

Die ätherische Lösung (B) liefert beim Verdampfen einen sirupösen Rückstand, der erst beim Reiben krystallinisch erstarrt. Aus Äther umgelöst, bildete die Substanz ein farbloses, krystallinisches Pulver, das bei  $212^{\circ}$  unter Gasentwicklung schmolz; eine Mischprobe mit der Dimethyläther-orcin-dicarbonensäure wurde bei derselben Temperatur flüssig.

0.0418 g Stbst.: 0.0840 g  $\text{CO}_2$ , 0.0184 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Ber. C 54.99, H 5.03. Gef. C 54.81, H 4.92.

## 7. Ernst Bergmann und Herbert Corte: Über thermochrome Äthylene (Beiträge zur Kenntnis der doppelten Bindung, V. Mitteil.<sup>1)</sup>).

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

(Eingegangen am 4. November 1932.)

Eine Reihe aromatisch substituierter Äthylen-Verbindungen besitzt — analog den bekannten Stobbeschen Fulgiden — die Eigenschaft, beim Erwärmen eine reversible Farbvertiefung zu erleiden. Das ist schon seit längerer Zeit vom Bianthron<sup>2)</sup> (I, X = CO), Benzhydryliden-anthron<sup>3)</sup> (II, X = CO), Benzhydryliden-fluoren<sup>4)</sup> und Dixanthyliden<sup>5)</sup> (I, X = O), sowie vom Benzal-fluoren<sup>6)</sup> bekannt. Um dem Grund dieser merkwürdigen physikalischen Erscheinung näher zu kommen, haben wir uns die Aufgabe gestellt, den Zusammenhang zwischen Konstitution und „Thermochromie“ zu prüfen. Inzwischen haben Schönberg und Nickel<sup>7)</sup> das Benzhydryliden-xanthen (II, X = O) beschrieben und an ihm gleichfalls „Thermochromie“ festgestellt. Wir sehen uns daher veranlaßt, kurz über unseren bisherigen Ergebnisse zu berichten.

Das Benzhydryliden-xanthen (II, X = O) haben auch wir synthetisiert, aber auf einem einfacheren Wege, nämlich durch Wasser-Abspaltung aus dem 9-Benzhydryl-9-oxy-xanthen (III, X = O) oder durch Schwefelwasserstoff-Abspaltung aus dem entsprechenden 9-Benzhydryl-9-mercapto-xanthen, die beide aus Diphenylmethyl-natrium und Xanthon bzw. Xanthion<sup>8)</sup> leicht zugänglich sind.

Auf demselben Wege haben wir, ausgehend vom *N*-Methyl-acridon, Thioxanthon und 9,9-Diphenyl-anthron-(10), das 9-Benzhydryliden-*N*-methyl-acridan (II, X = N.CH<sub>3</sub>), das 9-Benzhydryliden-thioxanthen (II, X = S) und das 10-Benzhydryliden-9,9-diphenyl-9,10-dihydro-anthracen (II, X = C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sup>9)</sup> hergestellt. Während letztere Verbindung keine Thermochromie zeigt, wird das Thioxanthen-Derivat (II, X = S) beim Erhitzen schwach, aber deutlich gelb, das des *N*-Methyl-

<sup>1)</sup> 1.—3. Mitteil.: B. **63**, 2559, 2572, 2576 [1930]. Als 4. Mitteil. sei die Arbeit von Bergmann u. Weiß, B. **64**, 1485 [1931], bezeichnet.

<sup>2)</sup> H. Meyer, Monatsh. Chem. **30**, 175 [1909]

<sup>3)</sup> Padova, Ann. Chim. Phys. [8] **19**, 386 [1910].

<sup>4)</sup> Klinger u. Lonnes, B. **29**, 739 [1896].

<sup>5)</sup> Schönberg u. Schütz, B. **61**, 478 [1928].

<sup>6)</sup> Thiele, B. **33**, 852 [1900].

<sup>7)</sup> B. **64**, 2323 [1931].

<sup>8)</sup> vergl. Bergmann u. Wagenberg, B. **63**, 2585, u. zw. 2590 [1930].

<sup>9)</sup> Die Verbindung ist auf anderem Wege bereits von Barnett, Journ. chem. Soc. London **1927**, 511, erhalten worden; vergl. Bergmann, B. **63**, 1043 [1930].

acidans (II, X = N.CH<sub>3</sub>) tief rot. Benzhydryliden-xanthen (II, X = O) ordnet sich mit seiner gelbroten Thermochromie zwischen Schwefel- und Stickstoff-Verbindung ein; Benzhydryliden-anthron übertrifft sogar die letztere. Es schien uns von Interesse, den Einfluß eines Auxochroms auf die bemerkenswerte Farberscheinung zu prüfen. Die qualitative Untersuchung des 2-Methoxy-9-benzhydryliden-thioxanthen (IV), das nach demselben Schema dargestellt wurde, zeigte keinen merkbaren Einfluß des Methoxyls<sup>10</sup>).

Wir möchten eine eingehendere Besprechung verschieben, bis wir mehr experimentelles Material an der Hand haben, und nur auf folgendes kurz hinweisen: 1. Wie von Bergmann und Engel<sup>11</sup>) schon bemerkt wurde, ist die behandelte Thermochromie durchaus analog der Erscheinung, daß Fulvene beim Übergang von der Temperatur der flüssigen Luft zur Zimmer-Temperatur eine — gleichfalls reversible — Farbvertiefung zeigen. Wir hatten die Vermutung ausgesprochen, daß es sich um ein Hervortreten der Diradikalformen der untersuchten Äthylene handele<sup>12</sup>).

2. Die Vorbedingung für das Auftreten einer farbigen Form scheint das Vorhandensein eines gekreuzt-konjugierten Systems zu sein, insbesondere, wenn dieses in einem Ring verankert ist. Wiederholung des Ringsystems begünstigt im allgemeinen den Diradikal-Zustand, wie die Heranziehung des roten Dibiphenylenäthens, des 2,2'-Diphenyl-dichromylens<sup>7</sup>) und des gleichfalls roten *N,N'*-Dimethyl-biacridens (I, X = N.CH<sub>3</sub>) zeigt. Eine Ausnahme macht das Dithioxanthylen (I, X = S), das nach Arndt und Lorenz<sup>13</sup>) farblos ist. Der bemerkenswerten Sonderstellung des Anthracen-Derivats (II, X = C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) entspricht, daß auch das 9,10-Dibenzhydryliden-9,10-dihydro-anthracen (V) im Gegensatz zu den meisten anderen Chinodimethanen farblos ist<sup>14</sup>).

3. Der Thermochromie-Erscheinung geht bei den von uns dargestellten Substanzen eine besondere Art der Reaktion mit Brom parallel. Während Verbindung II (X = C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) von Brom ebensowenig angegriffen wird wie Tetraphenyl-äthylen, erhielten wir aus den Substanzen II (X = O, S, N.CH<sub>3</sub>) sehr bromreiche und labile Stoffe, die ihren Charakter als Perbromide schon in der Tatsache zeigen, daß sie beim Erwärmen mit Aceton den stechenden Geruch des Brom-acetons auftreten lassen<sup>15</sup>). Aus Benzhydryliden-thio-

<sup>10</sup>) Im Fall des Bianthrone scheint Chlor die Thermochromie zu verhindern: Eckert u. Tomascheck, *Monatsh. Chem.* **39**, 851 [1913]; vergl. Wizinger, *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 939, u. zw. 944 [1927].

<sup>11</sup>) *Ztschr. physikal. Chem. (B)* **8**, 111, u. zw. 135 [1930].

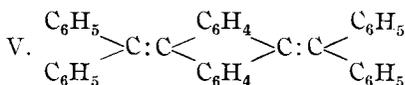
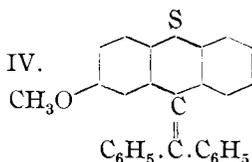
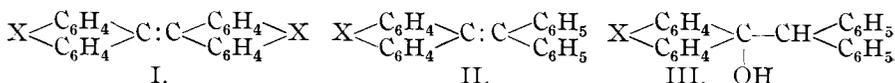
<sup>12</sup>) vergl. Wittig u. Wiemer, *A.* **483** 144 [1930]; Kuhn u. Winterstein, *B.* **65**, 646 [1932]; Burawoy, *B.* **63**, 3155 [1930]. Von Hendricks u. Hilbert ist ganz kürzlich (*Journ. Amer. chem. Soc.* **53**, 4284 [1931]) darauf aufmerksam gemacht worden, daß nach den Messungen der diamagnetischen Suszeptibilität, die Pascal (*Bull. Soc. chim. France* [4] **9**, 6, 79, 134, 177, 336 [1911]) ausgeführt hat, Aldehyde, Ketone und Nitrosoverbindungen Diradikalformen in einer Menge von etwa 1% enthalten.

<sup>13</sup>) *B.* **63**, 3121, u. zw. 3129 [1930].

<sup>14</sup>) Staudinger, *B.* **41**, 1355 [1908]; Padova, *Ann. Chim. Phys.* [8] **19**, 433 [1910].

<sup>15</sup>) Zum Verständnis der Struktur dieser Bromide sei auf die Arbeiten von Arndt und Mitarbeitern hingewiesen (*B.* **57**, 1903 [1924], **63**, 3121 [1930], **64**, 2073 [1931]); vergl. auch Bergmann u. Christiani, *B.* **63**, 2559 [1930], **64**, 1481 [1931].

xanthen (II, X = S) entsteht ein Dibromid, das sich bei raschem Umkrystallisieren in prächtigen Krystallen gewinnen läßt, bei längerem Erwärmen aber



das gesamte Brom abgibt. Letzteres gilt noch stärker für das rote Tetrabromid des Benzhydryliden-xanthen (II, X = O), während wir beim Hexabromid des 9-Benzhydryliden-*N*-methyl-acridans (II, X = N.CH<sub>3</sub>) folgendes beobachteten: Beim Umkrystallisieren aus Eisessig tritt eine Veränderung ein, die in der Abspaltung eines Mol. HBr, offenbar also in einer Substitution, besteht. Vom Benzhydryliden-anthron (II, X = CO) konnten wir ein analoges Derivat nicht fassen, als definiertes Produkt entstand nur Anthrachinon<sup>16)</sup>.

4. Padova (l. c.) hat die Thermochromie des Benzhydryliden-anthrons (II, X = CO) durch die thermische Desaggregation eines Assoziationsproduktes zu erklären versucht, weil er in siedendem Aceton (Sdp. 55°) die Molekulargewichte 1001 und 860, in siedendem Benzol (Sdp. 80°) 920 und 757, in siedendem Äthylenbromid (Sdp. 131°) 351 und 345 gefunden hat, während 358 der theoretische Wert ist. Wir selbst haben in gefrierenden Dioxan und gefrierendem Benzol (gelbe Lösungen) die Werte 381 und 332 gemessen, so daß die Deutung Padovas nicht stichhaltig erscheint. Wir möchten vermuten, daß die von dem genannten Forscher beobachteten, sehr kleinen Siedepunkts-Erhöhungen — nur im Fall des Äthylenbromids wurden solche von 0.22 und 0.34, in den anderen Lösungsmitteln im Mittel solche von 0.08 gemessen — bei der bekannt unbequemen Handhabung der Siedepunkts-Methode der Anlaß zu den irrümlichen Werten geworden sind.

### Beschreibung der Versuche.

Diphenylmethyl-natrium, nach Schlenk und Bergmann<sup>17)</sup> hergestellt, wurde mit den gepulverten Ketonen, die in einer Menge von 80 % d. Th. angewendet wurden, versetzt und der Ansatz in einer Schlenk-Röhre 24 Stdn. geschüttelt. Die Wasser-Abspaltung aus den in der üblichen Weise hergestellten Carbinolen wurde mit der 10-fachen Menge Acetylchlorid in der Siedehitze durchgeführt.

<sup>16)</sup> Die überraschende Leichtigkeit der Bildung von Anthrachinon aus Benzhydryliden-anthron (II) beobachteten wir auch bei der Einwirkung von Natrium, Calcium-amalgam und Diphenylmethyl-natrium und anschließenden hydrolytischen Aufarbeitung. Ähnliche Beobachtungen s. auch bei Bergmann, B. 63, 1041 [1930].

<sup>17)</sup> A. 464, 18 [1923].

Versuche mit Xanthon: 9-Benzhydryl-9-oxy-xanthen (III): Aus 1 g Xanthon entstanden 1.6 g Carbinol. Aus Amylalkohol: Schmp. 226<sup>0</sup>.

0.1231 g Sbst.: 0.3856 g CO<sub>2</sub>, 0.0610 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 85.7, H 5.5. Gef. C 85.5, H 5.5.

Wasser-Abspaltung gab ebenso wie die Behandlung des entsprechenden Thio-alkohols mit Acetylchlorid Benzhydryliden-xanthen (II, X = O), Schmp. 197<sup>0</sup>. Eine Lösung des Äthylens in Chloroform ließ beim Zusatz von 4 Atomen Brom einen leuchtend ziegelroten Niederschlag fallen, der abgesaugt und im Exsiccator zur Konstanz getrocknet wurde. Schmp. 143<sup>0</sup> unt. Zers. Die Zersetzlichkeit der Substanz erklärt die ungenauen Analysenwerte.

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>OBr<sub>4</sub>. Ber. Br 48.0. Gef. Br 45.4.

Versuche mit Thioxanthon<sup>18)</sup>: Diphenylmethyl-natrium (aus 5 g Benzhydrol-methyläther) gab mit 4.5 g Thioxanthon<sup>19)</sup> 6.6 g 9-Benzhydryl-9-oxy-thioxanthen, das beim Behandeln der Masse mit Wasser teils direkt sich abschied, teils durch Eindampfen der getrockneten ätherischen Schicht gewonnen wurde. Aus Propylalkohol lange Nadeln, Schmp. 208<sup>0</sup>.

0.1203 g Sbst.: 0.3633 g CO<sub>2</sub>, 0.0543 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>OS. Ber. C 82.1, H 5.3. Gef. C 82.4, H 5.1.

9-Benzhydryliden-thioxanthen (II, X = S): Das Äthylen entsteht aus dem Carbinol mit Acetylchlorid in quantitativer Ausbeute. Aus Amylalkohol farblose Blättchen, die bei 243<sup>0</sup> gelb schmelzen und sich auch in heißem Naphthalin oder Phthalsäure-ester mit gelber — beim Erkalten wieder verblassender — Farbe lösen.

0.1209 g Sbst.: 0.3821 g CO<sub>2</sub>, 0.0537 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>S. Ber. C 86.2, H 5.0. Gef. C 86.2, H 5.0.

Einwirkung von 2 Atomen Brom in chloroformischer Lösung gab neben einer geringen Menge roter, bei 170<sup>0</sup> unter Aufbrausen schmelzender Nadeln einen reichlichen Niederschlag von dunkelblauen, prismatischen Krystallen, die bei raschem Arbeiten aus Tetrachlor-äthylen umkrystallisiert werden konnten und dann bei 210<sup>0</sup> unt. Zers. schmolzen, bei längerem Erwärmen jedoch unter Entweichen von Brom-Dämpfen wieder in 9-Benzhydryliden-thioxanthen (II, X = S) übergingen.

12.163 mg Sbst.: 8.770 mg AgBr.

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>SBr<sub>2</sub>. Ber. Br 30.6. Gef. Br 30.7.

Versuche mit *N*-Methyl-acridon<sup>20)</sup>: 9-Benzhydryl-9-oxy-*N*-methyl-acridan konnte nicht in reinem Zustand erhalten werden, da es sehr leicht Wasser abspaltet. Es schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Propylalkohol nicht ganz scharf bei 218<sup>0</sup> zu einer roten Flüssigkeit (Ber. C 86.0, H 6.1. Gef. C 87.6, H 6.0). Das daraus mit Acetylchlorid erhaltliche 9-Benzhydryliden-*N*-methyl-acridan (II, X = N.CH<sub>3</sub>) zeigte

<sup>18)</sup> Mitbearbeitet von A. v. Christiani.

<sup>19)</sup> Darstellung nach Davis u. Smiles, Journ. chem. Soc. London **97**, 1296 [1910], aus Thio-salicylsäure, Benzol und konz. Schwefelsäure. Das erhaltene Thioxanthon zeigte den Schmp. 211<sup>0</sup>. — Für die Überlassung einer größeren Menge Thio-salicylsäure sind wir der I.-G. Farbenindustrie A.-G. (Werk Höchst) zu Dank verpflichtet.

<sup>20)</sup> Darstellung nach Bergmann u. Blum-Bergmann, B. **63**, 761 [1930]; vergl. Lehmsstedt u. Hundertmark, B. **64**, 2390 [1931].

nach dem Umkrystallisieren aus Amylalkohol einen Schmp. von 249° (rote Schmelze).

0.1068 g Sbst.: 0.3535 g CO<sub>2</sub>, 0.0603 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 90.2, H 5.9. Gef. C 90.3, H 6.3.

Mit 6 Atomen Brom entstand ein in Chloroform unlösliches, gelbrotes Produkt, das sich bei 147° zersetzte (ber. Br 57.2, gef. Br 58.7). Soweit es sich überhaupt umkrystallisieren ließ (aus Eisessig), veränderte es sich bei dieser Operation. Die Analyse des erhaltenen, grünstichig braunen Krystallpulvers (Schmp. oberhalb 250°) stimmte auf die Formel C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>NBr<sub>5</sub> (ber. Br 52.7, gef. Br 52.3).

Versuche mit 9.9-Diphenyl-anthron-(10)<sup>21</sup>): 10-Benzhydryl-10-oxy-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-anthracen, aus 6 g Diphenyl-anthron in einer Ausbeute von 5.6 g erhalten, schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Propylalkohol bei 229–230°.

0.1115, 0.0875 g Sbst.: 0.3714, 0.2918 g CO<sub>2</sub>, 0.0580, 0.0454 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>38</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 91.0, H 5.8. Gef. C 90.9, 91.0, H 5.8, 5.8.

Acetylchlorid lieferte den entsprechenden Kohlenwasserstoff (II, X = C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), nach dem Umkrystallisieren aus Xylol mit den in der Literatur angegebenen Eigenschaften. Er zeigte keine Thermochromie und addierte kein Brom.

Versuche mit 2-Methoxy-thioxanthon: Die Darstellung des Methoxy-thioxanthon aus Thio-salicylsäure, Anisol und konz. Schwefelsäure nach Davis und Smiles<sup>19</sup>) ergibt nach unseren Erfahrungen nur mäßige Ausbeuten<sup>22</sup>). Das 2-Methoxy-9-benzhydryl-9-oxy-thioxanthen bildete nach dem Umkrystallisieren aus Amylalkohol Nadeln vom Schmp. 207–209°.

0.1088 g Sbst.: 0.3144 g CO<sub>2</sub>, 0.0535 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 79.0, H 5.4. Gef. C 78.8, H 5.5.

2-Methoxy-9-benzhydryliden-thioxanthen (IV) ließ sich gleichfalls aus Propyl- oder Amylalkohol umkrystallisieren und schmolz bei 204 bis 205° zu einer gelben Flüssigkeit. Ebenso nahmen die Lösungen in hochsiedenden Lösungsmitteln beim Erhitzen reversibel gelbe Farbe an.

0.1098 g Sbst.: 0.3321 g CO<sub>2</sub>, 0.0528 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>OS. Ber. C 82.6, H 5.1. Gef. C 82.5, H 5.4.

Versuche mit Benzhydryliden-anthron (II, X = CO).

Molekulargewichts-Bestimmung:

0.1206 g Sbst. in 22.100 g Benzol: Δ = 0.073°. — 0.2446 g Sbst. in 25.850 g Dioxan: Δ = 0.141°.

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. Mol.-Gew. 358. Gef. Mol.-Gew. 381, 332.

Bromierung mit 6 Mol. Brom in Chloroform, 1-tägiges Stehenlassen und Abdampfen gab ein grünes Produkt, das sich nach dem Anreiben mit Äther als Anthrachinon erwies. Bromierung in trockenem Schwefelkohlenstoff lieferte eine zunächst braune, dann dunkelgrüne Lösung, die Bromwasserstoff abspaltete. Definierte Produkte konnten nicht isoliert werden.

<sup>21</sup>) Darstellung nach Bergmann u. Hervey, B. 62, 914 [1929].

<sup>22</sup>) Als Nebenprodukt entstand ein durch seine Schwerlöslichkeit leicht abtrennbarer, schwefelhaltiger Körper, der saure Eigenschaften besaß und nach dem Umkrystallisieren aus Benzoessäure-äthylester bei 280° schmolz. Er enthielt 55.7% C, 3.7% H und 19.5% S.