

verseift worden. Ob die Steigerung nur durch den Substanz-Verlust bei der Extraktion mit Natronlauge hervorgerufen worden ist, soll weiter untersucht werden.

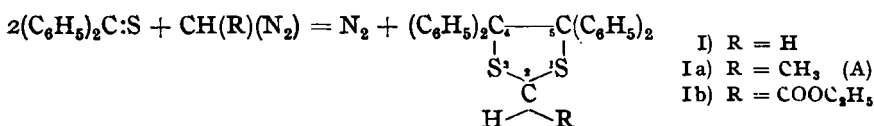
Produkte, welche durch Natronlauge von Chlorophyll soweit befreit waren, daß der Stickstoffgehalt nur noch etwa 0.1% betrug, ergaben bei der Extraktion mit Aceton gelb gefärbte Wachse, welche das Löslichkeits-Verhalten der Carotine zeigten. Das Xanthophyll haben wir bisher noch nicht gefunden.

418. Alexander Schönberg, D. Černik und W. Urban:
Über schwefelhaltige Analoga des Hexaphenyl-äthans, II¹⁾
(20. Mitteil.²⁾ über organische Schwefelverbindungen).

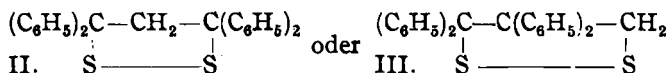
[Aus d. Organ. Laborat. (Abteil. Franklinstr.) d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]
 (Eingegangen am 28. August 1931.)

Während Benzophenon sich mit Diazo-methan nicht umsetzt, reagiert nach E. Bergmann³⁾ Thio-benzophenon mit Diazo-methan unter Bildung einer Verbindung vom Schmp. 166—167°. Auch der eine von uns (Schönberg) hat vor einer Reihe von Jahren im Anschluß an die erstmalige Beschreibung der Darstellung reinen Thio-benzophenons⁴⁾ dieses Thio-keton mit Diazo-methan umgesetzt; nach Abschluß dieser Versuche soll hier über sie berichtet werden.

Nach unseren Beobachtungen setzt sich Thio-benzophenon mit Diazo-methan unter Bildung einer farblosen Verbindung vom Schmp. 199—200° (unt. Zers.) um. Die von E. Bergmann³⁾ beschriebene Verbindung vom Schmp. 166—167° haben wir trotz aller Mühe nicht erhalten können und sehen daher davon ab, auf diese Verbindung und die für sie angenommene Konstitution einzugehen und zu diskutieren, ob genannter Forscher etwa dieselbe Verbindung wie wir, nur stark verunreinigt, in Händen hatte. Nach unseren Beobachtungen ist die Verbindung vom Schmp. 199—200° als 4.4.5.5-Tetraphenyl-trimethylen-disulfid-(1.3) (I) anzusehen:



Daß dem Einwirkungsprodukt die Formel I und nicht etwa II oder III zukommt, wird durch folgende Beobachtung sichergestellt: Durch Einwirkung



von Phenyl-lithium auf das Einwirkungsprodukt von Diazo-methan auf Thio-benzophenon erhält man in kurzer Zeit bei Zimmer-Temperatur unter den im Versuchs-Teil angegebenen Bedingungen Tetraphenyl-äthylen⁵⁾,

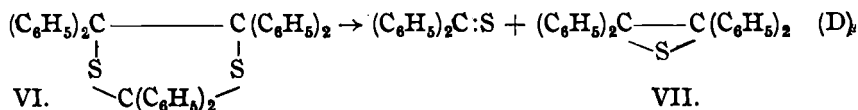
¹⁾ vergl. A. 483, 90 [1930]. ²⁾ 19. Mitteil.: B. 64, 1390 [1931].

³⁾ E. Bergmann u. Mitarbeiter, B. 63, 2576 [1930].

⁴⁾ A. Schönberg, O. Schütz u. S. Nickel, B. 61, 1375 [1928].

⁵⁾ Über den Chemismus dieser sehr eigentümlichen Reaktion wird a. a. O. berichtet werden. Vergl. A. Schönberg u. S. Nickel, B. 64, 2324 [1931].

der Verbindung VI. Diese ist noch thermolabiler als Ib, so daß es unmöglich ist, VI in Substanz zu erhalten. Es tritt Zerfall ein analog B, hier also unter Bildung von Thio-benzophenon und des bei Zimmer-Temperatur stabilen Tetraphenyl-äthylensulfids (VII; vergl. D). Das bei dem Zerfall entstehende Thio-benzophenon reagiert mit Diphenyl-diazomethan unter Bildung neuer Mengen der Verbindung VI, welcher Prozeß sich wiederholt, bis alles Thio-benzophenon in Tetraphenyl-äthylensulfid übergeführt ist:



Der Zerfall von VI dürfte wohl über das Biradikal
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

erfolgen.

Nach dieser Auffassung ist das Verhalten von Diazo-methan einerseits und von Diphenyl-diazomethan andererseits gegen Thio-benzophenon nur scheinbar unterschiedlich, in Wahrheit verlaufen beide Prozesse analog, im Falle des Diazo-methans erhält man das Primärprodukt des Umsatzes, im Falle des Diphenyl-diazomethans ein Sekundärprodukt, entstanden durch Selbstzersetzung des thermolabilen Primärproduktes.

Beschreibung der Versuche.

Thio-benzophenon und Diazo-methan⁸⁾.

2 g Thio-benzophenon wurden in 20 ccm Äther gelöst (Kohlensäure-Atmosphäre) und zur Lösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe ätherische Diazo-methan-Lösung in kleinen Portionen zugegeben (Kühlen mit Eiswasser). Es trat jedesmal eine lebhaftere Stickstoff-Entwicklung auf, und es schied sich allmählich ein farbloser Niederschlag aus. Nach beendeter Reaktion filtrierte man ab und reinigte durch Lösen in möglichst wenig Chloroform von Zimmer-Temperatur und Fällen mit Petroläther. So wurde das 4.4.5.5-Tetraphenyl-trimethyldisulfid-(1.3) (I) in farblosen Krystallen vom Schmp. 199—200° (blaue Schmelze) erhalten. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol, schlecht in Äther und Petroläther.

0.1525 g Sbst.: 0.4420 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — 0.1599 g Sbst.: 0.1795 g BaSO₄. — 0.362 g Sbst. in 22.92 g Benzol: Δ = 0.2°.

C₂₇H₂₂S₂. Ber. C 78.96, H 5.41, S 15.63, M.-G. 410.

Gef. „ 79.03, „ 5.88, „ 15.42, „ 405.

Thio-benzophenon und Diazo-äthan.

Der Umsatz von Diazo-äthan mit Thio-benzophenon wurde in analoger Weise durchgeführt. Das hierbei entstehende 2-Methyl-4.4.5.5-tetraphenyl-trimethyldisulfid-(1.3) (Ia) wurde zur Reinigung in Chloroform von Raum-Temperatur gelöst und mit Petroläther gefällt. Farblose

⁸⁾ vergl. auch Dissertat. Freudenberger, Freiburg 1928.

Krystalle, Schmp. 170—172°. Löslichkeits-Verhältnisse wie beim Stammkörper (I).

5.122 mg Sbst.: 14.820 mg CO₂, 2.70 mg H₂O. — 11.885 mg Sbst.: 13.00 mg BaSO₄.
C₂₈H₂₄S₂. Ber. C 79.24, H 5.66, S 15.09. Gef. C 78.95, H 5.90, S 15.01.

Thio-benzophenon und Diazo-essigester.

1.7 g Thio-benzophenon in 30 ccm Äther wurden in einer CO₂-Atmosphäre unter Eiskühlung so lange mit käuflicher, 20-proz., alkohol. Lösung von Diazo-essigester portionsweise versetzt, bis die Lösung die ursprünglich blaue Farbe verloren hatte. Während der Reaktion bemerkte man eine lebhaftige Stickstoff-Entwicklung und Ausscheidung farbloser Krystalle. Diese wurden zur Reinigung in wenig Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Petroläther.

4.740 mg Sbst.: 12.920 mg CO₂, 2.34 mg H₂O. — 8.430 mg Sbst.: 7.980 mg BaSO₄. — 0.4386 g Sbst. in 23.45 g Benzol: Δ = 0.195°.

C₃₀H₂₆O₂S₂. Ber. C 74.7, H 5.39, S 13.27, M.-G. 482.

Gef. „ 74.4, „ 5.56, „ 13.01, „ 491.

Der 4.4.5.5-Tetraphenyl-trimethyldisulfid-(1.3)-carbon-säure-2-äthylester (Ib) zeichnet sich durch große Unbeständigkeit aus. Die Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. in Benzol, nehmen schon nach einiger Zeit unter Bildung von Thio-benzophenon eine blaue Farbe an (1 g Sbst. in 20 ccm Benzol nach 1 Stde. Blaufärbung). Aus diesem Grunde hat die Substanz keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern einen unscharfen Zersetzungspunkt, dessen Lage sehr von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt.

Wärmebeständigkeits-Versuche: Man stellte eine Lösung von 0.25 g der Substanz I in 3 ccm Toluol her und eine äquimolekulare Toluol-Lösung der Substanz Ia und erhitzte beide Proben in einer CO₂-Atmosphäre im siedenden Wasserbade. Nach 15 Min. war die Lösung der Substanz Ia schon deutlich blau, während die der Substanz I noch vollkommen farblos war. Nach 1-stdg. Erhitzen war die zuletzt genannte Lösung schwach, die Lösung von Ia intensiv blau. Da Ib schon bei Zimmer-Temperatur zerfällt, so ergibt sich, daß Substanz I wärme-beständiger ist als Ia und Ia wiederum wärme-beständiger als Ib.

Lichtbeständigkeits-Versuche: Äquimolekulare Benzol-Lösungen der Substanzen I, Ia und Ib (1 g I in 20 ccm Benzol) wurden in einem Quarzrohr mit Innenkühlung der Einwirkung des Lichtes einer Quecksilber-Lampe ausgesetzt. Bei Ib war nach 5 Min. Blaufärbung der ursprünglich farblosen Lösung zu bemerken; die Lösungen von I und Ia waren noch nach 2 Stdn. farblos.

Eine Lösung von 1 g der Substanz Ib in 20 ccm Benzol, welche in der oben erwähnten Apparatur 3½ Stdn. bestrahlt wurde, war nach dieser Zeit intensiv dunkelblau und reagierte mit einer ätherischen Lösung von Diphenyl-diazomethan unter Entfärbung und Stickstoff-Entwicklung (vergl. Reaktionsschema C).

Die Einwirkung von Phenyl-lithium auf 4.4.5.5-Tetraphenyl-trimethyldisulfid-(1.3) (I).

5 g von I (fein gepulvert, 1 Mol.) wurden in 50 ccm Benzol teils gelöst, teils suspendiert und im Stickstoff-Strom langsam zu einer ätherischen Lithium-phenyl-Lösung⁹⁾ (2 Mol. C₆H₅Li + 25% Überschuß) gegeben. Während

⁹⁾ Ziegler u. Colonius, A. 479, 148 [1930].

der Umsetzung konnte man eine mäßige Erwärmung beobachten. Nach 5-stündigem Stehen wurde von der farblosen festen Phase (Tetraphenyl-äthylen) abfiltriert und das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen Lithium-phenyls mit Wasser durchgeschüttelt. Hierauf schüttelte man, um alles Alkalilösliche zu entfernen, noch zweimal mit verdünnter Natronlauge und zur Entfernung der letzteren noch mehrmals mit Wasser durch. Die organische Phase hinterließ nach dem Eindampfen im Vakuum eine farblose, krystalline Masse, die mit Äther gründlich ausgewaschen wurde. Die Substanz erwies sich als Tetraphenyl-äthylen vom Schmp. 224° (Mischprobe, Analyse).

Thermische Zersetzung von 4.4.5.5-Tetraphenyl-trimethylen-disulfid-(1.3) (I)⁶⁾.

Zur thermischen Zersetzung wurden 10 g Subst. im Ölbad unter einer Stickstoff-Atmosphäre erwärmt, bis die Badtemperatur 220° zeigte; bei dieser Temperatur ließ man die tiefblaue Schmelze noch 12 Min. im Bade. Zur Isolierung der Zerfallsprodukte wurde die Schmelze der Hochvakuum-Destillation unterworfen und die zuerst übergehenden 6 g (blaues Öl) aufgefangen. Der Destillations-Rückstand erstarrte in der Kälte zu einem braunen Kuchen. Die 6 g blauen Öles wurden einer weiteren Hochvakuum-Destillation unterworfen und die zuerst übergehenden 2.3 g aufgefangen. Man erhielt so das Destillat A und einen Destillations-Rückstand B, dessen Gewicht 3.7 g betrug.

Das Destillat A bestand im wesentlichen aus *asymm.* Diphenyl-äthylen und wurde zur Identifizierung in das ungesättigte Dimere des *asymm.* Diphenyl-äthylens übergeführt¹⁰⁾. Zu diesem Zwecke¹¹⁾ wurde das Öl nach Zusatz einer geringen Menge Jod 6 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Hierauf ließ man erkalten, nahm das Öl mit Äther auf, schüttelte die Lösung mit wäßriger schwefliger Säure durch, entsäuerte die ätherische Phase mit wäßriger Natriumbicarbonat-Lösung und behandelte zur weiteren Reinigung mit reinem Wasser. Hierauf wurde die ätherische Phase isoliert und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Beim Einengen der ätherischen Lösung blieb ein öliger Krystallbrei zurück, der auf Ton gepreßt wurde. So wurden 0.6 g einer Krystallmasse erhalten, die zur weiteren Reinigung aus Methylalkohol umgelöst wurde. Es lag das ungesättigte Dimere des *asymm.* Diphenyl-äthylens vor. Schmp. 112–113°. Misch-Schmelzprobe mit einem aus käuflichem *asymm.* Diphenyl-äthylen dargestellten Produkt ergab keine Depression.

4.598 mg Sbst.: 15.680 mg CO₂, 2.66 mg H₂O.

C₂₆H₃₄. Ber. C 93.28, H 6.72. Gef. C 93.01, H 6.50.

Der Destillations-Rückstand B, ein blaues Öl, bestand im wesentlichen aus Thio-benzophenon. Zum Nachweis¹²⁾ wurde er in Petroläther gelöst und mit einer petrolätherischen Lösung von Diphenyl-diazomethan bis zum Verschwinden der blauen Farbe versetzt. Es schieden sich hierbei farblose Krystalle aus (3.5 g), die als Tetraphenyl-äthylensulfid identifiziert wurden (Analyse, Misch-Schmelzprobe).

¹⁰⁾ E. Bergmann u. Weiss, A. 480, 49 [1930], haben die Natur des ungesättigten Dimeren des *asymm.* Diphenyl-äthylens aufgeklärt.

¹¹⁾ vergl. Dissertat. Hildebrand, Straßburg 1910.

¹²⁾ vergl. H. Staudinger u. J. Siegwart, Helv. chim. Acta 3, 833 [1920].