

Diazo-methan dargestellte Methylester bildete farblose, lange Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 95<sup>0</sup>; eine Mischprobe mit Rhizoninsäure-methylester zeigte keine Schmp.-Depression.

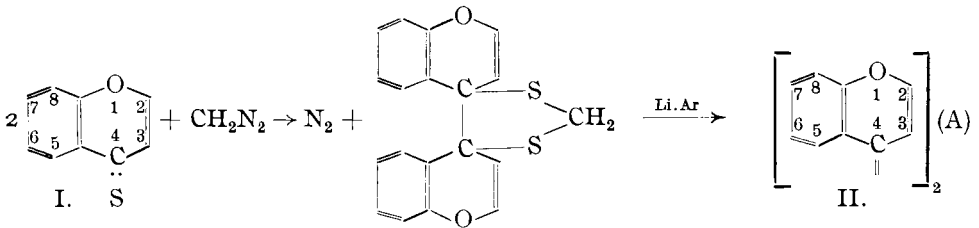
$\beta$ -Orcin: Die von der Rhizoninsäure befreite ätherische Lösung der Alkali-Spaltprodukte hinterläßt beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand (0.4 g), der beim Umlösen aus Wasser farblose Prismen vom Schmp. 163<sup>0</sup> liefert. Diese schmecken süß, und ihre wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau, mit Chlorkalk blutrot. Eine Mischprobe mit reinem  $\beta$ -Orcin schmolz ebenfalls bei 163<sup>0</sup>.

**351. Alexander Schönberg und S. Nickel: Über Chromonchloride und Dichromylene.**

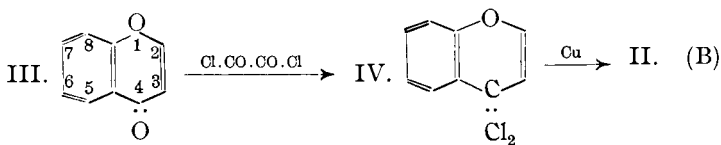
[Aus d. Organ. Laborat. (Abt. Franklin-Straße) d. Techn. Hochschule Berlin u. d. Institut für medicin. Chemie d. Universität Edinburgh.]

(Eingegangen am 20. September 1934.)

I. Jüngst haben wir gezeigt<sup>1)</sup>, daß die seinerzeit noch unbekanntem Dichromylene (II) nach Schema A erhalten werden können, doch ist dieser Weg etwas umständlich:

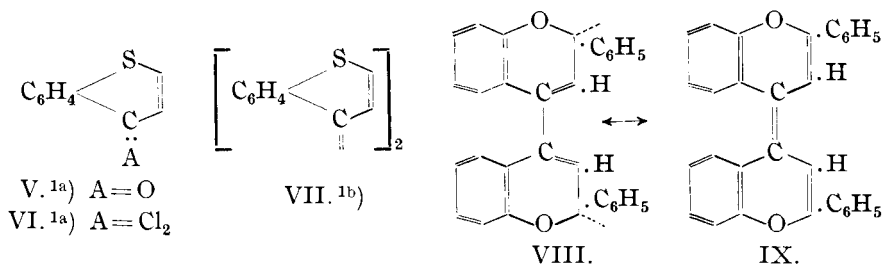


Um größere Mengen von verschiedenen Verbindungen der Dichromylen-Reihe resp. der 1,1'-Dithio-dichromylen-Reihe zu erhalten, arbeiteten wir eine neue Synthese aus (vergl. B). Es zeigte sich, daß man Verbindungen der Chromon- resp. der 1-Thio-chromon-Reihe (vergl. III, resp. V) leicht durch Erwärmen mit geeigneten Säure-chloriden, z. B. mit Oxalylchlorid, quantitativ in die entsprechenden, bisher noch unbekanntem Chromonchloride resp. 1-Thio-chromon-chloride überführen kann (vergl. IV resp. VI):



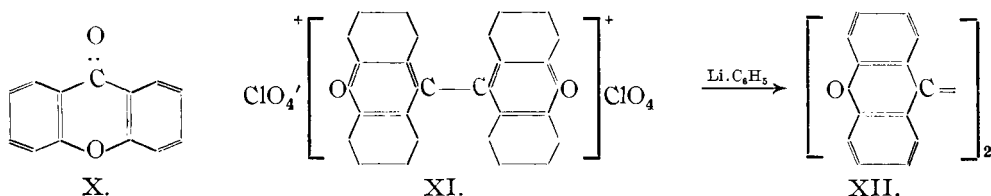
<sup>1)</sup> A. Schönberg u. S. Nickel, B. 64, 2323 [1931]; vergl. a. A. Schönberg, H. Kaltschmitt u. H. Schulten, B. 66, 245 [1933].

welche ihrerseits beim Erwärmen mit Kupfer die entsprechenden Dichromylene resp. die 1.1'-Dithio-dichromylene (II resp. VII) liefern:



Die Ketochloride (vergl. IV resp. VI) sind außerordentlich reaktionsfähige Verbindungen, welche zu mancherlei Synthesen dienen können. — Wir möchten uns solche Synthesen vorbehalten.

II. Gewisse Dichromylen-Derivate können möglicherweise auch als Biradikale reagieren, worüber an anderer Stelle berichtet worden ist<sup>2)</sup>. Analoges<sup>3)</sup> gilt vielleicht auch von dem Dixanthylen (XII) (fast farblose Verbindung, blaugrüne Lösungen!). — Im Zusammenhange mit obigen Versuchen sei hier ein neuer Weg zur Synthese des Dixanthylens mitgeteilt: Versetzt man Xanthon (X) in Essigsäure mit Zinkpulver und Natriumperchlorat, so fällt nach einiger Zeit das Diperchlorat des 9.9'-Dioxy-dixanthyls (XI) in tiefroten Krystallen aus<sup>4)</sup>. Wird XI mit Phenyl-magnesiumbromid oder Lithium-phenyl (in Äther) behandelt, so bildet sich Dixanthylen (XII).



Wertvolle Präparate wurden uns von Hrn. Prof. S. Ruhemann (Berlin) überlassen, dem wir zu großem Dank verpflichtet sind.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 8.8'-Dimethyl-diflavylens<sup>5)</sup> durch Behandlung des 8-Methyl-flavon-chlorids mit Kupferbronze.

1) Darstellung des 8-Methyl-flavon-chlorids: 3 g 8-Methyl-flavon wurden in einem mit Glasschliff versehenen Kolben mit 20 g Oxalyl-

1a) Bezifferung wie bei III.

1b) Bezifferung wie bei II.

2) Es handelt sich z. B. um den Übergang VIII  $\leftrightarrow$  IX bzw. in die „Transverbindung“ von IX; vergl. A. Schönberg, H. Kaltschmitt u. H. Schulten, B. **66**, 247 [1933], Anmerk. 2.

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

4) Durch Formel XI soll nichts über die Feinstruktur dieser Verbindung ausgesagt werden.

5) Diflavylen = 2.2'-Diphenyl-dichromylen (vergl. II).

chlorid übergossen. Der farblose Körper färbte sich dottergelb, und es trat lebhaftere Reaktion ein (Aufsieden des Oxalylchlorides). Das Reaktionsgemisch wurde nun unter Feuchtigkeits-Abschluß etwa 13 Stdn. rückfließend gekocht. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Oxalylchlorides auf dem siedenden Wasserbade im Vakuum hinterblieb das 8-Methyl-flavon-chlorid als gelbe, krystalline Masse (kleine, glänzende Krystalle).

2) Behandlung des Chlorides mit Kupferbronze: Das so erhaltene 8-Methyl-flavon-chlorid wurde in 20 ccm natrium-trocknem Toluol gelöst und nach Zugabe von 5.4 g Kupferbronze (Naturkupfer C) 7 Stdn. unter Feuchtigkeits-Abschluß zum Sieden des Toluols erhitzt. Die tief orangerote Lösung wurde heiß vom Kupfer abfiltriert und das Filtrat mit Alkohol versetzt. Es fiel ein goldgelber, krystalliner Körper aus, der abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen wurde. Zur Reinigung wurde die Substanz in heißem Benzol gelöst und nach dem Filtrieren der Lösung durch Zusatz von Alkohol in Form goldgelber Krystalle wieder ausgefällt. Die Krystalle wurden abfiltriert und mit einem Gemisch aus 1 Tl. Benzol und 4 Tln. absol. Alkohol nachgewaschen und schließlich im Vakuum über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Goldgelbe, kleine Krystalle, die beim Verreiben im Achat-Mörser tiefrot werden. Schmp.  $240^{\circ}$ ; leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol mit leuchtend orangeroter Farbe, weniger löslich in kaltem Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol. Löslich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelber Farbe. Die Substanz leuchtet stark goldgelb im Dunkelfeld einer Quarz-Quecksilber-Lampe.

4.736 mg Sbst.: 15.150 mg  $\text{CO}_2$ , 2.330 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_2$ . Ber. C 87.23, H 5.50. Gef. C 87.24, H 5.50.

Darstellung des 1.1'-Dithio-8.8'-dimethoxy-diflavylens<sup>6)</sup>.

1) Darstellung des 1-Thio-8-methoxy-flavon-chlorids: 1 g 1-Thio-8-methoxy-flavon wurde in einem mit Glasschliff versehenen 50-ccm-Kolben mit 10 g Oxalylchlorid übergossen. Unter Aufsieden des Chlorides trat lebhaftere Reaktion ein, die farblosen Nadelchen des Flavons verschwanden, und es schied sich ein roter, fester Körper aus. Das Reaktionsgemisch wurde nun auf dem Wasserbade unter Feuchtigkeits-Abschluß noch  $5\frac{1}{2}$  Stdn. rückfließend gekocht. Danach wurde das überschüssige Oxalylchlorid im Vakuum auf dem siedenden Wasserbade abgedampft.

2) Behandlung des Chlorides mit Kupferbronze: Das 1-Thio-8-methoxy-flavon-chlorid wurde in 10 ccm natrium-trocknem Toluol gelöst und nach dem Versetzen mit 5 g Kupferbronze (Naturkupfer C)  $7\frac{3}{4}$  Stdn. am Rückflußkühler unter Feuchtigkeits-Abschluß gekocht. Danach wurde noch heiß vom Kupfer abfiltriert und das dunkelgefärbte Filtrat mit Ligroin versetzt. Beim Anreiben der Gefäß-Wandungen mit einem Glasstab schieden sich geringe Mengen eines gelben, krystallinen Körpers ab, der abfiltriert und 2-mal aus siedendem Benzol unter Zusatz von Ligroin zum Filtrat umkrystallisiert wurde.

Das 1.1'-Dithio-8.8'-dimethoxy-diflavylen wurde so in Form bräunlichgelber, kleiner, glitzernder Krystalle erhalten, die beim Zerreiben ein hellgelbes Pulver gaben. Bei stärkerem Druck färbte sich die Substanz tiefrot. Schmp.  $292-293^{\circ}$ . Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Ligroin

<sup>6)</sup> 1.1'-Dithio-diflavylen = 2.2'-Diphenyl-1.1'-dithio-dichromylen (vergl. VII; Bezifferung wie bei II).

und kaltem Benzol, leicht löslich in Chloroform, heißem Toluol und heißem Benzol mit orangeroter Farbe, desgleichen in konz.  $H_2SO_4$  mit rotbrauner Farbe. Fluoresciert gelb im Dunkelfeld einer Quarz-Quecksilber-Lampe.

4.691 mg Sbst.: 13.180 mg  $CO_2$ , 2.110 mg  $H_2O$ . — 9.460 mg Sbst.: 8.290 mg  $BaSO_4$ .  
 $C_{32}H_{24}O_2S_2$ . Ber. C 76.14, H 4.80, S 12.72. Gef. C 76.63, H 5.03, S 12.04.

Reduktion von Xanthon mit Zink in Eisessig-Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von Natriumperchlorat.

2 g Xanthon (1.96 g = 1 Mol.) und 2.4 g Natriumperchlorat (2.45 g = 2 Mol.) wurden unter Erwärmen in 45 ccm eines Gemisches von Eisessig und Essigsäure-anhydrid (100 ccm Eisessig + 25 ccm Essigsäure-anhydrid) gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung auf etwa  $35^{\circ}$  wurde das Gemisch mit etwa 1 g Zinkwolle (durch Betupfen mit einer Palladiumchlorür-Lösung aktiviert) versetzt. Die anfangs schwache Wasserstoff-Entwicklung brachte man durch Zugabe von 20–30 Tropfen konz. Salzsäure in Gang. Die Lösung färbte sich tief gelb, und es schied sich die Verbindung XI als ziegelrotes Krystallpulver aus. Dieses wurde nach 24 Stdn. durch ein Porzellansieb von der ungelösten Zinkwolle abfiltriert und durch wiederholtes Dekantieren von den kleineren Teilen des Zinks befreit. Hierauf wurde der Körper auf einem Glasfilter gesammelt und zuerst mit Eisessig und dann mit Äther mehrmals nachgewaschen. Zum Schluß wurde die Substanz im Vakuum über Chlorcalcium und zerkleinertem Ätznatron getrocknet.

Mikroskopisch kleine rote Krystalle; schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Verpufft lebhaft beim Erhitzen auf dem Nickel-Spatel unter Ausstoßen voluminöser Rußflocken. Ausbeute: 1.1 g.

13.709 mg Sbst.: 6.925 mg  $AgCl$ . —  $C_{25}H_{16}O_{10}Cl_2$ . Ber. Cl 12.69. Gef. Cl 12.49.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf das Perchlorat XI.

Zu einer Grignard-Lösung aus 3.9 g Brom-benzol und 0.6 g Magnesium in 20 ccm Äther gab man 2.8 g des roten Perchlorates, das man zur Mäßigung der sonst sehr heftigen Reaktion in 25 ccm Benzol aufgeschwemmt hatte. Die Umsetzung fand momentan unter Entfärbung des roten Körpers statt. Aus der Lösung schied sich ein gelblichgrauer, flockiger Niederschlag aus. Man erhitzte das Reaktionsgemisch noch etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden des Äthers. Hierauf filtrierte man die feste Phase ab, rieb sie mit wenig Alkohol (zwecks leichterer Benetzbarkeit) an, löste die anorganischen Bestandteile mit verd. Salzsäure heraus und wusch mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther nach. Der Rückstand wurde aus siedendem Brom-benzol umkrystallisiert. Man erhielt so 0.863 g Dixanthylen.

Auch durch Einwirkung einer ätherischen Lithium-phenyl-Lösung auf das rote Perchlorat wurde unter lebhafter Reaktion ein schwärzlicher Körper erhalten, aus dem nach den oben angegebenen Reinigungs-Verfahren Dixanthylen isoliert werden konnte.