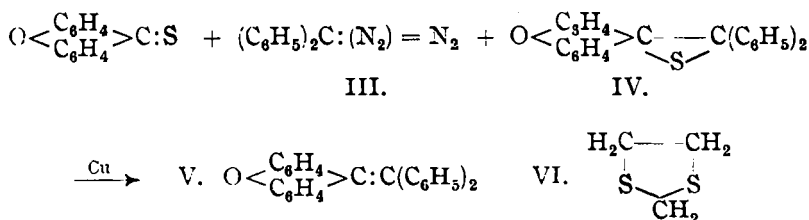




obwohl z. B. Di-*p*-anisyl-thio-keton und Michlersches Thio-keton wärmebeständige Substanzen sind, die, wenn einmal gebildet, sich nicht durch weiteren Zerfall der Beobachtung hätten entziehen können. (Dies wäre allerdings bei dem Thio-benzophenon der Fall, welches in der Hitze unter Schwefel-Abspaltung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

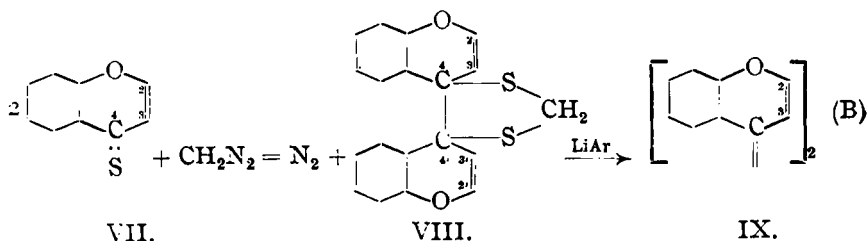
Eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Dixanthylen hat das *o, o'*-Oxidotetraphenyl-äthylen (V), dessen Synthese sich aus folgendem Schema ergibt<sup>5)</sup>:



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 entsprechenden 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

<sup>5)</sup> 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<sup>5a)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

#### Xanthion und Diphenyl-diazomethan<sup>6)</sup>.

Aus 2,5 g Benzophenon-hydrazon wurde eine Lösung von Diphenyl-diazo-methan<sup>7)</sup> in 20 ccm Äther bereitet. Hierzu gab man portionsweise eine konz. benzolische Lösung von 2 g Xanthion, wobei jedesmal eine lebhaft 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 CO<sub>2</sub>, 2.09 mg H<sub>2</sub>O. — 12.069 mg Sbst.: 7.385 mg BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>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)<sup>8)</sup>.

2 g der Substanz IV wurden in 30 ccm heißem Toluol 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 Chloroform, 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 CO<sub>2</sub>, 2.30 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O. 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. Schnell<sup>9)</sup> dargestellt. Man verreibt 10 g Flavon<sup>10)</sup> 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

<sup>5a)</sup> 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.

<sup>6)</sup> Nach Versuchen von A. Schönberg u. L. v. Vargha.

<sup>7)</sup> vergl. H. Staudinger, Eug. Anthes u. F. Pfenniger, B. 49, 1928 [1916].

<sup>8)</sup> Nach Versuchen von A. Schönberg u. L. v. Vargha.

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

<sup>10)</sup> 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: 1.1 g Thio-flavon, gelöst in 20 ccm Äther und 2 ccm Benzol, wurden mit einer ätherischen Lösung von Diazo-methan (hergestellt aus 1 ccm Nitroso-methylurethan) bei Zimmer-Temperatur versetzt. Es trat N<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub>, 2.04 mg H<sub>2</sub>O. — 12.508 mg Sbst.: 11.750 mg BaSO<sub>4</sub>, C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. 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<sup>11)</sup>. 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<sup>11a)</sup> 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<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (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: Δ = 10°.

Ber. M 412.16. Gef. M 411.0.

#### α-Naphtho-4-thio-flavon.

5 g feingepulvertes α-Naphtho-flavon<sup>12)</sup> wurden mit 6 g Phosphor-pentasulfid innig gemischt und langsam im Ölbad auf 160° ernetzt. Hierauf

<sup>11)</sup> vergl. Ziegler u. Colonius, A. 479, 148 [1930].

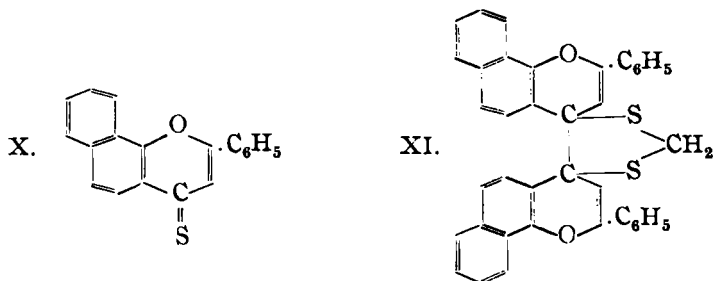
<sup>11a)</sup> Die flüssige Phase enthält weitere Mengen des Umsetzungsproduktes (Schmp. 224°).

<sup>12)</sup> 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 umkristallisiert. Das  $\alpha$ -Naphtho-4-thio-flavon wurde so in gelbroten, verfilzten, dichroitischen Nadeln erhalten. Leicht löslich in siedendem Aceton, schwerlöslich in kaltem Alkohol. Schmp. 171–172°.

4.841 mg Sbst.: 14.055 mg CO<sub>2</sub>, 1.79 mg H<sub>2</sub>O. — 10.592 mg Sbst.: 8.535 mg BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>OS. Ber. C 79.12, H 4.20, S 11.13. Gef. C 79.18, H 4.14, S 11.07.

$\alpha$ -Naphtho-4-thio-flavon und Diazo-methan: 1.5 g des Thio-ketons, in einem Gemisch aus je 15 ccm Äther, Benzol und Aceton teils gelöst, teils 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 24 Stdn. das Lösungsmittel im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur ab. Es hinterließ 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



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 164° sintert der Körper zusammen und schmilzt bei 165° zu einer rotbraunen Schmelze.

5.018 mg Sbst.: 14.610 mg CO<sub>2</sub>, 2.05 mg H<sub>2</sub>O. — 11.277 mg Sbst.: 8.615 mg BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 79.28, H 4.44, S 10.86. Gef. C 79.40, H 4.57, S 10.49.