374. Alexander Schönberg und S. Nickel: Über die Dichromylene und die Valenz-Tautomerie ungesättigter Systeme.

[Aus d. Organ. Laborat. (Abt. Franklin-Str.) d. Technischen Hochschule zu Charlottenburg.]

(Eingegangen am 17. August 1931.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns auf zwei sehr bemerkenswerte Eigenschaften des Dixanthylens (I) aufmerksam gemacht: es handelt sich um eine bei tiefer Temperatur farblose, bei Zimmer-Temperatur fast farblose Substanz, welche sich in höher siedenden Lösungsmitteln reversibel mit tiefdunkelgrüner Farbe auflöst¹). Weiterhin konnte gezeigt werden, daß Dixanthylen, mit elementarem Schwefel erwärmt, glatt unter Bildung von Xanthion (II) zerfällt²).

Es war schon damals¹) die Frage aufgeworfen worden, ob zwischen dem merkwürdigen Verhalten der zentralen Äthylen-Brücke im Dixanthylen und der Dissoziations-Fähigkeit entsprechender Äthan-Derivate innere Zusammenhänge bestehen, und weitere Untersuchungen wurden hierüber in Aussicht gestellt. Wir wollen kurz über einige diesbezügliche Versuche berichten.

Gegen die Annahme, daß das Dixanthylen in einer Biradikal-Form reagiert, also gegen die Annahme, daß das Dixanthylen aus der Äthen-Form bei hoher Temperatur in die Äthandiyl-Form übergeht³) (Gleichgewichts
9 9'

system!): $>C = C < \leftarrow \rightarrow >C - C < (A)$ könnte man anführen, daß das

Dixanthylen in der Hitze nach unseren Beobachtungen sehr luft-beständig ist, was jedenfalls nicht für die Existenz zweier 3-wertiger Kohlenstoffatome spricht. Vielleicht ist aber die Reaktions-Trägheit des Dixanthylens gegen O₂ jedoch nur eine scheinbare. Man kann sich vorstellen, daß sich ein Peroxyd bildet, welches unter Bildung von O₂ und Dixanthylen zerfällt, und daß das Gleichgewicht sehr auf der linken Seite liegt, so daß das Peroxyd in Substanz nicht nachweisbar ist:

Wir haben, um Analoga des Dixanthylens aufzufinden, eine Anzahl Tetraaryl-äthylene, z. B. Tetraphenyl-äthylen, Tetra-p-anisyl-äthylen und N, N'-Oktamethyl-tetra-p-amino-tetraphenyl-äthylen, $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, untersucht, konnten aber weder Thermochromie-Erscheinungen, noch eine Spaltbarkeit der zentralen Äthylen-Bindung in der Hitze durch Schwefel (Bildung von Thio-ketonen) nachweisen 4),

¹⁾ A. Schönberg u. O. Schütz, B. 61, 479 [1928].

²⁾ A. Schönberg, B. 58, 1793 [1925].

³⁾ Zur Valenz-Tautomerie ungesättigter Systeme vergl. G. Wittig u. Wiemer, A. 483, 144 [1930]; dort auch weitere Quellenangaben. — Hinsichtlich der Valenz-Tautomerie des Dixanthylens vergl. auch E. Bergmann u. L. Engel, Ztschr. physikal. Chem. 4B) 8, 137 [1930].

4) Nach Versuchen von A. Schönberg u. W. Marschner.

obwohl z. B. Di-p-anisyl-thio-keton und Michlersches Thio-keton wärmebeständige Substanzen sind, die, wenn einmal gebildet, sich nicht durch weiteren Zerfall der Beobachtung hätten entziehen können. (Dies wäre allerdings bei dem Thio-benzophenon der Fall, welches in der Hitze unter Schwefel-Abspaltung in Tetraphenyl-äthylen übergeht.)

Eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Dixanthylen hat das o, o'-Oxido-tetraphenyl-äthylen (V), dessen Synthese sich aus folgendem Schema ergibt⁵):

Es ist nämlich eine farblose Substanz, die eine rotgelbe Schmelze liefert, und deren heiße Lösungen rotstichig gelb sind.

Als Analoga des Dixanthylens (I) waren die Verbindung IX und ihre Derivate von Interesse; sie sind bisher noch nicht beschrieben; es wird für sie der Ausdruck cis- resp. trans-Dichromylene vorgeschlagen.

Zu diesen Verbindungen sind wir auf sehr merkwürdige Weise gelangt: Die 4-Thio-chromone (vergl. VII) reagieren mit Diazo-methan unter Bildung von Derivaten des Trimethylendisulfids-(1.3) (VI), welche durch Lithium-phenyl schon bei Zimmer-Temperatur in die entprechenden Dichromylene (IX) übergeführt werden:

So erhält man z. B. aus 4-Thio-flavon (2-Phenyl-4-thio-chromon vergl. VII) das 2.2'-Diphenyl-dichromylen (vergl. IX), gelbe Krystalle bei Raum-Temperatur, rote Krystalle in der Wärme, welche sich in indifferenten Lösungsmitteln mit roter Farbe lösen. Über den Chemismus der Reaktion B wird an anderer Stelle berichtet werden; hier sei nur mitgeteilt, daß das Thio-benzophenon in analoger Weise (vergl. Schema B) in Tetraphenyl-äthylen übergeführt werden kann.

Die Dichromylene sollen eingehend untersucht werden, insbesondere daraufhin, ob man bei ihnen ein Gleichgewichtssystem valenz-tautomerer

⁵⁾ Analog verläuft die Einwirkung von Diphenyl-diazomethan auf Thio-benzophenon; vergl. H. Staudinger u. J. Siegwart, Helv. chim. Acta 3, 833 [1920].

Formen annehmen kann, und wir bitten ausdrücklich, die endgültige Beantwortung dieser Frage, welche wir zurzeit unter dem üblichen Vorbehalt bejahen möchten, uns zu überlassen 5u).

Beschreibung der Versuche.

Xanthion und Diphenyl-diazomethan6).

Aus 2.5 g Benzophenon-hydrazon wurde eine Lösung von Diphenyldiazo-methan?) in 20 ccm Äther bereitet. Hierzu gab man portionsweise eine konz. benzolische Lösung von 2 g Xanthion, wobei jedesmal eine lebhafte Stickstoff-Entwicklung eintrat. Nach beendeter Reaktion ließ man die Lösung 2 Stdn. im Eisschrank stehen; die ausgeschiedenen farblosen Krystalle wurden abfiltriert und aus heißem Benzin (Sdp. 110—120°) umkrystallisiert. Aus der äther-benzolischen Mutterlauge schieden sich beim Eindampfen noch weitere Mengen aus: o, o'-Oxido-tetraphenyl-äthylensulfid (IV) krystallisiert in farblosen Nadeln, gut löslich in Chloroform, Benzol, schlecht in Alkohol, Benzin und Petroläther; Schmp. (unscharf) 185—190° bei schnellem Erhitzen.

4.892 mg Sbst.: 14.760 mg CO₂, 2.09 mg H_2O . — 12.069 mg Sbst.: 7.385 mg $BaSO_4$. $C_{26}H_{18}OS$. Ber. C 82.49, H 4.79, S 8.47. Gef. C 82.29, H 4.78, S 8.40.

o, o'-Oxido-tetraphenyl-äthylen (V)8).

2 g der Substanz IV wurden in 30 ccm heißem Tuluol gelöst und mit 3 g Kupferbronze 3 Stdn. rückfließend gekocht. Hierauf wurde die Lösung heiß abfiltriert, im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus heißem Benzin (Sdp. 70–80°) umkrystallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 195–196°. Leicht löslich in Chlotoform, Benzol, Äther, schwerlöslich in Alkohol und Benzin. Die Lösungen sind intensiv gelb, die Farbe vertieft sich beim Erwärmen in hochsiedenden Mitteln, z. B. Anisol oder Phthalsäuremethylester (gelb-orange). Die Schmelze ist lebhaft orangerot; unterhalb der Schmp.-Temperatur erstarrt sie sofort zu farblosen Krystallen.

4.878 mg Sbst.: 16.165 mg CO₂, 2.30 mg H₂O. C₁₈H₁₈O. Ber. C 90.13, H 5.24. Gef. C 90.38, H 5.27.

4-Thio-flavon (2-Phenyl-4-thio-chromon) (vergl. VII).

Diese Verbindung wurde nach E. Schnell⁹) dargestellt. Man verreibt 10 g Flavon¹⁰) mit 10 g Phosphorpentasulfid und erhitzt; bei 70° tritt vollständige Schmelze ein, und die Temperatur steigt infolge freiwerdender Reaktionswärme auf ca. 110°. Man läßt die Schmelze 5 Min. im Bade, ohne seine Temperatur zu steigern, nimmt sie hierauf heraus, läßt erkalten und pulverisiert. Es wird mit siedendem Benzol 6-mal extrahiert; nach Verjagen

⁵⁸) Wir möchten aber schon jetzt auf das für die Beantwortung dieser Frage wichtige Verhalten der hocharylierten Dichromylene vom Typus des 2.2'.3.3'-Tetraphenyl-6.6'-dimethyl-dichromylens hinweisen.

⁶⁾ Nach Versuchen von A. Schönberg u. L. v. Vargha.

⁷⁾ vergl. H. Staudinger, Eug. Anthes u. F. Pfenninger, B. 49, 1928 [1916].

⁸⁾ Nach Versuchen von A. Schönberg u. L. v. Vargha.

⁹⁾ Dissertat. E. Schnell, Universität Berlin, 1921 (auf Veranlassung von H. Simonis); vergl. auch Simonis u. Rosenberg, B. 47, 1232 [1914].

¹⁰⁾ Darstellung des Flavons: vergl. A. Löwenbein, B. 57, 1516 [1924].

des Lösungsmittels hinterbleibt ein rotes Öl, welches nach Verreiben mit wenig Petroläther fest wird. Rote Krystalle (aus Alkohol), Schmp. 87°. Aus dem mit Benzol ausgezogenen Reaktionsprodukt lassen sich durch Aceton, in welchem 4-Thio-flavon löslicher ist als in Benzol, weitere Mengen 4-Thio-flavon gewinnen. Die Aceton-Auszüge werden vereinigt, das Aceton verjagt, der ölige Rückstand mit Petroläther gewaschen und hierauf mit Alkohol so lange verrieben, bis das Öl erstarrt.

Einwirkung von Diazo-methan auf 4-Thio-flavon: I.I g Thio-flavon, gelöst in 20 ccm Äther und 2 ccm Benzol, wurden mit einer ätherischen Lösung von Diazo-methan (hergestellt aus I ccm Nitroso-methylurethan) bei Zimmer-Temperatur versetzt. Es trat N₂-Entwicklung ein, und nach kurzer Zeit schieden sich an den Glaswänden derbe, gelbe Krystalle ab, und die ursprünglich rote Farbe der Lösung ging in eine gelbe über. Nach 24 Stdn. wurden die Krystalle isoliert und mit Äther nachgewaschen; zur Reinigung löste man in der ausreichenden Menge Chloroform (bei Zimmer-Temperatur) und fällte mit Petroläther aus. Der Di-γ-([2.2'-diphenyl]-chromenyl)-dithiol-(4.4')-methylenäther (vergl. VIII) ist in kaltem Alkohol und Petroläther schwer löslich, leichter in Chloroform und heißem Benzol. Schmp. (unt. Zers.) bei etwa 182—183° nach vorherigem Sintern.

4.865 mg Sbst.: 13.545 mg CO₂, 2.04 mg H₂O. — 12.508 mg Sbst.: 11.750 mg BaSO₄- $C_{31}H_{22}O_2S_2$. Ber. C 75.87, H 4.52, S 13.08. Gef. C 75.96, H 4.69, S 12.90.

Einwirkung von Lithium-phenyl auf das Umsetzungsprodukt von 4-Thio-flavon mit Diazo-methan: Aus 2.5 g Brom-benzol in 15 ccm absol. Äther stellte man in der üblichen Weise eine Lithium-phenyl-Lösung dar 11). Zu der filtrierten Lösung gab man in einer Stickstoff-Atmosphäre 2 g des in der Überschrift genannten Umsetzungsproduktes in 20 ccm Benzol, teils gelöst, teils aufgeschwemmt, und fügte noch 15 ccm absol. Benzol hinzu. Die Farbe der Lösung wurde tief orange, und nach kurzer Zeit schied sich ein fester, leuchtend gelber Körper aus. Nach 4 Stdn. wurde die feste Phase 11a) abfiltriert, zur Reinigung in Benzol gelöst und bei Zimmer-Temperatur mit Petroläther wieder ausgefällt. Leuchtend gelbe Krystalle, die sich in der Wärme oder unter Druck rot färben. Schmp. 224° (blutrote Schmelze). Beim Herausnehmen aus dem Heizbad erstarrt der Inhalt der Capillaren sofort wieder unter Farbaufhellung. Schwer löslich in kaltem Benzol, kaltem und heißem Alkohol und Äther, leichter in Chloroform; fluoresciert (gelbe Farbe) im Dunkelfeld einer Quarz-Quecksilber-Lampe.

```
4.819 mg Sbst.: 15.390 mg CO<sub>2</sub>, 2.14 mg H<sub>2</sub>O. C_{30}H_{20}O_2 (412.16). Ber. C 87.34, H 4.89. Gef. C 87.10, H 4.97. Mol.-Gew.-Best.: 0.0112 g Sbst., 0.1090 g Campher: \Delta = 10^{0}. Ber. M 412.16. Gef. M 411.0.
```

α-Naphtho-4-thio-flavon.

5 g fe ngepulvertes α -Naphtho-flavon 12) wurden mit 6 g Phosphorpentasulfid inn gemischt und langsam im Ölbade auf 1600 ernitzt. Hierauf

¹¹⁾ vergl. Ziegler u. Colonius, A. 479, 148 [1930].

^{11a}) Die flüssige Phase enthält weitere Mengen des Umsetzungsproduktes (Schmp. 224⁰). ¹²) Als "Chlortest Kahlbaum" bezogen.

ließ man erkalten, pulverisierte die Schmelze und zog sie mehrmals erst mit Benzol und dann mit Aceton aus. Das aus der benzolischen und acetonischen Lösung erhaltene Produkt wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Das α -Naphtho-4-thio-flavon wurde so in gelbroten, verfilzten, dichroitischen Nadeln erhalten. Leicht löslich in siedendem Aceton, schwerlöslich in kaltem Alkohol. Schmp. $171-172^{\circ}$.

4.841 mg Sbst.: 14.055 mg CO₂, 1.79 mg H₂O. — 10.592 mg Sbst.: 8.535 mg BaSO₄. C₁₉H₁₈OS. Ber. C 79.12, H 4.20, S 11.13. Gef. C 79.18, H 4.14, S 11.07.

α-Naphtho-4-thio-flavon und Diazo-methan: 1.5 g des Thioketons, in einem Gemisch aus je 15 ccm Äther, Benzol und Aceton teils gelöstteils suspendiert, versetzte man bei Zimmer-Temperatur mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung, hergestellt aus 1.1 ccm Nitroso-methylurethan. Nach 12 Stdn. war fast alles in Lösung gegangen; man fügte dann noch einmal dieselbe Menge Diazo-methan hinzu (Wieder-einsetzen der Stickstoff-Entwicklung!) und dampfte nach weiteren 24Stdn. das Lösungsmittel im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur ab. Es hinterblieb ein rotgelbes Harz, welches beim Verreiben mit wenig Alkohol nach längerer Zeit zu einem schmutziggelben, krystallinen Körper erstarrte. Man preßte auf Ton ab und wusch mit wenig Alkohol nach. Das hochmolekulare Reaktionsprodukt (XI) wurde durch Auflösen in kaltem Benzol und Fällen aus dem

X.
$$\begin{array}{c} O \\ C_6H_5 \\ C \\ S \\ C \\ C_6H_5 \end{array}$$

klaren Filtrat mit kaltem Alkohol gereinigt. Diese Reinigungsmethode, wurde für das zur Analyse gebrachte Produkt noch einmal wiederholt. Gelbe, kleine Krystalle, leichtlöslich in kaltem Benzol und Chloroform, schwer löslich in heißem Alkohol und Ligroin. Bei 1640 sintert der Körper zusammen und schmilzt bei 1650 zu einer rotbraunen Schmelze.

5.018 mg Sbst.: 14.610 mg CO₂, 2.05 mg H₂O. — 11.277 mg Sbst.: 8.615 mg BaSO₄-C₃₉H₂₆O₂S₂. Ber. C 79.28, H 4.44, S 10.86. Gef. C 79.40, H 4.57, S 10.49.