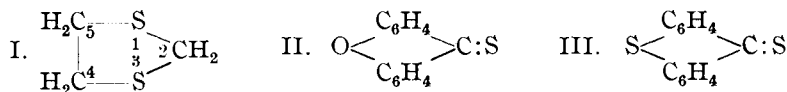


45. A. Schönberg, H. Kaltschmitt und H. Schulten:
Über die Einwirkung von Lithium-phenyl auf Trimethylen-1.3-
disulfide und über die Synthese von Di-chromylenen
(3. Mitteil. über metallorganische Verbindungen).

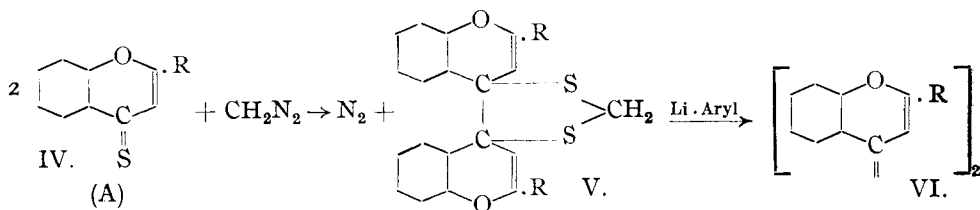
[Aus d. Organ. Laborat. (Abt. Franklinstr.) d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 19. Dezember 1932; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Januar 1933
 von Hrn. A. Schönberg.)

I. A. Schönberg und Mitarbeiter¹⁾ zeigten kürzlich, daß Derivate des
 Trimethylen-1.3-disulfids (I), z. B. das 4.4.5.5-Tetraphenyl-trimethy-

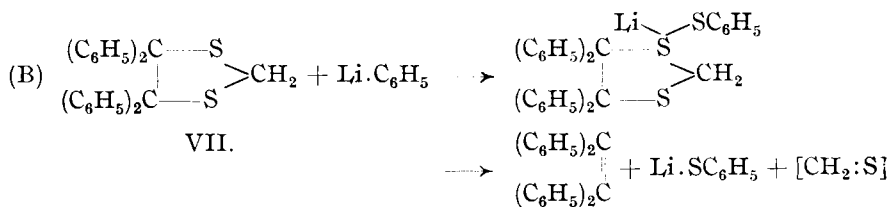


len-1.3-disulfid VII, sowie die Verbindung V (R = C₆H₅) durch Lithium-phenyl in die entsprechenden Äthylen-Derivate übergeführt werden. So erhält man aus der Verbindung VII Tetraphenyl-äthylen und aus der Verbindung V (R = C₆H₅) Di-flavylen (VI, R = C₆H₅):



Dieser Umsatz vollzieht sich schon bei Zimmer-Temperatur und innerhalb weniger Stunden. Es genügt, die benzolischen Lösungen der Verbindungen VII bzw. V mit einer ätherischen Lösung von Lithium-phenyl zu versetzen, um zu bewirken, daß die Umsetzungsprodukte, in diesem Falle Tetraphenyl-äthylen bzw. Di-flavylen, in kristallisiertem Zustande zur Ab-scheidung gebracht werden.

Über den Reaktions-Chemismus dieses Umsatzes ist bisher noch nichts veröffentlicht worden. Nach unseren Beobachtungen bildet sich bei den oben erwähnten Prozessen in allen Fällen Lithium-thiophenolat. Der Umsatz vollzieht sich, wie beispielsweise beim 4.4.5.5-Tetraphenyl-trimethylen-1.3-disulfid gezeigt werden konnte, vermutlich nach dem Schema:



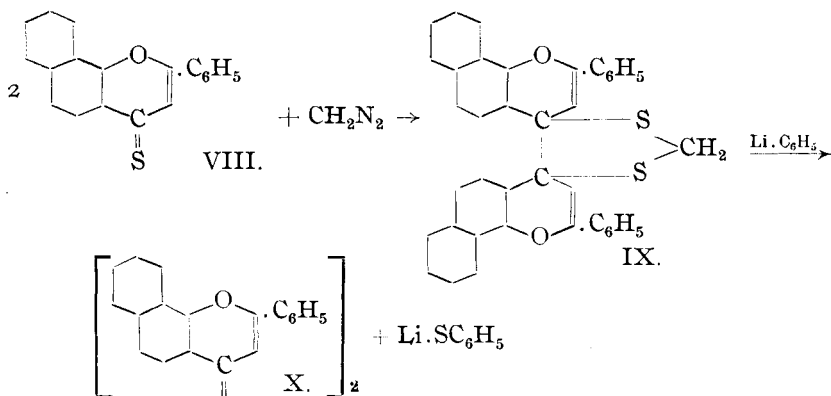
¹⁾ A. Schönberg u. S. Nickel, B. **64**, 2324 [1931]; A. Schönberg, D. Černik u. W. Urban, B. **64**, 2577 [1931].

d. h. es findet zuerst Addition von Lithium-phenyl an ein S-Atom des Ring-systems statt, welches hierdurch instabil wird und zerfällt.

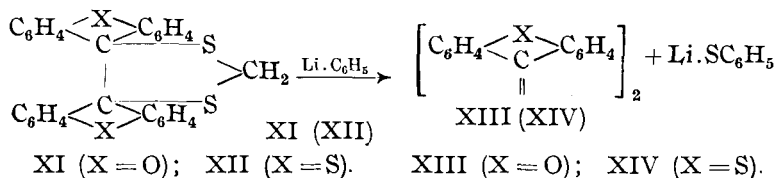
Nach Schema B sollte sich der bisher noch unbekannte monomere Thio-formaldehyd bilden, welchen auch wir bei unseren Versuchen nicht isolieren konnten. Die Ursache hierzu dürfte sowohl in der großen Polymerisations-Tendenz dieses Körpers zu suchen sein, als auch in der Tatsache, daß bei den Reaktionen in allen Fällen ein Überschuß an Lithium-phenyl angewandt wurde, welches mit Thio-formaldehyd weiter reagieren konnte.

Ein von uns angestellter Versuch, das Ringsystem des 4.4.5.5-Tetra-phenyl-trimethylen-1.3-disulfids (VII) mit Grignard-Reagens statt mit Lithium-phenyl aufzuspalten, verlief negativ.

II. Über den Ausbau der Di-chromylen-Chemie im Sinne des Schema A ist folgendes zu berichten: Bei Versuchen, den Stammkörper, nämlich das Di-chromylen (VI, R = H), zu synthetisieren, wurde beobachtet, daß zwar das 4-Thio-chromon (IV, R = H) glatt mit Diazo-methan reagiert unter Bildung der Verbindung V (R = H); wurde diese alsdann in oben beschriebener Weise mit Lithium-phenyl umgesetzt, so resultierte zwar ein gelbes, festes Produkt, dessen Analysen-Werte annähernd auf Di-chromylen (VI, R = H) stimmten, welches jedoch in keiner Weise zur Krystallisation zu bringen war. Dies wird verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß, wie das Formelbild von Di-chromylen (VI) zeigt, zwei Stereoisomere (*cis*- und *trans*-Form) sich gebildet haben können, welche durch gegenseitige Beeinflussung ein Auskrystallisieren verhindern können. Arbeitete man jedoch mit 4-Thio-chromon-Derivaten, bei denen R (vergl. IV) einen ausgesprochen negativen Charakter hat, so traten die oben besprochenen Schwierigkeiten nicht auf. In diesen Fällen bildet sich wohl nur das eine der möglichen Isomeren, etwa die *trans*-Form. So konnte ohne Schwierigkeiten aus der Verbindung IX (entstanden durch die Einwirkung von Diazo-methan auf 4-Thio- α -naphthoflavin (VIII)) das blutrote, schön krystallisierende α -Naphthoflavylen (X) erhalten werden:



Ebenso verlief die Bildung von Di-xanthylen²⁾ (XIII) und Dithio-xanthylen²⁾ (XIV) ohne Schwierigkeiten aus den Verbindungen XI bzw. XII.



In diesen Fällen ist, wie leicht einzusehen, die Bildung von Stereoisomeren nicht möglich.

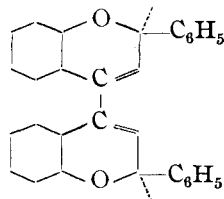
III. Im Anschluß an obige Dichromylen-Synthesen wurde versucht, zu dieser interessanten Körperklasse auch auf anderem Wege zu gelangen. A. Schönberg³⁾ zeigte, daß Xanthion (II) bei der Behandlung mit Kupferbronze in Dixanthylen (XIII) übergeht. Es lag daher nahe, analoge Versuche mit 4-Thio-chromonen durchzuführen, und es ergab sich, daß diese in einigen Fällen zum Ziele führten. So läßt sich das Di-flavylen (VI, R = C₆H₅) erhalten, wenn man auf 4-Thio-flavon (IV, R = C₆H₅), in siedendem Toluol gelöst, längere Zeit Kupferbronze einwirken läßt.

Beschreibung der Versuche.

Bildung von Lithium-thiophenolat bei der Einwirkung von Lithium-phenyl auf 4.4.5.5-Tetraphenyl-trimethylen-disulfid-(I.3) (VII)⁴⁾.

Es wurde nach der Vorschrift von A. Schönberg, D. Černik und W. Urban⁵⁾ gearbeitet unter Verwendung der dort verzeichneten Mengen;

²⁾ Das farblose Di-thioxanthylen (XIV) wurde von uns eingehend daraufhin untersucht, ob es zu den thermochromen Substanzen gehört. Die thermochromen Effekte sind jedoch schwach, konzentrierte Lösungen von XIV in Phthalsäure-dimethylester haben bei 280° eine schwach gelbe Farbe. (Schichtdicke 0.75 cm.) Das Di-thioxanthylen XIV verhält sich also wesentlich anders als das Di-xanthylen (XIII). Von dieser Verbindung, die in festem Zustande bei Zimmer-Temperatur fast farblos, bei tiefen Temperaturen völlig farblos ist, ist bekannt, daß sie eine blaugrüne Schmelze bildet und sich in hochsiedenden Lösungsmitteln mit tief blaugrüner Farbe löst; ihre Schwefelkohlenstoff-Lösung hat übrigens schon bei Zimmer-Temperatur grüne Farbe; vergl. A. Schönberg u. O. Schütz, B. 61, 479 [1928]; A. Schönberg u. S. Nickel, B. 64, 2323 [1931]; F. Arndt u. L. Lorenz, B. 61, 869 [1928]; E. Bergmann u. L. Engel, Ztschr. physikal. Chem. (B) 8, 137 [1930]. Der von dem einen von uns (B. 61, 479 [1928]) seinerzeit erstmalig ausgesprochene Gedanke, daß das thermochrome Verhalten gewisser Tetraaryl-äthylene (und Analoga) mit der Bildung von 3-wertigen Kohlenstoffatomen in ursächlichen Zusammenhang zu bringen ist, wird leider in letzter Zeit anderen zugesprochen, weshalb hier auf die Priorität (Schönberg) ausdrücklich aufmerksam gemacht wird. Der Gedanke wird von uns weiter verfolgt, hier sei nur darauf hingewiesen, daß als Biradikal-Formel für die rote Form des Di-flavylens (VI, R = C₆H₅) nicht nur die früher (B. 64, 2323 [1931]) erwähnte, sondern auch die nebenstehende in Frage kommt.



³⁾ A. Schönberg, B. 57, 2133 [1924].

⁴⁾ Nach Versuchen von W. Urban.

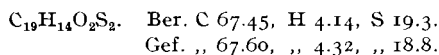
⁵⁾ B. 64, 2580 [1931].

man ließ, wie angegeben, die Komponenten 5 Stdn. aufeinander einwirken. Dann versetzte man das Reaktionsprodukt mit Eis, um das überschüssige Lithium-phenyl zu zersetzen, gab etwas Wasser hinzu und schüttelte gut durch. Die wäßrige Phase wurde von der ätherischen getrennt und in der ersten das Lithium-thiophenolat wie folgt als Diphenyldisulfid nachgewiesen: Man säuerte an, ätherte aus, isolierte die ätherische Schicht und verjagte den Äther. Der Rückstand wurde in wenig Alkohol aufgenommen und mit etwas wäßrigem Ammoniak versetzt. Auf Zusatz von wenig Perhydrol fiel Diphenyldisulfid aus. Ausbeute 0.8 g.

Versuche, Lithium-phenyl in dem oben beschriebenen Versuch durch Phenylmagnesiumbromid zu ersetzen, hatten keinen Erfolg. Man gab zu 1.5 g des Disulfides (VII) in 100 ccm Benzol eine Grignard-Lösung (hergestellt aus 1.7 g Mg, 10 g Brombenzol und 30 ccm Äther) und kochte 6 Stdn. am Rückflußkühler. Hierauf wurde die Grignardsche Lösung durch Zugabe von Wasser und Salzsäure zerstört; aus der ätherisch-benzolischen Phase wurde das Ausgangsmaterial nahezu quantitativ zurückgewonnen.

Einwirkung von Diazo-methan auf 4-Thio-chromon⁶⁾ (IV, R=H)⁷⁾

10 g des blutroten 4-Thio-chromons werden in der gerade erforderlichen Menge Äther gelöst und bis zum Verschwinden der roten Farbe mit einer Lösung von Diazo-methan in Äther versetzt. Die Umsetzung verläuft bei Raum-Temperatur unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung. Schon während der Reaktion scheiden sich farblose, schwere Krystalle an der Wandung des Gefäßes ab, die nach vollendeter Umsetzung isoliert und aus Chloroform umkrystallisiert werden. Die Substanz (V, R=H) zersetzt sich oberhalb 170° (der Zersetzungspunkt ist sehr abhängig von der Art der Erhitzung), ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen; sie ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich.



2.5 g dieser Substanz wurden in absol. Benzol von Raum-Temperatur gelöst und im Stickstoff-Strom zu einer ätherischen Lösung von Lithium-phenyl¹⁸⁾ (aus 5 g Brombenzol) gegeben und unter Stickstoff 12 Stdn. stehen gelassen. Die jetzt tiefrote Lösung wurde unter Luft-Abschluß mit Eiswasser zersetzt und der Benzol-Äther-Auszug — stets unter Luft-Abschluß — mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Hierauf wird die organische Phase isoliert; nach dem Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum bei Raum-Temperatur blieb ein rotes, zähes Öl zurück, das beim Anreiben mit Petroläther zu einer gelben, amorphen Masse erstarrte. Da die Substanz nicht zur Krystallisation zu bringen war, wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet; sie ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln leicht mit roter Farbe löslich, außer in Petroläther. In der wäßrigen Phase des Auszuges konnte Thio-phenol durch Oxydation zum Diphenyldisulfid nachgewiesen werden, das durch seinen Schmp. von 61° und durch Mischprobe identifiziert wurde.

⁶⁾ Darstellung: H. Simonis, Die Chromone. Stuttgart 1917 (bei Enke), S. 115. Die Phosphorpentasulfid-Schmelze wurde mit Ligroin (Sdp. 70—80°) ausgezogen. 4-Thio-chromon wurde aus Ligroin (Sdp. 70—80°) umkrystallisiert.

⁷⁾ Nach Versuchen von E. Petersen.

⁸⁾ Darstellung: Ziegler u. Colonius, A. 479, 148 [1930].

Synthese von Di-flavylen (VI, R = Ar) aus 4-Thio-flavon⁹⁾.

1 g 4-Thio-flavon wird in 25 ccm Toluol gelöst und 4 Stdn. mit 8 g Kupferpulver (Naturkupfer C) gekocht. Nach 24-stdg. Stehen in der Kälte wird vom Kupferschlamm abgesaugt und der feste Rückstand wiederholt mit siedendem Chloroform ausgezogen. Die beim Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibenden Krystalle werden zur Reinigung 2-mal aus Benzol-Petroläther umgelöst: Hellgelbe Krystalle, Schmp. 224⁰. Die Mischprobe mit einem Präparat anderer Darstellung¹⁰⁾ ergab keine Depression.

$C_{30}H_{20}O_2$. Ber. C 87.34, H 4.89. Gef. C 87.36, H 4.83.

Di- α -naphtho-flavylen (X)¹¹⁾.

Nach der Vorschrift von A. Schönberg und S. Nickel¹²⁾ ließ man Diazo-methan auf α -Naphtho-4-thioflavon (VIII) einwirken. 1 g des Reaktionsproduktes (IX) löste man in 50 ccm Benzol und fügte diese Lösung zu 50 ccm Äther, welcher Lithium-phenyl (aus 7.8 g Brombenzol) enthielt. Nach 12 Stdn. hatten sich rote Krystalle (0.45 g) abgeschieden, die zur Reinigung in wenig siedendem Xylol gelöst und nach dem Erkalten mit Äther ausgefällt wurden. Schmp. 252⁰. Schwer löslich in kaltem Äther, Petroläther und Benzol.

$C_{38}H_{24}O_2$. Ber. C 89.06, H 4.70. Gef. C 88.95, H 4.90.

Einwirkung von Diazo-methan auf Thio-xanthion¹³⁾.

Man gab 2.2 g fein gepulvertes Thio-xanthion (III)¹⁴⁾ portionsweise zu einer ätherischen Lösung von Diazo-methan (aus 3 ccm Nitroso-methylurethan). Es trat stürmische N_2 -Entwicklung ein, und reichliche Mengen von Krystallen schieden sich ab, welche nach Beendigung der Reaktion isoliert wurden. Schwach gelbliche Krystalle vom Schmp. 168–170⁰ (unt. Zers.) aus Benzin (Sdp. 100–110⁰); die so erhaltene Verbindung XII ist schwer löslich in Chloroform, Benzol, Äther und Ligroin, löslich in heißem Benzin und Eisessig.

$C_{27}H_{18}S_4$. Ber. C 68.83, H 3.84, S 27.26.
Gef. „ 69.00, „ 3.95, „ 26.89.

Zu einer ätherischen Lösung von Lithium-phenyl (aus 0.7 g Lithium, 8 g Brombenzol und 30 ccm Äther) fügte man 0.7 g des Umsetzungsproduktes XII in der zu ihrer Lösung (bei Raum-Temperatur) nötigen Menge Benzol hinzu. Der Eintritt einer Reaktion machte sich durch Erwärmen bemerkbar; nach 24 Stdn. wurden die Krystalle, welche sich abgeschieden hatten, aus Xylol umkrystallisiert; sie wurden durch Analyse, Schmelzpunkt und Mischschmelzprobe als Dithio-dixanthylen (XIV) identifiziert; weitere Mengen dieser Verbindung enthielt die benzolisch-ätherische Phase. Ausbeute nahezu quantitativ. Im Gange der üblichen Aufarbeitung konnte die Bildung von Lithium-thiophenolat sicher festgestellt werden (Überführung in Diphenyldisulfid).

$C_{28}H_{16}S_2$. Ber. C 79.59, H 4.10, S 16.35.
Gef. „ 79.39, „ 4.32, „ 15.98.

⁹⁾ Nach Versuchen von S. Nickel.

¹⁰⁾ A. Schönberg u. S. Nickel, B. 64, 2323 [1931].

¹¹⁾ Nach Versuchen von H. Schulten. ¹²⁾ B. 64, 2326 [1931].

¹³⁾ Nach Versuchen von H. Kaltschmitt.

¹⁴⁾ Darstellung des Thio-xanthions: A. Schönberg u. O. Schütz, B. 61, 1382 [1928].

Die Einwirkung von Lithium-phenyl auf die Verbindung XI — dargestellt nach E. Bergmann¹⁵⁾ und Mitarbeiter — erfolgte, wie dies oben bei der Verbindung XII beschrieben wurde, sie führte zur Bildung von Dixanthylen XIII (Schmp. 307⁰, Misch-Schmelzprobe!). Fluoreszierende Krystalle aus Brom-benzol. Der Nachweis von Lithium-thiophenolat erfolgte wie oben beschrieben.

$C_{26}H_{16}O_2$. Ber. C 86.62, H 4.45. Gef. C 86.51, H 4.50.

46. Alexander Schönberg und Adolf Stephenson: Über die Einwirkung von Diphenylmethyl-natrium auf Diphenylsulfoxyd; ein Beitrag zur Kenntnis der Radikalwanderung (22. Mitteil.¹⁾ über organische Schwefelverbindungen).

[Aus d. Organ. Laborat. (Abteil. Franklinstr.) d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 29. November 1932; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Januar 1933.)

Es liegt eine sehr bemerkenswerte Beobachtung von Ernst Bergmann und Maria Tschudnowsky²⁾ vor, die Diphenylmethyl-natrium mit Diphenylsulfoxyd umgesetzt haben. Nach ihren Versuchen bildet sich hierbei ein schwarzer, schmieriger Niederschlag, der sich bei der Behandlung mit Wasser oder Kohlendioxyd zersetzt und dementsprechend nach Ansicht der Autoren eine alkalimetall-organische Verbindung sein dürfte. Als Produkte der Umsetzung wurden von ihnen zwei Verbindungen sicher identifiziert: reichliche Mengen von Triphenyl-methan und geringere von Diphenyldisulfid³⁾; außerdem wurde dem Geruch nach Thio-phenol beobachtet. Bergmann und Tschudnowsky fügen hinzu, daß sie nähere Angaben über den Mechanismus der Reaktion nicht machen können.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen des einen von uns über Diphenylsulfoxyd⁴⁾ haben wir versucht, den Chemismus der von Bergmann und Tschudnowsky entdeckten Reaktion aufzuklären, was auch gelungen ist: Gibt man in der von Bergmann und Tschudnowsky angegebenen Weise Diphenylmethyl-natrium in Äther zu einer ätherischen Lösung von Diphenylsulfoxyd und läßt das Ganze in einer zugeschmolzenen, mit reinem Stickstoff gefüllten Schlenk-Röhre 2 Tage schütteln, so hat nach dieser Zeit der Kolben-Inhalt eine tief violette Farbe angenommen; dies gilt sowohl für den Niederschlag als auch für die Lösung. Die feste violette Phase besteht im wesentlichen aus dem Natriumsalz der Benzol-sulfensäure (II)⁵⁾.

Leitet man in den Kolben-Inhalt trockne, kohlen säure-freie Luft, so tritt bald Entfärbung ein, wonach die feste Phase isoliert wird. Es liegt das Natriumsalz der Benzol-sulfensäure (III) vor, entstanden durch Luft-Oxydation der Benzol-sulfensäure (B). Im Filtrat des sulfinsäuren Natriums ist Triphenyl-methan vorhanden; zu seiner Bildung ist die

¹⁵⁾ B. 63, 2583 [1930].

¹⁾ 21. Mitteil.: B. 64, 2582 [1931].

²⁾ B. 65, 457 [1932].

³⁾ aus 13.5 g Diphenylsulfoxyd wurden 4.5 g Triphenyl-methan und 1.5 g Diphenyldisulfid erhalten.

⁴⁾ B. 56, 2275 [1923].

⁵⁾ Die Salze der Sulfensäuren sind, soweit bisher bekannt, wenigstens in der aromatischen Reihe farbig. Dasselbe gilt auch von den Sulfensäure-chloriden: Benzol-sulfensäure-chlorid ist intensiv rot.