

Alexander Schönberg und Emil Frese

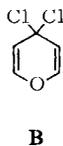
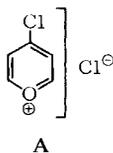
Organische Schwefelverbindungen, LIII<sup>1)</sup>

## Über die Überführung gem. Dichloride der Xanthen- und Chromen-Reihe in Thioketone, sowie deren Umsetzung mit Diazoessigester zu $\beta,\beta$ -disubstituierten Acrylsäureestern

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin  
(Eingegangen am 23. August 1967)

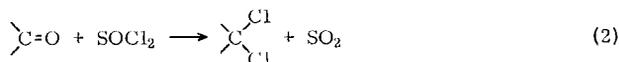
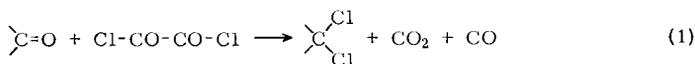
Die Bildung der im Schema S. 695 aufgeführten gem. Dichloride **1a**—**4a** wird besprochen. Für ihre Überführung in Thioketone, vgl. (3), genügen äquimolare Mengen Thiocarbonsäure; auch bei einem großen Überschuß an Thiocarbonsäure entstehen stets nur ein Mol Chlorwasserstoff und Säurechlorid als weitere Reaktionsprodukte. Die zum Teil neuen Thioketone setzen sich mit Diazoessigester bei Gegenwart von Kupferpulver in glatter Reaktion nach (6) zu  $\beta,\beta$ -disubstituierten Acrylsäureestern um.

*Nomenklaturhinweis:* In dieser und den beiden nachstehenden Veröffentlichungen werden die häufig als 4-Chlor-pyryliumchloride (vgl. **A**) angesehenen Verbindungen als gem. Dichloride (vgl. **B**) formuliert. Entsprechendes gilt von analogen Verbindungen. Diese Ausdrucksweise erlaubt eine Vereinfachung des Textes und der Formelbilder.



### Gem. Dichloride der Xanthen- und Chromen-Reihe

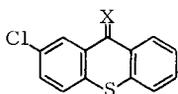
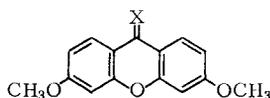
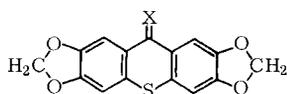
Einige von ihnen sind schon früher nach (1) oder (2) dargestellt worden<sup>2,3)</sup>.



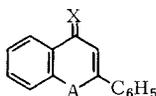
<sup>1)</sup> LII. Mittell.: A. Schönberg und R. v. Ardenne, Chem. Ber. 101, 356 (1968).

<sup>2)</sup> A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1375 (1928).

<sup>3)</sup> A. Schönberg und W. Asker, J. chem. Soc. [London] 1942, 272.

**1a-c****2a-c****3a-c**

**a:** X = Cl<sub>2</sub>    **b:** X = S    **c:** X = CHCO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

**4a-f**

(*p*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C=CHCO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

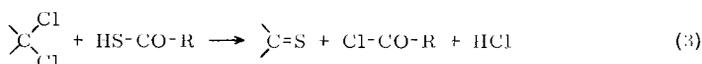
**5**

	A	X		A	X
<b>4a</b>	O	Cl <sub>2</sub>	<b>4d</b>	S	Cl <sub>2</sub>
<b>4b</b>	O	S	<b>4e</b>	S	S
<b>4c</b>	O	CHCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>4f</b>	S	CHCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

Bemerkenswert rasch verläuft die Bildung von z. B. 4,4-Dichlor-2-phenyl-chromen (**4a**), das durch Eintragen von festem Flavon in Oxalylchlorid oder in mit Benzin verdünntes Oxalylchlorid bei Raumtemperatur gemäß (1) mit nahezu quantitativen Ausbeuten fast analysenrein erhalten werden konnte. Beim Zugeben der festen Substanz tritt unter spontaner Reaktion eine kurze Rotfärbung an der Eintragestelle auf, worauf alsbald **4a** in gelben Kristallen ausfällt. Ein Erwärmen des Reaktionsgemisches erweist sich als entbehrlich. **4a** ist äußerst feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich unter Rückbildung des Ausgangsketons. Durch Erhitzen von 2,3;6,7-Bis-methylenedioxy-thioxanthon (**3**, X = O) mit Oxalyl- oder Thionylchlorid wird **3a** in orangefarbenen Kristallen analysenrein gewonnen. In warmem, wasserhaltigem DMF bilden diese zunächst eine orangerote Lösung. Während die Lösungsfarbe in Gelb übergeht, fallen die Kristalle des Ausgangsketons. Für z. B. **4a** ist der Hydrolysevorgang — Menge des zurückgebildeten Flavons im Vergleich zur Menge der entstehenden Salzsäure — von uns quantitativ untersucht worden.

### Umsetzung der gem. Dichloride mit Thiocarbonsäuren

Diese Thioketonsynthese ist schon früher unter Verwendung von Thioessigsäure mit Erfolg zur Darstellung von Xanthon und Thioxanthon beschrieben worden<sup>2)</sup>. Wir haben jetzt dieses Verfahren auch zur Darstellung von mit Halogen, Methoxy- oder Methyleneoxy-Gruppen substituierten Xanthonen resp. Thio-xanthonen als auch von 4-Thio-flavon (**4b**) und 1,4-Dithio-flavon (**4e**) verwendet. Die Überführung der gem. Dichloride **4a** und **4d** mittels Thioessigsäure in absol. Benzol zu den Thioketonen **4b** und **4e** gelingt gemäß (3) derartig glatt, daß dieses Verfahren sich der Phosphorpentasulfidmethode<sup>4)</sup> als überlegen erweist.



R = CH<sub>3</sub> und R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

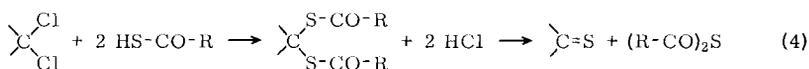
<sup>4)</sup> W. Baker, J. B. Harborne und W. D. Ollis, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1303.

Mit ebenso guten Ausbeuten verläuft die Darstellung des messingfarbenen **1b** und des tieforangefarbenen **2b** nach (3). **3a** läßt sich unter diesen Bedingungen nur sehr schwer zur Reaktion bringen, gut jedoch durch Behandlung mit reiner, unverdünnter Thioessigsäure, wobei das weinrote Thioketon **3b** entsteht.

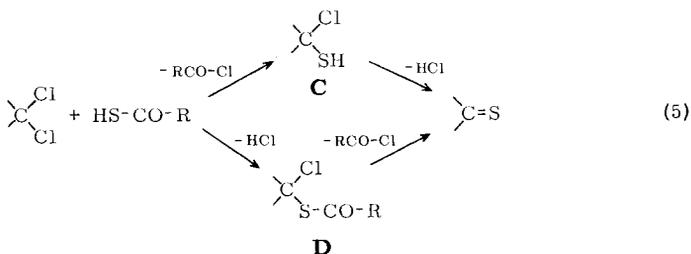
Da, wie wir fanden, Thiobenzoessäure für dieses Verfahren ebensogut, wenn auch bei etwas längerer Einwirkungszeit, geeignet ist, gilt (3) wohl allgemein für Thiocarbonsäuren.

### Reaktionsmechanismus

Schon früher ist bei der Umsetzung mit Thioessigsäure, vgl. (3), das Auftreten von Chlorwasserstoff beobachtet worden<sup>2)</sup>. Wir haben diesen nunmehr quantitativ bestimmt und festgestellt, daß bei gleichbleibender Thioketonausbeute jeweils nur ein Mol Chlorwasserstoff entsteht, gleichgültig, ob mit äquimolaren Mengen oder mit einem Überschuß an Thiocarbonsäuren gearbeitet wird. Dies gilt sowohl für Thioessigsäure als auch für Thiobenzoessäure. Im Falle der Thiobenzoessäure gelingt es, bei Verwendung von einem Äquivalent, das entstehende Benzoylchlorid, vgl. (3), zu hydrolysieren und die daraus resultierende Benzoesäure zu isolieren. Aufgrund der zuvor beschriebenen Ergebnisse kommt der Bildung von Thioketonen gemäß (4), wenn überhaupt, nur eine untergeordnete Bedeutung zu; denn es müßten nach (4) einmal zwei Mol Thiocarbonsäure verbraucht und zum andern zwei Mol Chlorwasserstoff isoliert werden.



Offen bleibt jedoch die Frage, ob die summarisch formulierte Umsetzung (3) über die möglichen Zwischenstufen **C** oder **D** nach (5) verläuft.

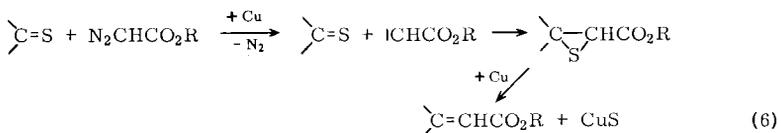


### Umsetzung der Thioketone mit Diazoessigester bei Gegenwart von Kupferpulver

Die Synthese von  $\beta,\beta$ -disubstituierten Acrylsäureestern nach diesem Verfahren, siehe (6), ist von uns für Xanthion und 1.4-Dithio-flavon schon beschrieben worden<sup>5)</sup>. Wir haben nunmehr gefunden, daß sich auch Diaryl- oder heterocyclische Thioketone, die mit Halogen, Methoxy-, Methylendioxy- oder Dimethylamino-Gruppen kernsubstituiert sind, nach (6) unschwer umsetzen lassen. Dies ist deshalb bemerkenswert, da Verbindungen wie z. B. 3.6-Dimethoxy-xanthion (**2b**) oder das Methylene-

<sup>5)</sup> A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. 96, 2420 (1963).

dioxyderivat **3b** im Vergleich mit Xanthion bei Abwesenheit von Kupferpulver mit Diazoessigester nur äußerst langsam reagieren.



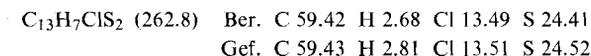
Dem Herrn *Senator für Wirtschaft*, Berlin, sind wir für finanzielle Unterstützung und Frau Dr. U. Faass für Ausführung der Analysen zu großem Dank verpflichtet. Sehr dankbar sind wir Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Dallacker, Techn. Hochschule Aachen, für großzügige Überlassung von Bis-methylendioxy-thioxanthon.

### Beschreibung der Versuche

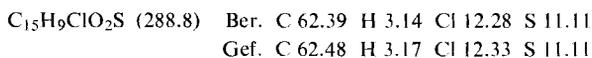
Oxalylchlorid, Diazoessigester, Thioessigsäure und Thiobenzoessäure gelangten handelsüblich zur Umsetzung. Frisch dest. Thioessigsäure und Thiobenzoessäure wurden verwandt, wenn Chlorwasserstoff oder Säurechlorid bestimmt wurden.

**2.9.9-Trichlor-thioxanthen (1a):** 2.46 g *2-Chlor-thioxanthon* wurden in 15 ccm *Oxalylchlorid* 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Versetzen mit Benzin (90–100°) fiel **1a** in blaßgelben Kristallen aus. **1a** wird durch Luftfeuchtigkeit rasch zersetzt unter Bildung des Ausgangsketons.

**2-Chlor-thioxanthion (1b):** 2.46 g *2-Chlor-thioxanthon* wurden wie zuvor behandelt und das Reaktionsgemisch i. Vak. zur Trockne gebracht. **1a** wurde in 75 ccm absol. Benzol gelöst, mit 2 ccm *Thioessigsäure* versetzt und unter Reinstickstoff bei Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die grünbraune Lösung wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Benzin (90–100°) umgelöst. **1b** fiel in messingfarbenen Kristallen, Ausb. 2.4 g (91%), Schmp. 173°.



**2-Chlor-thioxanthyliiden-essigsäure-äthylester (1c) und 2-Chlor-thioxanthyliiden-essigsäure:** 2.63 g **1b** wurden in 300 ccm absol. Benzin (100–140°) heiß gelöst, mit 3 ccm *Diazoessigester* und ca. 3 g *Kupferpulver* versetzt und das Reaktionsgemisch bei Feuchtigkeitsausschluß 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von etwas Tierkohle wurde das Gemisch heiß filtriert, der Rückstand mit heißem Benzol nachgewaschen und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Da **1c** ölig anfiel und nur äußerst langsam kristallisierte, wurde der Ester sogleich zur freien Säure verseift. Das ölige Rohprodukt wurde in 150 ccm Äthanol aufgenommen, mit 20 ccm ca. 8proz. *Natronlauge* versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. In der Kälte wurde die Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert, woraufhin ein großer Teil der *2-Chlor-thioxanthyliiden-essigsäure* ausfiel. Die Restmenge wurde mit Wasser gefällt. Aus Äthanol 2.4 g (83%) zitronengelbe Säure, Schmp. 192–197° (unter Rotfärbung und starker Zers.).



**9.9-Dichlor-3.6-dimethoxy-xanthen (2a):** 2.56 g *3.6-Dimethoxy-xanthon* wurden mit 15 ccm *Oxalylchlorid* 1 Stde. bei Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erhitzt, das Gemisch mit Benzin (90–100°) versetzt und i. Vak. zur Trockne gebracht. Umlösen aus Benzin (90–100°) ergab **2a** in orangefarbenen Kristallen. Durch Luftfeuchtigkeit wurde es zum Keton zersetzt.

**3.6-Dimethoxy-xanthion (2b):** 2.56 g **3.6-Dimethoxy-xanthon** wurden wie zuvor behandelt, der Rückstand mit 125 ccm absol. Benzol und 3 ccm *Thioessigsäure* versetzt und bei Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei **2a** allmählich in Lösung ging. Das dunkelrote Gemisch wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Benzol oder Benzin (100–140°) umgelöst. **2b** fiel in tieforangefarbenen Kristallen. Ausb. 2.5 g (90%), Schmp. 212°.

$C_{15}H_{12}O_3S$  (272.3) Ber. C 66.16 H 4.44 S 11.77 Gef. C 66.19 H 4.43 S 11.56

**3.6-Dimethoxy-xanthyliden-essigsäure-äthylester (2c):** 2.72 g **2b** wurden in 125 ccm absol. Dimethylglykol heiß gelöst, mit 2.5 ccm *Diazoessigester*, ca. 3 g *Kupferpulver* und 75 ccm heißem Benzin (100–140°) versetzt und das Gemisch bei Feuchtigkeitsausschluß 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von etwas Tierkohle wurde das Gemisch heiß filtriert, der Rückstand mit heißem Benzol nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. von den Lösungsmitteln weitmöglich befreit. Aus Äthanol fiel **2c** in blaßgelben Kristallen. Ausb. 2.71 g (92%), Schmp. 91–93° (orangefarbene Schmelze).

$C_{19}H_{18}O_5$  (294.3) Ber. C 69.92 H 5.56 Gef. C 69.52 H 5.35

**9.9-Dichlor-2.3;6.7-bis-methylendioxy-thioxanthen (3a):** 4.5 g **2.3;6.7-Bis-methylendioxy-thioxanthon (3, X = O)** wurden in 50 ccm *Thionyl-* oder *Oxalylchlorid* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 100 ccm Benzin (90–100°) wurden die orangefarbenen Kristalle abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 5.3 g (fast quantitativ.), Schmp.: oberhalb 300° langsame Zers.

$C_{15}H_8Cl_2O_4S$  (355.2) Ber. C 50.72 H 2.27 Cl 19.96 S 9.03  
Gef. C 51.02 H 2.26 Cl 20.14 S 9.08

0.2 g **3a** wurden in 50 ccm ca. 70° warmes DMF eingetragen, das ca. 5% Wasser enthielt. Die Lösungsfarbe war zunächst orange und ging nach einiger Zeit in Gelb über. Darauf kristallisierte **2.3;6.7-Bis-methylendioxy-thioxanthon** fast quantitativ aus.

#### **2.3;6.7-Bis-methylendioxy-thioxanthion (3b)**

a) 7.1 g **3a** wurden in 200 ccm absol. Benzol suspendiert, mit 5 ccm *Thioessigsäure* versetzt und 2 Stdn. bei Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erhitzt. Da keine nennenswerte Chlorwasserstoffentwicklung eintrat, wurde der Versuch abgebrochen.

b) 7.1 g **3a** wurden in 50 ccm *Thioessigsäure* 2 Stdn. bei Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 100 ccm Benzin (90–100°) wurden die weinroten Kristalle abfiltriert und aus DMF umgelöst. Ausb. 6.0 g (94%), Schmp. 343–345°.

$C_{15}H_8O_4S_2$  (316.4) Ber. C 56.95 H 2.55 S 20.27 Gef. C 56.96 H 2.69 S 20.26

**2.3;6.7-Bis-methylendioxy-thioxanthyliden-essigester (3c):** 3.16 g **3b** wurden in 100 ccm Diäthylenglykoldiäthyläther bei ca. 80° mit 3 ccm *Diazoessigester* und ca. 3 g *Kupferpulver* versetzt. Das Gemisch wurde unter Reinstickstoff bei Feuchtigkeitsausschluß während 5 Min. auf 150° gebracht und 10 Min. dabei gehalten, heiß filtriert und der Rückstand mit heißem Äthanol nachgewaschen. **3c** wurde in der Kälte mit Wasser gefällt. Aus Äthanol gelbe und aus Benzin (90–100°) schwach orangefarbene Kristalle. Ausb. 3.3 g (89%), Schmp. 199–202° (tiefrote Schmelze).

$C_{19}H_{14}O_6S$  (370.4) Ber. C 61.62 H 3.81 S 8.65 Gef. C 61.66 H 4.04 S 8.68

**4.4-Dichlor-2-phenyl-chromen (4a):** 4.44 g *Flavon* wurden unter Rühren portionsweise in 30 ccm *Oxalylchlorid* oder in ein Gemisch von 15 ccm *Oxalylchlorid* mit 50 ccm Benzin (40–60°) eingetragen. Unter sehr lebhafter Reaktion färbte sich die Lösung jeweils an der

Eintragestelle rot. Diese Farbe ging nach einigen Sek. in Gelb über, und **4a** kristallisierte aus. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. (Badtemp. 25–30°) entfernt und **4a** mehrere Stdn. bei Raumtemperatur i. Hochvak. gehalten. Das gelbe **4a** ist äußerst feuchtigkeitsempfindlich, befriedigende Analysenergebnisse waren daher nicht erhältlich.

Thionylchlorid lieferte das gleiche Ergebnis.

**4-Thio-flavon (4b)**: 8.31 g **4a** wurden in 150 ccm absol. Benzol bei Feuchtigkeitsausschluß suspendiert, mit 5 ccm *Thioessigsäure* versetzt und eine Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Äthanol oder Benzin (60–70°) umgelöst, woraus **4b** in tiefroten Nadeln kristallisierte. Ausb. 7.3 g (90%), Misch-Schmp. mit authent. Material<sup>5)</sup> ohne Depression.

**4-Äthoxycarbonylmethylen-2-phenyl-chromen (4c)**: 2.38 g **4b** wurden in 100 ccm absol. Benzin (100–140°) in der Wärme gelöst und nach Zugabe von 2.5 ccm *Diazoessigester* und ca. 3 g *Kupferpulver* 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die orangefarbene Lösung wurde nach Zugabe von etwas Tierkohle heiß filtriert, der Rückstand mit heißem Benzol nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Aus Isopropylalkohol fiel **4c** in orangefarbenen Kristallen. Ausb. 2.7 g (92%), Schmp. 98° (tiefrote Schmelze).

$C_{19}H_{16}O_3$  (292.3) Ber. C 78.06 H 5.52 Gef. C 77.82 H 5.75

**4,4-Dichlor-2-phenyl-1-thio-chromen (4d)**: 2.38 g *1-Thio-flavon* wurden unter Rühren bei Feuchtigkeitsausschluß portionsweise in 20 ccm *Oxalylchlorid* eingetragen. An der Eintragestelle färbte sich die Lösung für einige Sek. rot, und jeweils fiel **4d** in schwach orangefarbenen Kristallen aus. Die Umsetzung mit Thionylchlorid und nachfolgende Behandlung mit Benzin (40–60°) lieferte das gleiche Ergebnis. In beiden Fällen war ein Erwärmen des Reaktionsgemisches nicht notwendig. Luftfeuchtigkeit veränderte **4d** zu einer rötlichen, fast öligen Substanz, die nach einiger Zeit fast farblos und fest wurde. Diese erwies sich als *1-Thio-flavon*, Mischprobe.

**1,4-Dithio-flavon (4e)**: 16.68 g *1-Thio-flavon* wurden wie zuvor behandelt, das entstandene **4d** bei Feuchtigkeitsausschluß in 200 ccm absol. Benzol suspendiert, mit 10 ccm *Thioessigsäure* eine Stde. unter Rückfluß erhitzt und die Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Äthanol 15 g (84%) **4e**, Misch-Schmp. mit authent. Material ohne Depression.

**$\beta,\beta$ -Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-acrylsäure-äthylester (5)**: 5.68 g *4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon* wurden mit 5 ccm *Diazoessigester* und 5 g *Kupferpulver* in 200 ccm absol. Xylol 3 Stdn. bei Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von etwas Tierkohle wurde das Gemisch heiß filtriert und der Rückstand mit heißem Benzol nachgewaschen. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt und **5** aus Äthanol oder Benzin (90–100°) umgelöst: Ausb. 6.5 g (96%) gelbe Kristalle, Schmp. 98° (tiefrote Schmelze).

$C_{21}H_{26}N_2O_2$  (338.4) Ber. C 74.52 H 7.74 N 8.28 Gef. C 74.31 H 7.97 N 8.47

*Versuche mit unverdünntem Diazoessigester*: 0.2 g **2b** und 0.2 g **3b** wurden jeweils in je 30 ccm *Diazoessigester* zum Teil gelöst. Eine Stickstoffentwicklung erfolgte sehr langsam. Die Reaktion war nach 14 Tagen noch nicht beendet, während sie für Xanthion unter gleichen Bedingungen ca. 20 Stdn. dauerte. Über diese Ergebnisse werden wir ausführlich in anderem Zusammenhang berichten.

*Umsetzungen mit Thiobenzoessäure*: Die Darstellung der *Thioketone* **1b**, **2b**, **4b** und **4e** aus den *gem. Dichloriden* **1a**, **2a**, **4a** und **4d** mit Hilfe von *Thiobenzoessäure* statt *Thioessigsäure* vollzog sich unter den gleichen Bedingungen wie zuvor für die *Thioessigsäure* beschrieben. Um annähernd gleich gute Ausbeuten zu erzielen, mußte jedoch die Einwirkungszeit um ca. eine Stde. verlängert werden.

*Bestimmung des bei dem Thiocarbonsäureverfahren entwickelten Chlorwasserstoffs*

a) 2.97 g (0.01 Mol) *Bis-[4-methoxy-phenyl]-dichlormethan* in 100 ccm absol. Benzol wurden mit 5 ccm *Thioessigsäure* (Überschuß) unter Rückfluß erhitzt. Mit Reinstickstoff trieb man den entstandenen *Chlorwasserstoff* in eine stark gerührte, salpetersaure *Silbernitrat*-Lösung. Nach 2 Stdn. war die Bildung von *Silberchlorid*, wie Blindproben ergaben, beendet. Die Menge des gefällten Silberchlorids wurde wie üblich bestimmt. Gef.: 1.42 g AgCl (99%, bez. auf 0.01 Mol Chlorwasserstoff). Nach der bekannten Aufarbeitung<sup>2)</sup> wurden 2.3 g (90%) *4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon* erhalten. Schmp. 116° (Lit. 2): 115°).

b) 2.97 g (0.01 Mol) *Bis-[4-methoxy-phenyl]-dichlormethan* und 0.76 g = 0.7 ccm (0.01 Mol) *Thioessigsäure* wurden wie zuvor unter a) behandelt. Gef.: 1.41 g *Silberchlorid* (98.6%, bez. auf 0.01 Mol Chlorwasserstoff), 2.2 g (85%) *4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon*.

c) 2.97 g (0.01 Mol) *Bis-[4-methoxy-phenyl]-dichlormethan* und 5 ccm *Thiobenzoessäure* (Überschuß) wurden wie unter a) behandelt. Nach 3 Stdn. war die Chlorwasserstoffentwicklung beendet. Gef.: 1.41 g *Silberchlorid* (98.6%, bez. auf 0.01 Mol Chlorwasserstoff), 2.25 g (87%) *4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon*.

d) 2.97 g (0.01 Mol) *Bis-[4-methoxy-phenyl]-dichlormethan* und 1.38 g = 1.08 ccm (0.01 Mol) *Thiobenzoessäure* wurden wie unter c) behandelt. Gef.: 1.41 g *Silberchlorid* (98.6%, bez. auf 0.01 Mol Chlorwasserstoff), 2.2 g (85%) *4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon*.

Die Ergebnisse der Versuche a)–d) wurden bei Verwendung von 9,9-Dichlor-xanthen und 4,4-Dichlor-2-phenyl-1-thio-chromen (**4d**) bestätigt.

*Nachweis von Benzoylchlorid als Benzoessäure*: 2.51 g 9,9-Dichlor-xanthen, aus 1.96 g Xanthon durch Behandlung mit Oxalylchlorid erhalten<sup>2)</sup>, wurden mit 1.38 g = 1.08 ccm (0.01 Mol) *Thiobenzoessäure* in 75 ccm absol. Benzin (90–100°) wie unter a) behandelt. In der Tiefkühltruhe fielen 2.0 g (94%) des gebildeten *Xanthions* aus. Nach Abtrennung der Kristalle wurden zur Lösung 5 ccm ca. 10proz. Natronlauge gegeben und soviel Dimethylglykol zugesetzt, bis in der Wärme eine homogene Lösung entstand. Nach 4 Stdn. Rückflußkochen wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und vom nicht gelösten Xanthon (entstanden aus Xanthon durch Einwirkung von wäBr. Natronlauge) durch Filtration getrennt. Nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure fielen aus der Lösung 0.85 g (70%) *Benzoessäure*, Mischprobe.

*Hydrolyse von 4a zu Flavon, Bestimmung des entstandenen Chlorwasserstoffs*: 2.22 g (0.01 Mol) *Flavon* wurden mit Oxalyl- oder Thionylchlorid in einem Schliffkolben mit bekanntem Gewicht wie zuvor behandelt, das entstandene **4a** in Benzin (90–100°) aufgeschlämmt und i. Vak. zur Trockne gebracht, was mehrfach wiederholt wurde. Die Gewichts Differenz ergab 2.85 g **4a**, ber. 2.77 g. **4a** wurde nun mit 150 ccm dest. Wasser versetzt und im verschlossenen Kolben unter Rühren hydrolysiert. Es bildeten sich zunächst Öltröpfchen, die nach einigen Min. zum Teil kristallin wurden. Nach einigen Stdn. wurde der Niederschlag abfiltriert und man erhielt nach Trocknung 2.1 g (95%) *Flavon*, Mischprobe. Aus dem salpetersauren Filtrat wurde die *Salzsäure* als Silberchlorid isoliert. Ausb. ber. 2.86 g, gef. 2.70 g (94%).