

Alexander Schönberg und Emil Frese

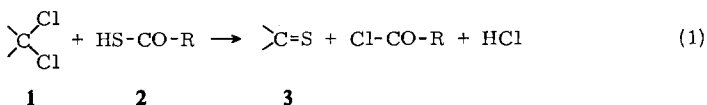
Organische Schwefelverbindungen, LIV<sup>1)</sup>

## Synthesen von Thiocarbonylverbindungen durch Einwirkung von Kaliumxanthogenat oder Thioharnstoffen auf gem. Dichloride

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

Die gem. Dichloride **1** setzen sich jeweils mit einem Äquivalent Kaliumxanthogenat (**2a**) nach (2) und in einigen Beispielen auch mit Thioharnstoff (**2b**) oder Diphenylthioharnstoff (**2c**) gemäß (8) bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen in glatter Reaktion und guten Ausbeuten zu den Thiocarbonylverbindungen **3** um. Die Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

Organische Halogenverbindungen dienen als Ausgangsstoffe für verschiedene Thio-ketonsynthesen<sup>2-4)</sup>. Besondere Bedeutung kommt jedoch den gem. Dichloriden **1** zu, da diese sich mit Hilfe von Thiocarbonsäuren **2** gemäß (1) leicht in Diaryl- oder heterocyclische Thioketone **3** überführen lassen und damit einen ausgedehnten Anwendungsbereich gefunden haben<sup>1-4)</sup>.



Wir haben nunmehr untersucht, ob auch andere organische Schwefelverbindungen sich mit den gem. Dichloriden **1** in ähnlicher Reaktion wie (1) zu den Thiocarbonylverbindungen **3** umsetzen lassen und damit präparative Verwendung finden können.

Unbefriedigende Versuchsergebnisse mit dithiocarbamidsaurem Ammonium haben uns veranlaßt, diese Reaktion nicht weiter zu verfolgen.

Im folgenden berichten wir über die sehr glatt verlaufende Synthese verschiedenartiger Thiocarbonylverbindungen **3** mit Hilfe von Kaliumxanthogenat. Die Darstellung von **3** gelingt auch durch Einwirkung der Thioharnstoffe **2b** und **2c** auf gem. Dichloride.

\*) Nomenklaturhinweis über gem. Dichloride siehe in l.c.<sup>1)</sup>.

1) LIII. Mitteil.: A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. **101**, 694 (1968), vorstehend.

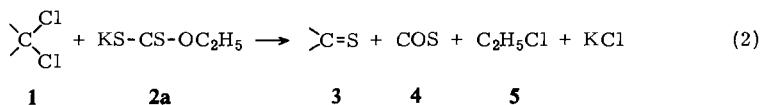
2) A. Schönberg, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. IX, S. 704, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

3) E. Campaigne, Chem. Reviews **39**, 1 (1946).

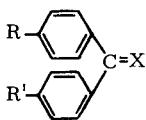
4) E. Campaigne, in S. Patai, The chemistry of the carbonyl group, S. 917, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1966.

### Xanthogenatmethode

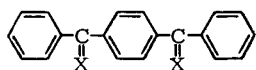
Die Thioketonbildung nach (2) wird ähnlich wie bei der Thiocarbonsäuremethode<sup>1)</sup> durch Einwirkung von einem Mol organischer Schwefelverbindung, in diesem Falle Kaliumxanthogenat (**2a**), auf das gem. Dichlorid **1** herbeigeführt, wobei als weitere Reaktionsprodukte Kohlenoxysulfid (**4**) Äthylchlorid (**5**) und Kaliumchlorid auftreten.



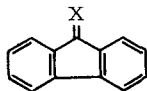
Schema 1. Gem. Dichloride **1** und Thiocarbonylverbindungen (zu Rk. (2))



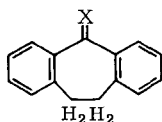
	R	R'	X
<b>1a</b>	H	H	Cl <sub>2</sub>
<b>3a</b>	H	H	S
<b>1b</b>	CH <sub>3</sub> O	H	Cl <sub>2</sub>
<b>3b</b>	CH <sub>3</sub> O	H	S
<b>1c</b>	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	Cl <sub>2</sub>
<b>3c</b>	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	S
<b>1d</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	Cl <sub>2</sub>
<b>3d</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	S



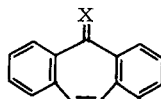
**1e**: X = Cl<sub>2</sub>    **3e**: X = S



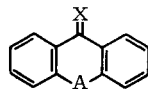
**1f**: X = Cl<sub>2</sub>    **3f**: X = S



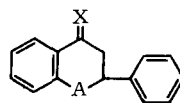
**1g**: X = Cl<sub>2</sub>    **3g**: X = S



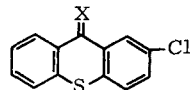
**1h**: X = Cl<sub>2</sub>    **3h**: X = S



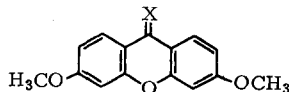
	A	X
<b>1i</b>	O	Cl <sub>2</sub>
<b>3i</b>	O	S
<b>1j</b>	S	Cl <sub>2</sub>
<b>3j</b>	S	S



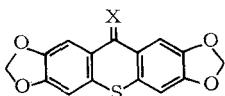
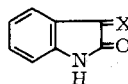
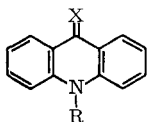
	A	X
<b>1k</b>	O	Cl <sub>2</sub>
<b>3k</b>	O	S
<b>1l</b>	S	Cl <sub>2</sub>
<b>3l</b>	S	S



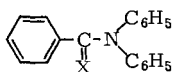
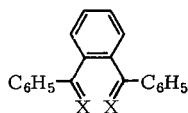
**1m**: X = Cl<sub>2</sub>    **3m**: X = S



**1n**: X = Cl<sub>2</sub>    **3n**: X = S

**1o:** X = Cl<sub>2</sub> **3o:** X = S**1r:** X = Cl<sub>2</sub> **3r:** X = S

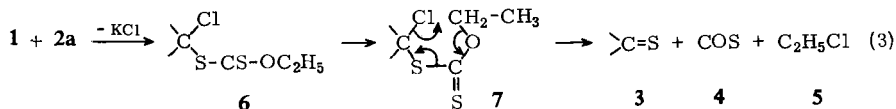
	R	X
<b>1p</b>	CH <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>
<b>3p</b>	CH <sub>3</sub>	S
<b>1q</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sub>2</sub>
<b>3q</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S

**1s:** X = Cl<sub>2</sub> **3s:** X = S**1t:** X = Cl<sub>2</sub> **3t:** X = S

Diese Methode, worüber wir für einige Beispiele schon kurz berichtet haben<sup>5)</sup>, empfiehlt sich wegen des einfachen, raschen Umsatzes sowie der leichten Isolierbarkeit der sehr rein anfallenden Thionverbindungen.

### Reaktionsmechanismus

Es ist anzunehmen, daß die Reaktion durch die Bildung eines Chlor-xanthogenylmethans **6**, siehe (3), eingeleitet wird, deren Bildungsgeschwindigkeit u. a. von der Reaktivität des jeweilig verwendeten gem. Dichlorids **1** abhängt. Der weitere Reaktionsverlauf muß wohl, durch den Wärmeeinfluß noch begünstigt, sehr rasch erfolgen, was mit Hilfe eines cyclischen Übergangszustandes, siehe **7** in (3), sinnvoll gedeutet werden kann.



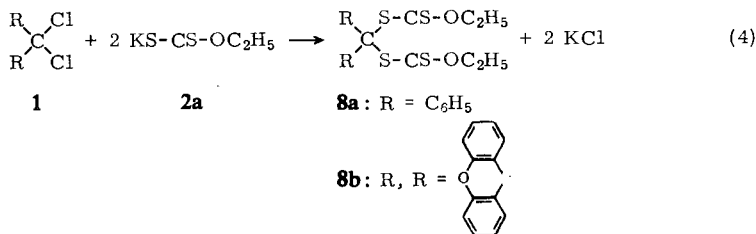
Das entstehende Kohlenoxysulfid (**4**) haben wir mit Stickstoff als Trägergas in alkohol. Kalilauge eingeleitet und als Bendersches Salz KO—CS—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> nachgewiesen. Die Menge des isolierten Kaliumchlorids entspricht der Theorie.

### Versuchsbedingungen

Die Umsetzungen nach (2) können als homogene, aber auch als heterogene Reaktionen durchgeführt werden, deren Vor- und Nachteile anschließend erläutert werden. Ein reaktionsfreudiges gem. Dichlorid, z. B. Bis-[4-methoxy-phenyl]-dichlormethan

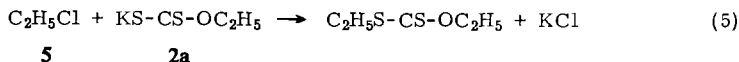
<sup>5)</sup> A. Schönberg und E. Frese, *Angew. Chem.* **76**, 98 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 313 (1964).

(1c), wird in einem organ. Lösungsmittel, z. B. absol. Benzol, mit einem Mol Kaliumxanthogenat (2a), das hierin nicht löslich ist, bei Raumtemp. in heterogener Reaktion zu 4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (3c) mit guter Ausbeute umgesetzt. Wird unter sonst gleichen Bedingungen das reaktionsträgere Diphenyldichlormethan (1a) mit einem Mol 2a in Äthanol — also in homogener Reaktion — behandelt, so entstehen Thiobenzophenon (3a) und Diphenyl-dixanthogenyl-methan (8a) nebeneinander. Das heißt, neben der Reaktion nach (2) ist auch noch eine nach (4) erfolgt, wobei Dixanthogenyl-methane 8 entstehen, über die wir gesondert berichten<sup>6)</sup>.



Wird z. B. das sehr reaktive 9,9-Dichlor-xanthen (1i) mit einem Mol 2a in siedendem absol. Benzol zur Reaktion gebracht, so entstehen Xanthion (3i) und 9,9-Dixanthogenyl-xanthen (8b) nebeneinander, obwohl eine heterogene Reaktion vorliegt. Wird dieser gleiche Versuch mit der Änderung wiederholt, daß bei ca. 75° Innentemperatur die Zugabe von 2a in kleinen Portionen erfolgt, so entsteht ausschließlich nach (2) Xanthion (3i).

Es sei auch noch erwähnt (was für Ansätze mit größeren Mengen zu beachten ist), daß jeder Zugabe von Kaliumxanthogenat (2a) zu einer warmen, reaktives 1 enthaltenden Lösung ein starkes Aufbrausen — Entweichen von Kohlenoxysulfid (4) und Äthylchlorid (5) — folgt. Das sehr rasche Entweichen von 5 aus dem Reaktionsgemisch bewirkt, daß die mögliche, unerwünschte Nebenreaktion nach (5) nicht nennenswert in Erscheinung tritt.



Unter Berücksichtigung der zuvor berichteten und weiteren Versuchsbeobachtungen ergeben sich für die Versuchsführung zur Synthese von 3 folgende Richtlinien:

1. Die Umsetzung in der Wärme gewährleistet ein rasches Entweichen von Kohlenoxysulfid (4) und Äthylchlorid (5), somit keine nennenswerte Nebenreaktion nach (5).

2. Reaktionsfreudige gem. Dichloride 1 werden in einem absol. organ. Lösungsmittel, z. B. Benzol, Toluol, Xylol oder sehr vorteilhaft in Benzin (100—140°) gelöst und bei ca. 80—95° Innentemp. portionsweise mit 2a versetzt, wobei in heterogener Reaktion ausschließlich die Thioketone 3 entstehen. Z. B. 3c, 3i oder 3j.

3. Weniger reaktive Vertreter 1, z. B. 1e, 1g oder 1h, werden ebenfalls in Benzin (100—140°) in heterogener Reaktion umgesetzt, wobei 2a in einer Portion zugegeben werden kann, ohne daß Dixanthogenylmethane 8 in Nebenreaktion entstehen.

<sup>6)</sup> A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. **101**, 716 (1968), nachstehend.

4. Reaktionsträge Vertreter **1**, z.B. **1o** oder **1r**, werden in der Wärme in einem organ. Lösungsmittel, z.B. DMF, in homogener Reaktion umgesetzt.

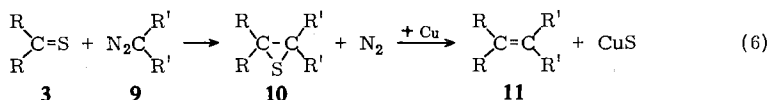
5. Schwerlösliche, aber reaktive Vertreter **1**, z.B. **1k** und **1l**, werden in absol. Dimethylglykol oder DMF gelöst oder zum Teil gelöst und in der Wärme portionsweise mit einer Lösung von **2a** in absol. Dimethylglykol oder DMF versetzt.

6. Gem. Dichloride **1**, die in einer wasserlöslichen Salzform vorliegen, z.B. das blauschwarze **1d** oder die gelben **1p** und **1q**, setzen sich sehr rasch in homogener Reaktion in wäßriger Lösung um.

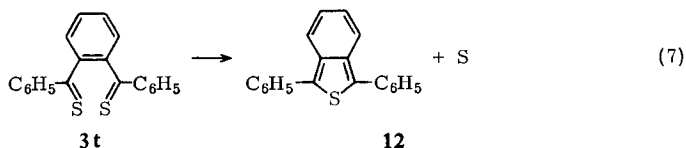
Die Darstellung von Thiofluorenon (**3f**) ist nach dieser Methode nicht möglich, da das reaktionsträge 9,9-Dichlor-fluoren (**1f**) Temperaturbereiche erfordert, in denen **3f** nicht mehr stabil ist<sup>7)</sup>. Der Reinheitsgrad des nach dieser Methode hergestellten Thiobenzophenons (**3a**) erfordert eine Hochvakuumdestillation und bietet damit den bekannten Verfahren<sup>2-4)</sup> gegenüber keinen Vorteil.

### Einzelbesprechung

Das tiefblaugrüne 1,4-Bis-thiobenzoyl-benzol (**3e**) und das tiefolivgrüne 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-thion-(5) (**3h**) sind in festem Zustand einigermaßen haltbar. In Lösung dagegen reagieren sie mit dem Luftsauerstoff, wobei schwefelhaltige Verbindungen resultieren, über die wir in anderem Zusammenhang berichten werden. Alle beschriebenen Thioketone **3** werden analysenrein erhalten, mit Ausnahme von **3b** und **3g**, die als Rohprodukte weiter verwendet worden sind. **3a** (aus einem Reaktionsgemisch heraus), **3b**, **3g** und **3h** sind durch die für Thiocarbonylverbindungen charakteristischen Umsetzungen mit Diaryl-, cyclisch oder heterocyclisch disubstituierten Diazomethanen<sup>9,8)</sup> nach (6) in die Episulfide **10** und diese durch anschließende Behandlung mit Kupferpulver in die Äthylene **11** übergeführt worden (s. Schema 2).



1,2-Bis-thiobenzoyl-benzol (**3t**): Die Reindarstellung dieses blauschwarzen Thioketons — eines 1,4-Dithio-diketons — ist uns bisher nicht gelungen, obwohl wir seine Bildung mehrfach beobachtet haben. **3t** kristallisiert z.B. stets in einem Gemisch mit 2,5-Diphenyl-3,4-benzo-thiophen (**12**), von dem es mit Hilfe von Lösungsmitteln nur äußerst schwer getrennt werden kann. Sowohl Wärmebehandlung als auch Chromato-



<sup>7)</sup> A. Schönberg, K.-H. Brosowski und E. Singer, Chem. Ber. **95**, 2149 (1962).

<sup>8)</sup> A. Schönberg, B. König und E. Singer, Chem. Ber. **100**, 767 (1967), dort weitere Hinweise auf frühere Arbeiten.

Schema 2. *Thioketone 3, Diazomethane 9, Episulfide 10 und Äthylene 11 (zu Rk. (6)).*

Thioketone

**3a, 3b, 3g und 3h**

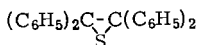
Diazomethane

**9a:** Diphenyl-diazomethan

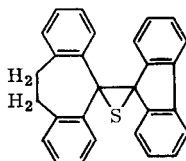
**9b:** 9-Diazo-fluoren

**9c:** 9-Diazo-xanthen

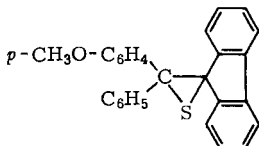
Episulfide 10 und Äthylene 11



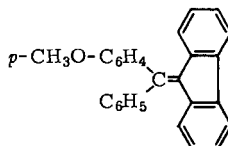
**10a**



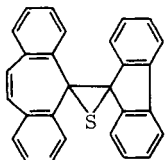
**10b**



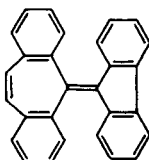
**10c**



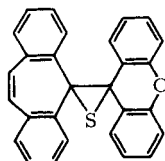
**11c**



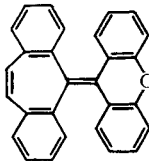
**10d**



**11d**



**10e**

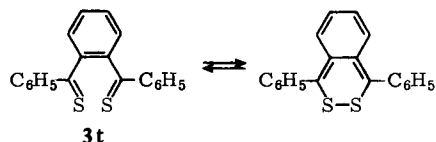


**11e**

graphieren an neutralem Aluminiumoxid bewirken rasch den Übergang von **3t** in das Thiophen **12** und elementaren Schwefel, der isoliert worden ist. Diese Beobachtungen stehen in völligem Einklang mit denen, die *Bohlmann* vor einiger Zeit bei einem natürlich vorkommenden 1.4-Dithio-diketon gemacht hat<sup>9)</sup>.

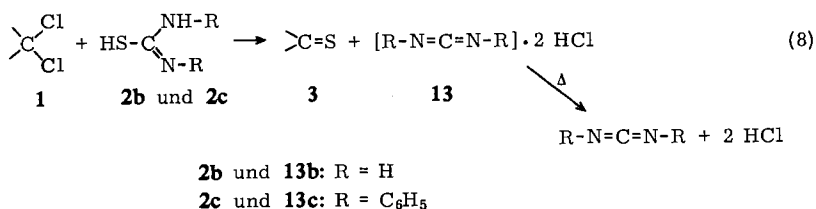
<sup>9)</sup> *F. Bohlmann*, Fortschr. chem. Forsch. **1966**, 90, und *F. Bohlmann* und *K. M. Kleine*, Chem. Ber. **98**, 3081 (1965).

Die Möglichkeit einer leichten Isomerisierung ist naheliegend, da folgende beide Verbindungen Valenzisomere sind.



### Thioharnstoffmethode

Schon *Tschugaeff*<sup>10)</sup> hat beobachtet, daß sich Diphenyl-dichlormethan (**1a**) und Diphenylthioharnstoff (**2c**) bei höheren Temperaturen umsetzen, und aufgrund der auftretenden tiefblauen Farbe auf die Bildung von Thiobenzophenon (**3a**) geschlossen, ohne dieses jedoch zu isolieren oder die Reaktion weiter zu verfolgen.



Wir haben diese Reaktion nun eingehender untersucht und fassen unsere Ergebnisse wie folgt zusammen:

1. Die Thioharnstoffe ähneln in ihrem reaktiven Verhalten gegenüber den gem. Dichloriden **1** dem Kaliumxanthogenat (**2a**).

2. Reaktive gem. Dichloride **1**, z. B. **1c** und **1i**, lassen sich bei Raumtemp. in einem organ. Lösungsmittel mit **2b** oder **2c** in heterogener Reaktion mit guten Ausbeuten zu den Thioketonen **3c** oder **3i** umsetzen.

3. Bei der Umsetzung weniger reaktiver gem. Dichloride **1** ist Wärmezufuhr erforderlich. Bei den hierzu notwendigen Reaktionstemp. von ca. 135° wird z. B. **13c** in Chlorwasserstoff und Diphenylcarbodiimid zersetzt. Dieses sirupöse Öl beeinträchtigt die Reinisolierung der Thioketone erheblich, wobei durch das Diimid etwa verursachte Nebenreaktionen nicht in Betracht gezogen und untersucht worden sind.

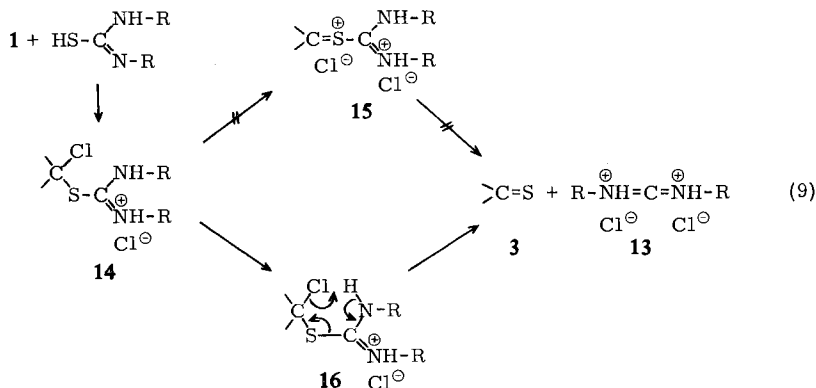
Aufgrund der erschwerten Isolierung der bei der Wärmeumsetzung nach der Thioharnstoffmethode gebildeten Thioketone **3** haben wir der Xanthogenatmethode als der präparativ einfacher zu handhabenden den Vorzug gegeben und beschreiben deshalb für die Thioharnstoffmethode nur einige Beispiele.

### Reaktionsmechanismus

Die Einwirkung der Thioharnstoffe **2b** oder **2c** auf Alkyl- oder Arylhalogenide führt zu *S*-Alkyl- oder *S*-Aryl-thiuroniumsalzen. Wir nehmen deshalb an, daß bei der Einwirkung der Thioharnstoffe **2b** oder **2c** auf die gem. Dichloride **1** als erster Reaktionsschritt ebenfalls ein Thiuroniumsalz **14** gebildet wird, das wohl sehr rasch in das

<sup>10)</sup> L. *Tschugaeff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2483 (1902).

Thioketon **3** und Dihydrochlorid **13** fragmentiert, da das zweite Chloratom aus **14** nicht mit einem zweiten Mol Thioharnstoff in Reaktion tritt. Diese rasche Fragmentierung läßt eher eine cyclische Elektronenverschiebung gemäß **16** vermuten als eine vorausgehende Umlagerung in das Sulfoniumsalz **15**, siehe (9).



Bei der Darstellung von z. B. **3c** aus **1c** und Diphenylthioharnstoff (**2c**) nach (8) ist **13c** isoliert und nach bekannter Hydrolyse<sup>11)</sup> in Diphenylharnstoff übergeführt worden.

Dem Herrn *Senator für Wirtschaft*, Berlin, sind wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und Frau Dr. *U. Faass* für die 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

Handelsübliches Kalium-äthylxanthogenat, im Text als Kaliumxanthogenat bezeichnet, wurde aus Äthanol umgelöst und vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt.

### Entstehung von Thioketonen **3** neben gem. Dixanthogenylmethanen

*Thiobenzophenon (3a) neben Diphenyl-dixanthogenyl-methan (8a)*: 4.74 g (0.02 Mol) **1a** und 3.2 g (0.02 Mol) **2a** wurden in 75 ccm abs. Äthanol eingetragen und bei Raumtemp. unter Reinstickstoff und Feuchtigkeitsausschluß 48 Stdn. stengelassen. Das blaue Reaktionsgemisch wurde filtriert, der Rückstand mit Äthanol nachgewaschen und mehrmals mit Wasser digeriert. Aus Äthanol umgelöst, fielen 1.62 g (20%) **8a**. Schmp. 156°.

$C_{19}H_{20}O_2S_4$  (408.6) Ber. C 55.85 H 4.93 S 31.39 Gef. C 55.78 H 5.02 S 31.70

Das blaue Filtrat, **3a** und nicht umgesetztes **1a** enthaltend, wurde so lange mit *Diphenyl-diazomethan (9a)* versetzt, bis die Thioketonfarbe verschwunden war. In der Tiefkühltruhe fielen 2.9 g (50%) *Tetraphenyl-äthylensulfid (10a)*. Schmp. 177–179° (Lit.<sup>12)</sup>: 178–179°).

*Xanthion (3i) neben 9.9-Dixanthogenyl-xanthen (8b)*: 5.02 g (0.02 Mol) **1i** und 3.2 g (0.02 Mol) **2a** wurden in 100 ccm abs. Benzol bei Feuchtigkeitsausschluß eine Stde. unter Rückfluß

<sup>11)</sup> *F. Lengfeld* und *J. Stieglitz*, Amer. chem. J. **17**, 98 (1895).

<sup>12)</sup> *A. Schönberg* und *M. Z. Barakat*, J. chem. Soc. [London] **1939**, 1074.



erhitzt und dann das Reaktionsgemisch nach Filtration i. Vak. zur Trockne gebracht. Aus dem Rückstand, bestehend aus **1i**, **3i** und **8b**, konnte **8b** durch mehrfaches Digerieren mit Äther (verlustreich) in geringer Menge (0.5 g) gewonnen und aus Äthanol umgelöst werden. Schmp. 146–147°.

$C_{19}H_{18}O_3S_4$  (422.6) Ber. C 54.00 H 4.29 S 30.35 Gef. C 54.13 H 4.42 S 30.21

## Thioketone

### A. Darstellung bei Raumtemperatur

*Bis*-[4-methoxy-phenyl]-dichlormethan (**1c**): 4.84 g (0.02 Mol) 4,4'-Dimethoxy-benzophenon wurden portionsweise in 25 ccm Oxalylchlorid eingetragen, wobei jede Zugabe eine starke Reaktion unter Gasentwicklung hervorrief. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Benzin (90–100°) umgelöst. Es fielen (Tiefkühltruhe) 5.5 g **1c** (93%). Schmp. 102–103° (Lit.<sup>13</sup>): 101–102°.

4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (**3c**): 5.94 g (0.02 Mol) **1c** wurden bei Feuchtigkeitsausschluß in 75 ccm absol. Benzol gelöst, mit 3.2 g (0.02 Mol) fein gepulvertem **2a** versetzt und unter Reinstickstoff 24 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Vom nahezu quantitativ gebildeten Kaliumchlorid, 1.48 g, wurde die tiefblaue Lösung durch Filtration getrennt und i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde unter Reinstickstoff aus Äthanol umgelöst. Ausb. 4.9 g (95%). Schmp. 116° (Lit.<sup>14</sup>): 115°.

$C_{15}H_{14}O_2S$  (258.3) Ber. C 69.74 H 5.46 S 12.41 Gef. C 69.78 H 5.38 S 12.18

### B. Darstellung in siedendem Benzin (100–140°)

Xanthion (**3i**): 58.8 g (0.3 Mol) Xanthon wurden während 4 Stdn. mit 100 ccm Oxalylchlorid unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von warmem absol. Benzin (90–100°) wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand in heißem, absol. Benzin (90–100°) gelöst und die Lösung nochmals i. Vak. eingedampft. Die so von Oxalylchloridresten befreiten 75.3 g (0.3 Mol) **1i** wurden bei Feuchtigkeitsausschluß und unter Reinstickstoff in 800 ccm absol. Benzin (100–140°) gelöst und bei ca. 90–100° Innentemp. während 20–25 Min. portionsweise mit 48 g (0.3 Mol) fein gepulvertem **2a** versetzt. Schon nach den ersten Zugaben färbte sich das Reaktionsgemisch blaugrün (Lösungsfarbe von **3i** in Benzin). Jede Zugabe wurde von einer stürmischen Gasentwicklung — Entweichen von Kohlenoxysulfid und Äthylchlorid — begleitet. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, danach mit 100 ccm heißem, absol. Benzol vermischt und das fast quantitativ entstandene Kaliumchlorid, 22.2 g, abfiltriert. Dieses wurde dreimal mit je 75 ccm heißem, absol. Benzol ausgewaschen. In den vereinigten Filtraten wurde schon ausgefallenes **3i** durch Erwärmen gelöst. Im Eisschrank kristallisierten 56 g (88%) schmelzpunkts- und analysenreines **3i** aus. Einengen der Mutterlauge erbrachte weitere 6.1 g (9.6%) weniger reines **3i**, die nochmals aus Benzin (100–140°) umgelöst wurden. Schmp. 156° (Lit.<sup>14</sup>): 156°. Misch-Schmp. ohne Depression.

$C_{13}H_8OS$  (212.3) Ber. C 73.56 H 3.80 S 15.10 Gef. C 73.78 H 3.95 S 14.94

4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (**3c**): 29.7 g (0.1 Mol) **1c** wurden mit 16 g (0.1 Mol) **2a** wie im Xanthion-Beispiel behandelt. Die vom Kaliumchlorid befreite, tiefblaue Lösung wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand unter Reinstickstoff aus Äthanol umgelöst. In der Tiefkühltruhe fiel über Nacht **3c** in tiefblauen Kristallen aus. Ausb. 24.7 g (96%). Schmp. und Misch-Schmp. 116°.

<sup>13</sup> H. Staudinger, K. Clar und E. Czako, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1645 (1911).

<sup>14</sup> A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1375 (1928).

*Thioxanthion* (**3j**): 10.6 g (0.05 Mol) *Thioxanthion* wurden mit 30 ccm *Oxalylchlorid* wie im Xanthion-Beispiel behandelt und die entstandenen 13.35 g (0.05 Mol) **1j** in 200 ccm absol. Benzin (100–140°) mit 8.0 g (0.05 Mol) **2a**, wie zuvor beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Es fielen 9.2 g (81%) **3j** analysen- und schmelzpunktsrein in schwarzen, etwas grünstichigen Nadeln aus. Einengen der Mutterlauge lieferte weitere 1.4 g (12%) **3j**. Schmp. 172° (Lit.<sup>14</sup>): 168°).

$C_{13}H_8S_2$  (228.3) Ber. C 68.38 H 3.53 S 28.09 Gef. C 68.44 H 3.70 S 27.95

*2-Chlor-thioxanthion* (**3m**): 15.08 g (0.05 Mol) **1m**<sup>1)</sup> wurden in 400 ccm absol. Benzin (100–140°) mit 8.0 g (0.05 Mol) **2a** wie im Xanthion-Beispiel behandelt. Nach 2 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß wurde das *Kaliumchlorid* abfiltriert und das grünbraune Filtrat i. Vak. so weit eingengt, bis die Kristallisation begann. In der Tiefkühltruhe fiel **3m** in messingfarbenen Kristallen. Ausb. 12 g (91%). Schmp. und Misch-Schmp. 173° (Lit.<sup>1)</sup>: 173°).

*1.4-Bis-thiobenzoyl-benzol* (**3e**): 11.88 g (0.03 Mol) **1e**<sup>15)</sup> wurden mit 6.9 g (0.06 Mol) **2a** in 200 ccm absol. Benzin (100–140°) unter Reinstickstoff bei Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erhitzt. Nach 3 Stdn. wurde das *Kaliumchlorid* abfiltriert und das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. In der Tiefkühltruhe fielen 8.5 g (89%) **3e** in tiefblaugrünen Kristallen. **3e** ist ebenso wie **3a** äußerst sauerstoffempfindlich. Schmp. 140–142°.

$C_{20}H_{14}S_2$  (318.4) Ber. C 75.43 H 4.43 S 20.14 Gef. C 75.39 H 4.53 S 19.94

*1.2-Bis-thiobenzoyl-benzol* (**3t**) und *Übergang in 2.5-Diphenyl-3.4-benzo-thiophen* (**12**): 2.86 g *1.2-Dibenzoyl-benzol* (0.01 Mol) wurden mit 6 g (Überschuß) *Phosphorpentachlorid* erwärmt, bis das Gemisch infolge Bildung von Phosphoroxychlorid flüssig wurde. Nach 1 Stde. Erhitzen unter Rückfluß wurde das Gemisch mit absol. Benzin (90–100°) vermischt und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 125 ccm heißem, absol. Benzin (100–140°) gelöst, mit 3.2 g (0.02 Mol) **2a** versetzt und unter Reinstickstoff bei Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich alsbald tiefblau und wies nach einiger Zeit eine starke, blaugüne Fluoreszenz auf. Nach dem Abkühlen kristallisierte ein Gemisch von blauschwarzen und gelben Nadeln. Der Versuch, dieses Gemisch durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid zu trennen, scheiterte. Wohl zog das Dithioketon auf der Säule mit tiefblauer Farbe auf. Beim Eluieren mit Benzin (40–60°) wanderte die blaue Zone zwar weiter, wobei die Färbung allmählich in Gelb überging. Das 1. Eluat, Benzin (40–60°), lieferte, zur Trockne gebracht, 0.27 g elementaren Schwefel. Das 2. Eluat, Benzin (40–60°)/Benzol = 7:3, wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand, **12**, aus Äthanol umgelöst. Ausb. 2.2 g (77%). Schmp. 118–120° (Lit.<sup>16</sup>): 119–120°. Misch-Schmp. ohne Depression.

*4-Methoxy-thiobenzophenon* (**3b**): 8.48 g (0.04 Mol) *4-Methoxy-benzophenon* wurden mit 35 ccm *Oxalylchlorid* 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Vermischen mit warmem Benzin (90–100°) wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 150 ccm absol. Benzin (100–140°) gelöst und unter Reinstickstoff bei Feuchtigkeitsausschluß während 20 Min. bei 90–100° Innentemp. portionsweise mit 6.4 g (0.04 Mol) **2a** versetzt. Nach 1.5 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß wurde das *Kaliumchlorid* abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. **3b** hinterblieb als tiefblaues Öl, das auch bei 0°, worauf auch die Lit.<sup>17)</sup> hinweist, nicht kristallisierte. Die Rohausb. war nahezu quantitativ. Die Thiocarbonylgruppe wurde durch Umsetzung mit einer Diazoverbindung nachgewiesen, s. S. 712.

<sup>15)</sup> J. Wehnen, Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 311 (1876).

<sup>16)</sup> M. P. Cava, M. J. Mitchel und A. A. Deana, J. org. Chemistry 25, 1481 (1960).

<sup>17)</sup> G. Sartori und C. Furlani, Ann. Chimica 44, 95 (1954).

*10.11-Dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-thion-(5)* (**3g**): 4.16 g (0.02 Mol) *10.11-Dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-on-(5)* wurden in 50 ccm Phosphoroxchlorid mit 4.16 g (0.02 Mol) *Phosphorpentachlorid* 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Vermischen mit absol. Benzin (90–100°) wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 150 ccm heißem, absol. Benzin (100–140°) gelöst und mit 3.2 g (0.02 Mol) **2a** unter Reinstickstoff bei Feuchtigkeitsausschluß 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren vom *Kaliumchlorid* wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. **3g** hinterblieb in fast quantitativer Ausb. als tiefblaugrünes Öl, das auch bei 0° nicht kristallisierte. Zur Umsetzung mit einer Diazoverbindung s. S. 712.

*5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-thion-(5)* (**3h**): 13.05 g (0.05 Mol) **1h**<sup>18)</sup> (die gleiche Menge konnte auch aus 10.3 g (0.05 Mol) Keton durch 30stdg. Erhitzen mit 50 ccm Oxalylchlorid gewonnen werden) wurden in 250 ccm absol. Benzin (100–140°) mit 8.0 g (0.05 Mol) **2a** unter Reinstickstoff bei Feuchtigkeitsausschluß 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Vom nahezu quantitativ entstandenen *Kaliumchlorid* wurde abfiltriert und die tiefblaugüne Lösung i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde unter Reinstickstoff aus Benzin (90–100°) umgelöst. In der Tiefkühltruhe fielen 9.45 g (85%) **3h** in tiefolivgrünen Nadeln. Schmp. 112–114° (Lit.<sup>19)</sup>: 98–98.5°).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>S (222.3) Ber. C 81.04 H 4.53 S 14.42 Gef. C 81.17 H 4.47 S 14.35

Die zuvor unter B. beschriebenen Ansätze wurden auch in absol. Benzol, Toluol oder Xylol durchgeführt. Diese Lösungsmittel bieten gegenüber Benzin (100–140°) keine Vorteile, da das entstandene Kaliumchlorid sich schlechter abfiltrieren läßt und die Lösungen bis zur beginnenden Kristallisation von **3** weit mehr eingengt werden müssen.

*N,N-Diphenyl-thiobenzamid* (**3s**): 10.93 g (0.04 Mol) *N,N-Diphenyl-benzamid* wurden mit 8.52 g *Phosphorpentachlorid* (0.04 Mol) auf ca. 130° (Badtemp.) erhitzt. Nach 1 Stde. wurde mit heißem Benzin (90–100°) versetzt und i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in 400 ccm absol. Benzol heiß gelöst und bei Feuchtigkeitsausschluß während 20 Min. portionsweise mit 6.4 g **2a** versetzt, wobei sich die Lösung rot färbte. Sie wurde noch 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, vom ausgeschiedenen *Kaliumchlorid* getrennt und i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Die Restmenge wurde mit ca. 170 ccm heißem Äthanol vermischt. Im Eisschrank fielen 10.8 g (94%) gelbe Kristalle von **3s**. Schmp. 155° (Lit.<sup>20</sup>): 155°).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NS (289.4) Ber. C 78.87 H 5.23 N 4.84 S 11.06  
Gef. C 78.76 H 5.33 N 4.84 S 11.03

#### C. Darstellung in DMF oder Dimethylglykol (Wärme)

*2.3;6.7-Bis-methylendioxy-thioxanthion* (**3o**): 7.1 g (0.02 Mol) **1o**<sup>1)</sup> wurden in 250 ccm absol. DMF bei ca. 110° gelöst, mit 3.2 g (0.02 Mol) **2a** versetzt, 15 Min. unter Rückfluß erhitzt und vom *Kaliumchlorid* durch Filtration getrennt. **3o** fiel in weinroten Kristallen. Ausb. 6.2 g (93%). Schmp. und Misch-Schmp. 343–345° (Lit.<sup>1)</sup>: 343–345°).

*3.6-Dimethoxy-xanthion* (**3n**): 3.46 g (0.01 Mol) **1n** (Darstellung siehe l.c.<sup>1)</sup> wurden in 100 ccm absol. DMF zum größten Teil gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß bei ca. 110° Innentemp. während 10 Min. portionsweise mit 1.6 g (0.01 Mol) **2a** versetzt. Das Gemisch wurde 20 Min. auf ca. 150° gebracht und nach dem Abkühlen mit viel Wasser vermischt. **3n** wurde getrocknet und aus Benzol oder Benzin (100–140°) umgelöst, woraus 2.5 g (90%) der tieforangefarbenen Kristalle fielen. Schmp. und Misch-Schmp. 212° (Lit.<sup>1)</sup>: 212°).

*4-Thio-flavon* (**3k**): 5.54 g (0.02 Mol) **1k** (Darstellung siehe l.c.<sup>1)</sup> wurden mit 150 ccm ca. 80° heißem, absol. Dimethylglykol vermischt, dazu bei Feuchtigkeitsausschluß unter

<sup>18)</sup> J. J. Looker, J. org. Chemistry **31**, 3601 (1966).

<sup>19)</sup> R. Mayer, Chem. Ber. **90**, 2362 (1957).

<sup>20)</sup> W. F. Russel, J. chem. Soc. [London] **1910**, 956.

Rühren während 30 Min. 3.2 g (0.02 Mol) **2a** in 100 ccm absol. Dimethylglykol getropft, das Gemisch noch 30 Min. unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen mit viel Wasser versetzt. Das getrocknete **3k** lieferte aus Äthanol oder Benzin (60–70°) tiefrote Nadeln, Ausb. 4.3 g (90%), Schmp. und Misch-Schmp. 87° (Lit.<sup>21</sup>): 87°).

1.4-Dithio-flavon (**3l**): 6.51 g (0.02 Mol) **1l** (Darstellung siehe l.c.<sup>1)</sup>) wurden in 200 ccm absol. Dimethylglykol mit 3.2 g (0.02 Mol) **2a** wie zuvor behandelt. Ausb. 6.00 g (86%). Schmp. und Misch-Schmp. 112–113° (Lit.<sup>22</sup>): 112–113°).

β-Thio-isatin (**3r**): 2.02 g (0.01 Mol) **1r**<sup>23</sup>) wurden in 50 ccm absol. DMF gelöst und in der Wärme – ca. 80° – mit 1.6 g **2a** versetzt. Alsbald fiel **3r** in rotbraunen Kristallen aus. Nach 15 Min. Erwärmen auf 120° wurde das Gemisch nach dem Abkühlen mit Wasser vermischt. **3r** wurde aus DMF umgelöst. Schmp.: ab 300° Zersetzung (Lit.<sup>24</sup>): gleiche Beobachtung). Ausb. 1.55 g (95%).

$C_8H_5NOS$  (163.2) Ber. C 58.87 H 3.10 N 8.58 S 19.65  
Gef. C 58.57 H 2.98 N 8.65 S 19.35

#### D. Darstellung in Wasser

4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (**3d**): 6.46 g (0.02 Mol) **1d**<sup>25</sup>) wurden in 200 ccm kaltem Wasser gelöst und unter Rühren mit 3.2 g (0.02 Mol) **2a** versetzt. Nach 20 Min. wurde **3d** abfiltriert und getrocknet. Ausb. fast quantitativ. Schmp. 202° (Lit.<sup>26</sup>): 202°).

N-Methyl-thioacridon (**3p**): 5.38 g (0.02 Mol) **1p**<sup>27</sup>) wurden mit 3.2 g (0.02 Mol) **2a** wie zuvor behandelt. Aus Xylol kam **3p** in roten Kristallen. Ausb. 4.1 g (90%). Schmp. und Misch-Schmp. 267° (Lit.<sup>28</sup>): 263°).

N-Phenyl-thioacridon (**3q**): 6.52 g (0.02 Mol) **1q**<sup>27</sup>) wurden mit 3.2 g (0.02 Mol) **2a** wie zuvor behandelt. Aus Essigester fiel **3q** in roten Kristallen. Ausb. 5.28 g (92%). Schmp. und Misch-Schmp. 229° (Lit.<sup>28</sup>): 228°).

#### Nachweis des Kohlenoxysulfids (**4**) bei der Darstellung von **3** gemäß (2)

a) 5.94 g **1c** wurden in 100 ccm absol. Benzin (100–140°) heiß gelöst und bei ca. 85° Innentemp. mit 3.2 g **2a** in einer Portion versetzt. Mit Hilfe von Stickstoff als Trägergas wurde das entstandene **4** in konz., alkohol. Kalilauge geleitet. Schon nach kurzer Zeit fiel *Bendersches Salz* aus.

b) Versuchsführung wie zuvor. **4** wurde in konz. alkohol. Ammoniaklösung geleitet. Während die Lösung i. Vak. eingengt wurde, fiel *Harnstoff* aus. Mischprobe.

#### Umsetzungen von **3** mit Diazomethanen **9**

Dispiro[fluoren-9,2'-thiiran-3',5''-(10'',11''-dihydro-5''H-dibenzo[a,d]cyclohepten)] (**10b**): 2.24 g (0.01 Mol) **3g** in 50 ccm Benzol wurden unter Stickstoff mit 1.92 g (0.01 Mol) **9b** versetzt, worauf alsbald Stickstoffentwicklung eintrat. Am andern Morgen wurde das Benzol i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig warmem Chloroform gelöst und mit heißem Äthanol vermischt. **10b** fiel in feinen Kristallen. Ausb. 3.50 g (90%). Schmp. 285–288°.

$C_{28}H_{20}S$  (388.5) Ber. C 86.55 H 5.19 S 8.25 Gef. C 86.33 H 5.15 S 8.18

<sup>21</sup>) W. Baker, J. B. Harborne und W. D. Ollis, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1303.

<sup>22</sup>) F. Arndt, P. Nachtwey und J. Pusch, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1644 (1925).

<sup>23</sup>) A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1524 (1921).

<sup>24</sup>) Ges. für chem. Industrie, Basel, Dtsch. Reichs-Pat. 210343 (1908), C. **1909** II, 81.

<sup>25</sup>) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3981 (1909).

<sup>26</sup>) R. Möhlau, M. Heinze und R. Zimmermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 375 (1902).

<sup>27</sup>) K. Gleu, S. Nitzsche und A. Schubert, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1093 (1939).

<sup>28</sup>) K. Gleu und R. Schaarschmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1246 (1939).

3'-Phenyl-3'-[4-methoxy-phenyl]-spiro[fluoren-9,2'-thiiran] (**10c**): 4.56 g (0.02 Mol) **3b** in 100 ccm Benzol wurden unter Stickstoff mit 3.84 g (0.02 Mol) **9b** versetzt. Nach kurzer Zeit trat lebhaft Stickstoffentwicklung ein. Tags darauf wurde das Benzol i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig warmem Benzol gelöst und mit heißem Benzin (90–100°) versetzt. Es fielen 7.40 g (94%) **10c**. Schmp. 198° (Zers.).

C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>OS (392.5) Ber. C 82.62 H 5.14 S 8.17 Gef. C 82.55 H 5.06 S 8.02

9-[4-Methoxy- $\alpha$ -phenyl-benzyliden]-fluoren (**11c**): 3.93 g (0.01 Mol) **10c** wurden in 200 ccm Benzin (100–140°) mit 5 g Kupferpulver 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig warmem Benzol gelöst und mit heißem Benzin (90–100°) vermischt. **11c** fiel in gelben Kristallen. Ausb. 3.42 g (95%). Schmp. 204–206°.

C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O (360.4) Ber. C 89.97 H 5.59 Gef. C 89.97 H 5.50

Dispiro[fluoren-9,2'-thiiran-3',5''-(5H-dibenzo[a,d]cyclohepten)] (**10d**): 2.22 g (0.01 Mol) **3h** in 75 ccm Benzol wurden unter Stickstoff mit 1.92 g (0.01 Mol) **9b** versetzt, worauf nach kurzer Zeit lebhaft Stickstoffentwicklung einsetzte. Am andern Morgen wurde das Benzol i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig warmem Chloroform gelöst und mit heißem Isopropylalkohol vermischt. Im Eisschrank fielen 3.36 g (95%) **10d**. Schmp. 286–300° (Zers. ab ca. 225° Gelbfärbung).

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>S (386.5) Ber. C 87.01 H 4.69 S 8.29 Gef. C 87.09 H 4.81 S 8.11

5-Fluorenyliden-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (**11d**): 3.87 g (0.01 Mol) **10d** wurden in 300 ccm Benzin (100–140°) mit 5 g Kupferpulver 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig heißem Chloroform gelöst und mit heißem Isopropylalkohol vermischt. Im Eisschrank fielen 3.26 g (92%) **11d**. Schmp. 309–311° (Lit.<sup>29)</sup>; 303°).

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub> (354.4) Ber. C 94.88 H 5.12 Gef. C 94.61 H 5.17

Dispiro[xanthen-9,2'-thiiran-3',5''-(5H-dibenzo[a,d]cyclohepten)] (**10e**): 2.22 g (0.01 Mol) **3h** in 75 ccm Benzol wurden unter Stickstoff mit 2.08 g (0.01 Mol) **9c**<sup>30)</sup> versetzt. Die lebhaft Stickstoffentwicklung war nach ca. 30 Min. beendet. Die anfänglich tiefblaugrüne Lösungs-farbe war während der Reaktion in Gelb übergegangen. Das Benzol wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig heißem Benzol gelöst und mit heißem Benzin (90–100°) vermischt. Im Eisschrank fielen 3.66 g (91%) **10e**. Schmp. 207–210° (Zers.).

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>OS (402.5) Ber. C 83.55 H 4.51 S 7.96 Gef. C 83.33 H 4.67 S 7.78

5-Xanthylden-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (**11e**): 4.03 g (0.01 Mol) **10e** wurden mit 5 g Kupferpulver in 300 ccm Benzin (100–140°) 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von etwas Tierkohle wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat i. Vak. so weit eingengt, bis Kristallisation einsetzte. Im Eisschrank fielen 3.37 g (90%) **11e**. Schmp. 243–245°.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O (370.4) Ber. C 90.78 H 4.90 Gef. C 90.50 H 4.98

<sup>29)</sup> B. Pullman, A. Pullman, E. D. Bergmann, H. Berthod, E. Fischer, Y. Hirshberg, D. Lavie und M. Mayot, Bull. Soc. chim. France **19**, 73 (1952).

<sup>30)</sup> A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. **95**, 2812 (1962); A. Schönberg, B. König und E. Frese, ebenda **98**, 3306 (1965).

## Thioharnstoffmethode

### A. Darstellung von **3** bei Raumtemperatur

#### 1. Mit Thioharnstoff (**2b**)

*4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (3c)*: Die Lösung von 2.97 g (0.01 Mol) **1c** (Darstellung s. S. 709) in 75 ccm absol. Äther wurde mit 0.76 g (0.01 Mol) **2b** vermischt und das Gemisch 36 Stdn. bei Raumtemp. unter Reinstickstoff und Feuchtigkeitsausschluß stengelassen. Das tiefblaue Gemisch wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mehrmals mit heißem Benzin (90–100°) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Im Eisschrank fielen 2.03 g (82%) **3c**. Mischprobe.

*Xanthion (3i)*: Die Lösung von 2.51 g (0.01 Mol) **1i** (Darstellung s. S. 709) in 50 ccm absol. Benzol wurde mit 0.76 g (0.01 Mol) **2b** versetzt und 24 Stdn. unter Reinstickstoff und Feuchtigkeitsausschluß stengelassen. Die filtrierte Lösung wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Benzin (100–140°) umgelöst. Ausb. 1.7 g (80%) **3i**. Mischprobe.

#### 2. Mit Diphenylthioharnstoff (**2c**)

*4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (3c)*: 2.97 g (0.01 Mol) **1c** und 2.28 g (0.01 Mol) **2c** wurden in 100 ccm absol. Benzin (90–100°) wie zuvor unter A. 1. behandelt. Die filtrierte, tiefblaue Lösung wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand unter Reinstickstoff aus Äthanol umgelöst. Ausb. 2.07 g (84%) Mischprobe.

*Xanthion (3i)*: 2.51 g (0.01 Mol) **1i** und 2.28 g (0.01 Mol) **2c** wurden in 75 ccm absol. Benzol wie zuvor behandelt. Die filtrierte, tiefblaugrüne Lösung wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Benzin (100–140°) umgelöst. Ausb. 1.78 g (84%) Mischprobe.

### B. Darstellung in der Wärme

*Thiobenzophenon (3a)*: 13.85 g (0.05 Mol) **1a** in 200 ccm absol. Benzin (150–190°) wurden mit 11.40 g (0.05 Mol) **2c** versetzt und das Reaktionsgemisch bei Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erhitzt. Dabei wurde durch das Gemisch ein Reinstickstoffstrom geleitet, als Schutzmaßnahme gegen Sauerstoffeinwirkung, und um entstandenen Chlorwasserstoff rascher zu entfernen. Nach ca. 4 Stdn. war die Chlorwasserstoffentwicklung beendet. Die abgekühlte, tiefblaue Lösung wurde vom abgesetzten, sirupösen Öl, Diphenylcarbodiimid, unter Reinstickstoff dekantiert und so lange mit *Diphenyl-diazomethan (9a)* versetzt, bis die Lösungsfarbe von **3a** verschwunden und die Rotfärbung von etwas überschüss. **9a** dominierte. In der Tiefkühltruhe fielen 14.50 g *Tetraphenyl-äthylensulfid (10a)* (80%) Mischprobe.

#### *4,4'-Dimethoxythiobenzophenon (3c)*

a) 5.94 g (0.02 Mol) **1c** in 100 ccm absol. Toluol wurden mit 1.52 g (0.02 Mol) **2b** versetzt und das Gemisch unter Reinstickstoff und Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wurde i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand mehrfach mit heißem Benzin ausgezogen und die vereinigten Benzinmengen bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Ausb. 4.65 g (90%) Mischprobe.

b) 5.94 g (0.02 Mol) **1c** und 4.56 g (0.02 Mol) **2c** wurden in 200 ccm absol. Benzin (90 bis 100°) 2 Stdn. unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Ausb. 4.70 g (91%) Mischprobe.

*Xanthion (3i)*: Die Ansätze wurden durchgeführt wie zuvor für **3c** unter a) und b) beschrieben. Ausb. 80–85% Mischproben.

*Nachweis von Diphenylcarbodiimid-dihydrochlorid (13c)*: Der unter A. 2. (s. oben) im 4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon-Beispiel beschriebene Filtrationsrückstand wurde in heißem,

absol. Chloroform gelöst und die Lösung mit etwas heißem, absol. Benzin (60–70°) vermischt. Es fielen 2.3 g (80%) **13c** in farblosen Nadeln. Schmp. 131–132° (Zers.) (Lit.<sup>11)</sup>: ca. 130°).

*Überführung von 13c in Diphenylharnstoff*<sup>11)</sup>: 2.67 g **13c** wurden durch Erhitzen in 200 ccm 50proz. Äthanol zu *Diphenylharnstoff* hydrolysiert. Aus Äthanol umgelöst, fielen 1.45 g (80%). Schmp. 240° (Lit.<sup>31)</sup>: 239.5°).

*Nachweis von Diphenylcarbodiimid*: Der unter B. (s. S. 714) im Thiobenzophenon-Beispiel beschriebene sirupöse Rückstand wurde in Benzol gelöst und die Lösung mehrere Tage stehen gelassen. Es fielen Kristalle des *trimeren Diphenylcarbodiimids*. Schmp. 158–160° (Lit.<sup>32)</sup>: 160–161°).

<sup>31)</sup> C. Graebe und S. Rostoyeff, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2750 (1902).

<sup>32)</sup> W. v. Miller und J. Plöchl, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 1004 (1895).