sekundären Zerfallsreaktionen. Michlersches Thio-keton (III) ist auch gegen Luft-Sauerstoff stabil; *p*, *p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon (II) ist gleichfalls recht beständig, doch entfärben sich seine Lösungen beim Stehen an der Luft allmählich, wobei nach unseren Beobachtungen zufällig anwesende Verunreinigungen eine Rolle spielen.

⁶⁾ Ernst Bergmann u. Leo Engel, Ztschr. physikal. Chem. B 8, 111, u. zw. 135 [1930].

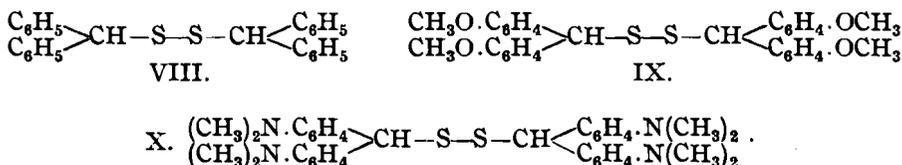
⁷⁾ Die beschriebenen Anomalien machen zugleich die Ansicht von Donle u. Volkert, Ztschr. physikal. Chem. B 8, 60 [1930], unmöglich, daß die Thio-ketone normale Doppelbindungen enthalten, während in den eigentlichen Ketonen das Carbonyl (wie das Kohlenoxyd) als „Pseudoatom“ gebaut ist (gemeinsame Elektronen-Schalen um beide Atome).
⁷⁾ A. 442, 246 [1925].

⁸⁾ Gegenüber Diazo-methan: Staudinger u. Miescher, Helv. chim. Acta 2, 554 [1919].

⁹⁾ Von Schönberg, B. 62, 195 [1928], ist auf die weitgehende Parallelität zwischen aromatischen Thio-ketonen und Triarylmethylen hingewiesen worden. Besonders bemerkenswert erscheint uns, daß genau so wie Phenyl-fluorenyl (W. Schlenk, A. Herzenstein u. T. Weickel, B. 43, 1753 [1910]) Thio-fluorenon assoziiert ist: Bergmann u. Hervey, B. 62, 911 [1929].
¹⁰⁾ B. 61, 1836 [1928].

2. Nach Schönberg¹¹⁾ und auch nach unseren eigenen Beobachtungen hellt sich die Farbe der Thio-ketone wie die der Triarylmethyle beim Abkühlen auf. *p, p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon (II) zeigt in toluolischer Lösung bei der Temperatur einer wirksamen Aceton-Kohlendioxyd-Mischung eine Farbe, die dem Rot des Michlerschen Thio-ketons (III) sehr nahekommt, aber beim Wiederanwärmen das ursprüngliche Blau wiederkehren läßt.

Bekanntlich werden alle C:O-Verbindungen bei der Reduktion zuerst am Sauerstoff angegriffen, was unter gewissen Bedingungen Anlaß zum Auftreten von Pinakonen bietet. Umgekehrt verhalten sich die Thio-ketone, Hier ist es der Kohlenstoff, der zuerst angegriffen wird. Als Reduktionsmittel bewährte sich in unserem Falle eine gesättigte alkoholische Ammoniumsulfhydrat-Lösung, weil die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff in dieser aus Gründen des Massenwirkungs-Gesetzes einer sonst möglichen Hydrolyse der Thio-ketone vorbeugt. Es bilden sich unter diesen Bedingungen Disulfide der folgenden Formeln:



Der Konstitutions-Beweis für Verbindung VIII ist von Biilmann¹²⁾, für das analoge Derivat des Fluorens von Bergmann und Hervey¹³⁾, sowie Schönberg, Schütz, Bruckner und Peter¹⁴⁾ erbracht worden.

Solche Reduktionsprodukte haben auch Manchot und Krische¹⁵⁾ bei der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Ketone erhalten, zweifellos durch sekundäre Reduktion primär gebildeter Thio-ketone. Die genannten Forscher haben ihre Verbindungen — in Analogie zu den Erfahrungen in der Sauerstoff-Reihe — als Thio-pinakone bezeichnet, allerdings nicht mit aller Sicherheit¹⁶⁾. Bedingt durch die valenzchemische Andersartigkeit der Thio-ketone, verläuft hier die Reduktion, wie gesagt, in anderem Sinne. Das von Manchot und Krische herangezogene Argument, daß die im Fall des Acetophenons erhaltene Verbindung vom Schmp. 118° kein Disulfid $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ sein könne, weil ein solches mit dem Schmp. 57° schon bekannt sei¹⁷⁾, ist nicht als zwingend zu betrachten — selbst wenn die Verbindung vom Schmp. 118° wirklich die angegebene Zusammensetzung besitzt¹⁸⁾. Denn von der formulierten

¹¹⁾ Diskussions-Bemerkung zu einem Vortrag des einen von uns (Januar 1930) in der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

¹²⁾ A. 364, 325 [1909]; vergl. Staudinger u. Freudenberger, B. 61, 1576 [1928].

¹³⁾ B. 62, 913 [1929]. ¹⁴⁾ B. 62, 2550 [1929]. ¹⁵⁾ A. 337, 170 [1909].

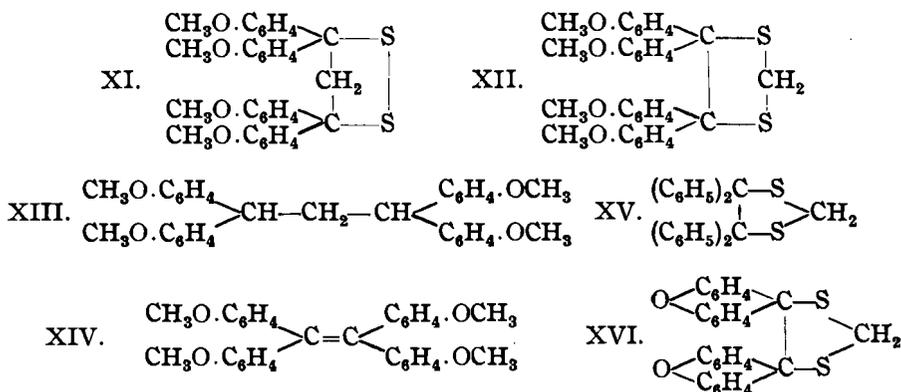
¹⁶⁾ vergl. Manchot u. Zahn, A. 345, 331 [1906].

¹⁷⁾ Baumann u. Fromm, B. 28, 909 [1895].

¹⁸⁾ Was Fromm u. Höller, B. 40, 2978 [1907], bestreiten.

Verbindung sind infolge des Vorhandenseins zweier asymmetrischer C-Atome zwei Diastereomere denkbar¹⁹⁾.

4. Bekanntlich reagiert Triphenylmethyl mit Diazo-methan²⁰⁾, genauer gesagt, mit dem aus Diazo-methan unter spontaner Stickstoff-Entwicklung entstehenden freien Methylen unter Bildung von 1.1.1.3.3.3-Hexaphenyl-propan. Wir betrachten es als eine wichtige Stütze unserer Anschauungen, daß Thio-benzophenon (I), *p*, *p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon (II) und Xanthion (IV) mit Diazo-methan in übersichtlicher Weise reagieren²¹⁾ und stickstoff-freie, schön krystallisierte Substanzen geben. Deren Zusammensetzung war durch das Schema 2 Thio-keton + 1 CH₂ nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung gegeben. Näher studiert wurde das aus Di-*p*-methoxy-thiobenzophenon (II) erhaltene Produkt. A priori waren die beiden Formeln XI und XII mit der angegebenen Zusammensetzung vereinbar, je nachdem, ob der einwertige Schwefel oder der 3-wertige



Kohlenstoff als Abfangreagens auf das freie Methylen wirkt. Eine eindeutige Entscheidung zwischen den beiden Formeln gelang durch Zerreißen der Bindungen zwischen den arylierten Kohlenstoff- und den Schwefelatomen beim Behandeln der fraglichen Substanz mit Zink und Eisessig-Salzsäure. War Formel XI richtig, so hätte die Substanz dabei 1.1.1.3.3.3-Tetra-*p*-anisyl-propan (XIII) geben müssen, im Falle des Zutreffens von Formel XII war das Entstehen von Tetra-*p*-anisyl-äthylen (XIV) zu erwarten. (Die bereits von Gattermann²²⁾ beobachtete, auffallend schwere Reduzierbarkeit

¹⁹⁾ Es mag hier kurz erwähnt werden, daß offenbar auch Natrium mit aromatischen Thio-ketonen — anders als mit ihren Sauerstoff-Isologen — zuerst am Kohlenstoff reagiert. Bei der Hydrolyse wurden jedenfalls Produkte erhalten, wie sie auch bei der thermischen Zersetzung der Disulfide entstehen (vergl. E. Bergmann u. Shin-ichiro Fujise, A. 482, im Druck [1930]), aus Thio-benzophenon (I) Tetraphenyl-äthylen und Diphenyl-methan, aus Michlerschem Thio-keton (III) Octomethyl-tetra-*p*-amino-tetraphenyl-äthylen und -äthan, sowie Tetramethyl-diamino-diphenyl-methan. Xanthion lieferte Dixanthylsulfid. Für nähere Angaben vergl. die Dissertation von D. Wagenberg, Berlin, Univ. 1930.

²⁰⁾ Schlenk, A. 394, 183 [1913].

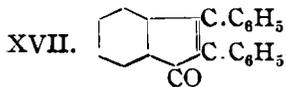
²¹⁾ Weniger übersichtlich verläuft die Einwirkung substituierter Diazo-methane auf aromatische Thio-ketone (und andere Thio-carbonylverbindungen); vergl. Staudinger u. Siegwart, Helv. chim. Acta 3, 833 [1920].

²²⁾ Gattermann u. Reich, B. 28, 2874 [1895].

des Tetraanisyl-äthylens in sauren Medien ließ das an sich auch mögliche Auftreten von Tetra-*p*-anisyl-äthan unplausibel erscheinen.) Der Versuch entschied zugunsten der Formel XII, er lieferte Tetra-*p*-anisyl-äthylen, das durch Analyse, Molekulargewichts-Bestimmung und durch Vergleich mit einem aus Dimethoxy-thiobenzophenon und Kupferbronze durch Schwefel-Entzug dargestellten Präparat identifiziert wurde. Das durch die Umsetzung mit Diazo-methan erhaltene Produkt ist demnach als 4.4.5.5-Tetra-*p*-anisyl-*R*-trimethylen-1.3-disulfid zu bezeichnen (XII). Analog entsteht aus Thio-benzophenon das 4.4.5.5-Tetraphenyl-*R*-trimethylen-1.3-disulfid (XIII) und aus Xanthion das 4.5-Di-xanthylen-*R*-trimethylen-1.3-disulfid (XVI).

Aus Michlerschem Thio-keton (III) und ätherischem Diazo-methan entstand eine Substanz, deren Analysen trotz der einheitlichen Krystallform und des scharfen Schmelzpunkts keine bestimmte Formel errechnen lassen.

Von Meerwein²³⁾ ist auf Grund seiner bekannten Arbeiten über die katalytische Ermöglichung der Reaktion zwischen Aceton und Diazo-methan die Unterschiedlichkeit im Verhalten von aromatischen Ketonen und Thio-ketonen gegen Diazo-methan darauf zurückgeführt worden, daß das Dipolmoment der Thio-ketone und damit die Angreifbarkeit der C:S-Doppelbindung durch die große Polarisierbarkeit des Schwefels vergrößert ist. Obwohl vor kurzem Donle und Volkert⁶⁾ tatsächlich festgestellt haben, daß Dimethoxy-thiobenzophenon (II) ein größeres Moment besitzt als Dimethoxy-benzophenon, glauben wir doch nicht, daß die Meerweinsche Deutung zutrifft; denn wir haben festgestellt, daß das rote 2.3-Diphenyl-indon (XVII) auch ein größeres Moment (3.3×10^{-18} elektrost. Einh.) besitzt, als es normalerweise bei Ketonen der Fall ist — Benzophenon besitzt ein Moment von etwa 3×10^{-18} elektrost. Einh.²⁴⁾ —, und doch hat sich Diphenyl-indon nicht mit Diazo-methan in Reaktion bringen lassen.

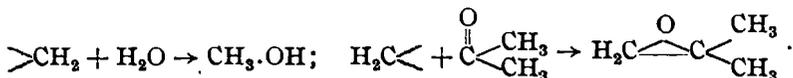


Wir möchten weiterhin die Vermutung aussprechen, daß auch die Rolle des Wassers bei der Einwirkung von Diazo-methan auf Aceton nicht so zu deuten ist, daß durch Anlagerung von Wasser an das Carbonyl eine „Verzerrung der Elektronen-Bahnen in dem Sinne stattfindet, daß das Moment des Carbonyls vergrößert wird bzw. ein räumlich eingebauter oder elektrostatisch abgeschirmter Dipol freigelegt und die Additionsfähigkeit gesteigert wird.“ Wenn dem so wäre, müßte durch Anlegen eines starken Feldes an eine acetonische Diazo-methan-Lösung derselbe Effekt zu erzielen sein wie durch Hinzufügen von Wasser, was aber nach unseren bisherigen Versuchen nicht der Fall ist. Die Wirkung von Wasser-Molekülen mußte durch Felder von einigen 5000 Volt/cm, wie wir sie mit einer Influenzmaschine erzeugen konnten, ersetzbar sein. Wenn allerdings, was Meerwein entschieden in Abrede stellt, die Wirkung von elektrolytischen Ionen ausgeht, ist die mit einer Influenzmaschine zu erzielende Spannung nicht ausreichend, um den gleichen Effekt zu erzeugen.

²³⁾ Meerwein, Bersin u. Burneleit, B. **62**, 999 [1929]. — Vergl. Meerwein u. Burneleit, B. **61**, 1840 [1928].

²⁴⁾ Estermann, Ztschr. physikal. Chem. B **1**, 134 [1928]: 2.5. — Hassel u. Naeshagen, Ztschr. physikal. Chem. B **4**, 217 [1929]: 3.13. — Donle u. Volkert, Ztschr. physikal. Chem. B **8**, 60 [1930]: 2.95.

Auf Grund der Feststellungen, daß gewöhnliches Wasser sehr glatt mit Diazo-methan reagiert und Methylalkohol bildet, den wir als *p*-Nitrobenzoesäure-methylester leicht nachweisen konnten, daß zweitens Leitfähigkeits-Wasser die Aceton-Diazo-methan-Reaktion ganz erheblich schwächer katalysiert als gewöhnliches oder auch destilliertes Wasser, daß drittens besonders gereinigter²⁵⁾ Methylalkohol, wie man ihn zur Bestimmung von Dissoziationskonstanten verwendet, im Gegensatz zu dem üblichen „reinen“ Methylalkohol die erwähnte Reaktion fast nicht beeinflusst, halten wir den in Rede stehenden Effekt doch für einen solchen der Ionen²⁶⁾, glauben aber, daß er primär gar nicht das Aceton, sondern das Diazo-methan betrifft. Man könnte etwa annehmen, daß unter der katalytischen Wirkung von Ionen, im wesentlichen Wasserstoff-Ionen — wie solche ja am Diazo-essigester lange bekannt und gut studiert ist — Diazo-methan in Stickstoff und Methylen zerfällt. Letzteres addiert bei Gegenwart von Wasser, dieses unter Bildung von Methylalkohol, bei Gegenwart von überschüssigem Aceton wird es von diesem abgefangen und in das beobachtete *asymm.* Dimethyl-äthylenoxyd übergeführt²⁷⁾:



Wir möchten auch glauben, daß das Aceton der geringen, von Meerwein angeführten Erhöhung seines Dipolmoments, die beim Zusatz von Wasser bekanntlich eintritt, gar nicht zur Erhöhung seiner Reaktivität bedarf, besitzt es doch selbst ein recht beträchtliches Moment.

Durch die skizzierte Erklärung nimmt man sich, wie wir zugeben, die Möglichkeit, die Reaktion zwischen Diazo-methan und Aceton einerseits, Diazo-methan und den aromatischen Thio-ketonen andererseits einheitlich zu deuten. Wir glauben aber, in der vorliegenden Arbeit gezeigt zu haben, daß eine solche Uneinheitlichkeit nicht schwer wiegt, da man in Ketonen normale Doppelbindung anzunehmen hat, während die aromatischen Thio-ketone als freie Radikale aufzufassen sind.

Beschreibung der Versuche.

1. Thio-ketone und alkoholisches Ammoniumsulfhydrat.

Das Reagens wurde durch sukzessives Sättigen von absol. Alkohol mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff und Filtrieren von ausgeschiedenem Salz bereitet. Sein Gehalt wurde durch Titration mit Jodlösung bestimmt. 1 ccm Lösung enthielt 0.11 g Ammoniumsulfhydrat.

a) Thio-benzophenon (I): 8.1 g Thio-benzophenon²⁸⁾ wurden mit 50 ccm Alkohol übergossen und mit 60 ccm Reagens 2 Stdn. gekocht. Beim Zusetzen des Ammoniumsulfhydrats färbte sich die Lösung unter Aufsieden braungelb und entfärbte sich dann völlig unter Ausfall von farblosen Nadeln. Aus Propylalkohol feine Nadelbüschel vom Schmp. 152°. Zusammen mit

²⁵⁾ Bjerrum u. Zechmeister, B. 56, 894 [1923].

²⁶⁾ Dafür spricht auch die Beobachtung, daß der Meerwein-Effekt von Salzen nur sehr gering ist, wenn man sie in Dioxan löst, in dem auf Grund seiner niedrigen Dielektrizitätskonstante nur geringe elektrolytische Dissoziation eintritt.

²⁷⁾ vergl. Bergmann u. Hervey, B. 62, 893 [1929].

²⁸⁾ Darstellung nach Staudinger u. Freudenberger, B. 61, 1836 [1928].

einem weiteren Anteil, welcher aus der Mutterlauge durch Eingießen in Wasser, Ausäthern, Verdampfen des getrockneten Äthers und Umkrystallisieren gewonnen wurde, betrug die Ausbeute 6 g Dibenzhydridisulfid (VIII)¹²⁾.

b) *p,p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon (II): In 80 ccm Reagenslösung wurde 1.5 g gepulvertes *p,p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon²⁰⁾ eingetragen und 3 Stdn. geschüttelt. Es trat völlige Entfärbung ein. Nach dem Eingießen in Wasser, Ausäthern, Trocknen des Äthers, Abdampfen und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol wurden 0.7 g einer analysereinen, in schönen, weißen Nadeln krystallisierenden Substanz erhalten, welche bei 128° farblos schmolz und erst bei höherer Temperatur sich blau färbte. Es lag in ihr das Tetra-*p*-methoxy-dibenzhydridisulfid (IX) vor.

0.0968 g Sbst.: 0.2450 g CO₂, 0.050 g H₂O. — 0.0878 g Sbst.: 0.0760 g BaSO₄. — 0.0762 g Sbst. in 10.34 g Benzol: Δ = 0.078°.

C₃₀H₃₀O₄S₂. Ber. C 69.5, H 5.8, S 12.3, M 518. Gef. C 69.0, H 5.8, S 11.9, M 482.

c) Michlersches Thio-keton (III): 5 g feinst gepulvertes Thio-keton³⁰⁾ wurden in 300 ccm Reagenslösung eingetragen und 3 Tage geschüttelt; dann wurde die Lösung samt dem Niederschlag noch 5 Stdn. am Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung zeigte, daß auch unter diesen Umständen die Umsetzung infolge der Schwerlöslichkeit des Thio-ketons nicht vollständig war. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt. Der Filter-Rückstand (2.2 g) enthielt in der Hauptsache das Ausgangsmaterial neben Schwefel und dem Umsetzungsprodukt. Nach Eindampfen des Filtrats (auf 30 ccm) fiel zunächst reiner Schwefel aus, dann wieder das oben erwähnte Gemisch, und erst beim Eindampfen der letzten Mutterlauge hinterblieb ein Produkt (0.8 g), aus welchem nach Umkrystallisation aus Benzol-Benzin, sowie aus Propylalkohol das Tetra-*p*-dimethylamino-dibenzhydridisulfid (X) in roten, unregelmäßig gezackten Tafeln vom Schmp. 164–165° gewonnen wurde, das mit einem von Bergmann und Hervey³¹⁾ erhaltenen Produkt gleicher Konstitution identisch war.

6.9 mg Sbst. in 71.2 mg Campher: Δ = 7.1°.

C₃₄H₄₂N₄S₂. Ber. M 570. Gef. M 546.

2. Thio-ketone und Diazo-methan.

a) *p,p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon (II): 5.2 g gepulvertes Thio-keton wurden in die ätherische Lösung von 4 g Diazo-methan eingetragen. Beim Umschütteln löste sich das Thio-keton blau auf, aber schon innerhalb weniger Sekunden entfärbte sich die Lösung unter stürmischer Gasentwicklung. Aus der eingedampften Lösung krystallisierte auf Zusatz von einigen Tropfen Alkohol das Umsetzungsprodukt bereits in reinem Zustande aus. Es wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus einem Gemisch gleicher Teile Benzin und Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 2.6 g, herrliche Prismen

²⁰⁾ Darstellung nach Schönberg, Schütz u. Nickel, B. 61, 1375 [1928].

³⁰⁾ Dieses Thio-keton wurde uns durch Vermittlung von Hrn. Prof. Mark-Ludwighafen von der I.-G. Farbenindustrie freundlichst zur Verfügung gestellt.

³¹⁾ B. 62, 893, u. zw. 912 [1928].

vom Schmp. 161–162° (blaue Schmelze): 4.4.5.5-Tetra-*p*-anisyl-*R*-trimethylen-1.3-disulfid (XII).

4.910 mg Sbst.: 12.590 mg CO₂, 2.57 mg H₂O. — 0.0915 g Sbst.: 0.0758 g BaSO₄. — 0.1723 g Sbst. in 9.676 g Benzol: Δ = 0.179°.

C₃₁H₃₀O₄S₂. Ber. C 70.2, H 5.7, S 12.1, M 530. Gef. C 69.9, H 5.9, S 11.4, M 507.

Konstitutions-Beweis: 0.6 g des beschriebenen Körpers wurden mit 2 g Zinkstaub in 50 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und 8 ccm rauchende Salzsäure (*d* = 1.19) zufließen gelassen. Dann wurde noch 2 Stdn. gekocht, in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Äther wurde entsäuert, mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft und der Rückstand wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten verästelte Nadeln, welche zunächst mit ganz wenig derben Prismen durchsetzt waren. Letztere wurden ausgelesen, reichten aber nur zur Schmelzpunkts-Bestimmung aus: Schmp. 185°³²⁾. Die farblosen Nadeln zeigten in reinem Zustande einen Schmp. von 177° (gelbe Schmelze). Die Substanz wurde durch Schwefelsäure und durch Bleidiöxyd in Eisessig blau gefärbt. Es lag das Tetra-*p*-anisyl-äthylen (XIV) vor, wie durch diese charakteristische Farbreaktion, durch die Analyse und durch Mischprobe bewiesen wurde.

5.008 mg Sbst.: 14.490 mg CO₂, 2.9 mg H₂O. — 0.429 mg Sbst. in 4.790 mg Campher: Δ = 8.4°.

C₃₀H₂₈O₄. Ber. C 79.6, H 6.2, M 452. Gef. C 78.9, H 6.5, M 426.

Darstellung des Vergleichsmaterials nach Gattermann³³⁾: *p,p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon wurde mit dem 4-fachen Gewicht an Kupferbronze bei 210° 1/2 Stde. im Schmidlin-Kolben in Kohlensäure-Atmosphäre erhitzt. Dann wurde das erkaltete Reaktionsgemisch mit Chloroform ausgekocht und der Rückstand 2-mal aus Propylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 175°.

b) Thio-benzophenon (I): In einem mit Kohlensäure gefüllten Erlenmeyer-Kolben wurde 1 g Thio-benzophenon mit der ätherischen Lösung von 1 g Diazo-methan übergossen. Das Thio-keton verschwand unter stürmischer Stickstoff-Entwicklung innerhalb einiger Sekunden; sehr bald schieden sich farblose Krystalle aus, die nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank abgesaugt wurden. Ausbeute: 0.6 g. Aus Amylalkohol derbe Prismen mit abgestumpften Ecken, die bei 166–167° zu einer tiefblauen Flüssigkeit schmolzen. Die Analyse der schwefelhaltigen Substanz bewies, daß das 4.4.5.5-Tetraphenyl-*R*-trimethylen-1.3-disulfid (XV) vorlag.

4.880 mg Sbst.: 14.070 mg CO₂, 2.39 mg H₂O. — 0.0901 g Sbst. in 14.33 g Benzol: Δ = 0.073°.

C₂₇H₂₂S₂. Ber. C 79.0, H 5.4, M 410. Gef. C 78.6, H 5.5, M 439.

c) Xanthion (IV): 2.1 g gepulvertes Xanthion³⁰⁾ wurden mit 1 g Diazo-methan in ätherischer Lösung übergossen. Das Thio-keton löste sich in recht lebhafter Reaktion auf; bald fiel ein schweres, weißes Krystallpulver aus, das nach Umlösen aus Toluol bei 224° zu einer Flüssigkeit von der Farbe des Xanthions schmolz. Ausbeute 1.3 g. Aus der Mutterlauge konnten nach Eindampfen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur 0.6 g

³²⁾ Wir halten es für sicher, daß hier das Tetra-*p*-anisyl-äthan vorgelegen hat, dessen Entstehung ja leicht zu erklären ist. Tetra-*p*-anisyl-äthan ist in einer gleichzeitig erscheinenden Arbeit von E. Bergmann u. Shin-ichiro Fujise, A. 482, im Druck [1930] beschrieben; es schmilzt bei 189°.

derselben Substanz gewonnen werden. Es lag das 4.5-Bis-xanthylen-*R*-trimethylen-1.3-disulfid (XVI) vor.

0.2710 g Sbst.: 0.7322 g CO₂, 0.1041 g H₂O. — 11.370 mg Sbst.: 12.040 mg BaSO₄. — 0.2920 g Sbst. in 17.64 g Benzol: Δ = 0.198°.

C₂₇H₁₈O₂S₂. Ber. C 74.0, H 4.1, S 14.6, M 438. Gef. C 73.7, H 4.3, S 14.5, M 426.

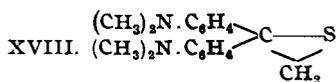
d) Michlersches Thio-keton (III): 9.8 g fein gepulvertes Keton wurden in eine ätherische Lösung (250 ccm) von 7 g Diazo-methan eingetragen und unter häufigem Umschütteln bis zur Entfärbung stehen gelassen, was infolge der geringen Löslichkeit des Thio-ketons etwa 12 Stdn. beanspruchte. Dann wurde die Lösung 12 Stdn. bei 0° gehalten und das aus herrlichen, zu Drusen vereinigten Nadeln bestehende Krystallisat abgesaugt. Schmp. 144° nach schwachem Sintern (klare, gelbe Schmelze). Ausbeute 5 g. Aus dem Filtrat wurden durch Eindampfen noch 1.5 g desselben Körpers gewonnen. Durch Umkrystallisation aus Äther wurden glasklare Prismen erhalten.

Wie schon im theoretischen Teil betont, stimmen die Analysenzahlen nicht mit Sicherheit auf eine bestimmte Formel.

0.1502 g Sbst.: 0.3861 g CO₂, 0.1043 g H₂O. — 0.0968 g Sbst.: 0.0714 g BaSO₄. — 0.1297 g Sbst. in 17.64 g Benzol: Δ = 0.122°.

Gef. C 70.1, H 7.8, S 10.1, M 307.

Der Molekulargewichts-Bestimmung nach könnte in diesem Fall ein Äthylensulfid XVIII vorliegen, entstanden durch Addition des freien Methylens an die Thio-carbonyl-Doppelbindung eines Moleküls. Eine solche Annahme könnte auch die große Labilität der Substanz erklären, die, außer aus der allmählichen Verfärbung über gelb nach grün, auch daraus hervorgeht, daß bei 3-stdg. Kochen mit der 25-fachen Menge Propylalkohol Michlersches Keton neben außerordentlich übelriechenden, nicht näher untersuchten Produkten gebildet wurde.



carbonyl-Doppelbindung eines Moleküls. Eine solche Annahme könnte auch die große Labilität der Substanz erklären, die, außer aus der allmählichen Verfärbung über gelb nach grün, auch daraus hervorgeht, daß bei 3-stdg. Kochen mit der 25-fachen Menge Propylalkohol Michlersches Keton neben außerordentlich übelriechenden, nicht näher untersuchten Produkten gebildet wurde.

vorgeht, daß bei 3-stdg. Kochen mit der 25-fachen Menge Propylalkohol Michlersches Keton neben außerordentlich übelriechenden, nicht näher untersuchten Produkten gebildet wurde.

3. Bestimmung des Dipolmoments von 2.3-Diphenyl-indon³³⁾ (in Benzol).

| c | M | ρ | ε | P _{1/2} | P | P _{A+O} |
|---------|--------|---------|--------|------------------|--------|------------------|
| 0 | 78 | 0.87853 | 2.2838 | 26.6075 | — | — |
| 0.00885 | 79.805 | 0.88606 | 2.4394 | 29.2027 | 319.91 | 234.19 |
| 0.01158 | 80.362 | 0.88838 | 2.4894 | 30.0100 | 320.51 | 234.79 |
| 0.01712 | 81.492 | 0.89309 | 2.5928 | 31.6438 | 320.81 | 235.09 |
| 0.01907 | 81.890 | 0.89475 | 2.6222 | 32.1200 | 315.66 | 229.94 |

$$P_{A+O}^{\infty} = 240.0 \mu = 3.28 \times 10^{-18} \text{ elektrostat. Einh.}$$

³³⁾ Näheres über die Methode vergl. E. Bergmann, Engel u. Sándor, Ztschr. physikal. Chem. B 10, im Druck [1930]. — Zeichen-Erklärung: c Molenbruch, M mittleres Molekulargewicht, ρ Dichte, ε Dielektrizitätskonstante, P_{1/2} Gesamtpolarisation der Lösung, P Gesamtpolarisation der gelösten Substanz. Durch Subtraktion der Elektronen-Polarisation P_E ergibt sich die (Atom- und) Orientierungs-Polarisation, die graphisch auf unendliche Verdünnung (P_{A+O}[∞]) extrapoliert wird. μ = Dipolmoment. — Die Elektronen-Polarisation P_E ist gleich der Molekularrefraktion, die infolge der tiefen Farbe des Diphenyl-indons nicht gemessen, sondern berechnet wurde: C₂₁H₁₄O'' + 10 Doppelbindungen = 85.72.