

Alexander Schönberg und Emil Frese

Organische Schwefelverbindungen, LV^{1a)}

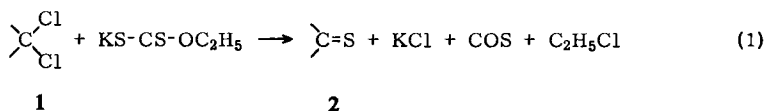
Über Reaktionen gem. Dixanthogenylmethane und deren Bildung aus gem. Dichloriden mit Kaliumxanthogenat *)

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

Bei der Zugabe von einem Mol der gem. Dichloride^{1b)} **1** zu zwei Mol gelöstem oder zum Teil gelöstem Kaliumxanthogenat entstehen bei Einhaltung gewisser Temperaturbedingungen ausschließlich nach (2) die gem. Dixanthogenylmethane **3**. Deren Behandlung mit Alkali oder organischen Basen führt zur Bildung der Thioketone **2**, die als solche isoliert oder mittels disubstituierter Diazomethanen als Episulfide abgefangen werden können. Auch die reduktive Behandlung — Natriumborarat — sowie die thermische Zersetzung von **3** verlaufen unter Thioketonbildung. Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

Die gem. Dixanthogenylmethane **3** scheinen bisher sehr wenig untersucht worden zu sein. Bekannt ist der Grundkörper, das Dixanthogenylmethan (**3a**), das jedoch nicht nach (2) dargestellt worden ist²⁾.

Bei der Beschreibung unserer neuen Thioketonsynthese^{1a)}, wobei nach (1) aus einem Mol gem. Dichlorid **1** und einem Mol Kaliumxanthogenat das Thioketon **2** gebildet wird, ist schon darauf hingewiesen worden, daß die Ausschließlichkeit der Thioketonbildung von der Art der Kaliumxanthogenatzugabe und von der Reaktions-

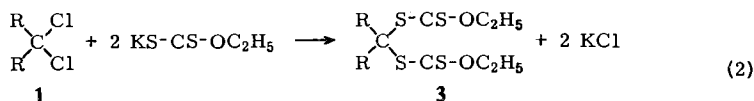


temperatur abhängig ist. So überrascht nicht, daß aus einem Mol gem. Dichlorid **1**, z. B. Diphenyl-dichlormethan (**1b**), und zwei Mol Kaliumxanthogenat in äthanolischer Lösung unter Erwärmung der Reaktionslösung und Kaliumchloridabscheidung, ein Gemisch von Thiobenzophenon (**2b**) — erkennbar an der tiefblauen Lösungsfarbe — und gem. Diphenyl-dixanthogenyl-methan (**3b**) entsteht. Unter diesen Versuchsbedingungen reagiert das gem. Dichlorid **1b** sowohl nach Schema (1) als auch nach Schema (2).

*) Vorläuf. Mitteil.: A. Schönberg und E. Frese, *Angew. Chem.* **76**, 98 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 313 (1964); dort haben wir die Bezeichnung Xanthogenyl für den Rest $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CS}-\text{S}-$ eingeführt.

1) 1a) LIV. Mitteil.: A. Schönberg und E. Frese, *Chem. Ber.* **101**, 701 (1968), vorstehend.
1b) Nomenklaturhinweis über gem. Dichloride siehe A. Schönberg und E. Frese, *Chem. Ber.* **101**, 694 (1968).

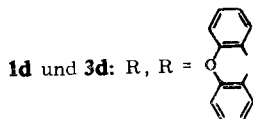
2) F. Kröhnke, *Chem. Ber.* **83**, 50 (1950).



1a und **3a**: R = H

1b und **3b**: R = C₆H₅

1c und **3c**: R = *p*-CH₃O-C₆H₄



Erwies sich bei der Thioketonsynthese die portionsweise Zugabe des Kaliumxanthogenats zur vorgelegten gem. Dichloridlösung als sehr vorteilhaft, so erfordert die Reindarstellung der Diaryl- oder heterocyclisch substituierten gem. Dixanthogenylmethane **3** die Vorlage des gelösten oder zum Teil gelösten Kaliumxanthogenats, zu der die gem. Dichloridlösung langsam zugetropft wird. Die dabei einzuhaltende Innentemperatur der vorgelegten Lösung ist weitestgehend abhängig von der Reaktivität des jeweiligen gem. Dichlorids **1**. So kann z. B. die äthanolische Lösung von Diphenyl-dichlormethan (**1b**) zu einer 60–70° warmen äthanolischen Kaliumxanthogenatlösung zugetropft werden, ohne daß dabei eine Blaufärbung, die unerwünschte Thioketonbildung anzeigend, auftritt. Beim Zutropfen einer Lösung von 9.9-Dichlorxanthen (**1d**) in absol. Dimethylglykol dürfen 20° Innentemperatur nicht überschritten werden, da sonst das in Nebenreaktion nach (1) gebildete Xanthion (**2d**) nicht zu vermeiden ist.

Diese Bedingungen, Zugabe der gelösten gem. Dichloride **1** zur Xanthogenatlösung und einer der Reaktivität des jeweils verwendeten **1** angepaßten Reaktionstemperatur, gewährleisten Ausbeuten an gem. Dixanthogenylmethanen **3** von durchweg über 90%.

Erwähnt sei noch, daß das zuvor aufgeführte, nach anderer Methode dargestellte Dixanthogenylmethan (**3a**)²⁾ auch nach diesem Verfahren aus Dichlor-, Dibrom- und Dijodmethan sowohl bei Raumtemperatur als auch in siedendem Äthanol leicht und in guten Ausbeuten hergestellt werden kann, ohne daß die vorher diskutierten, für die Darstellung der Diaryl- oder heterocyclisch substituierten gem. Dixanthogenylmethane **3** notwendigen Bedingungen eingehalten werden müssen.

Thioketone aus gem. Dixanthogenylmethanen 3

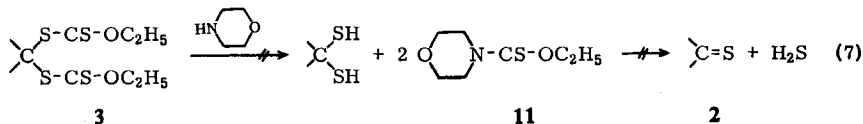
1. Einwirkung äthanol. Kalilauge auf 3

Die Behandlung von Xanthogensäureestern mit Alkali führt zu Mercaptanen bzw. Thiophenolen. Einen anderen Verlauf nimmt diese Reaktion, wie *Frasseti*³⁾ gezeigt hat, bei 1.2-Dixanthogenylverbindungen, z. B. 1.2-Dixanthogenyl-äthan (**4**), wenn sie mit einem Mol Kalilauge durchgeführt wird. Hierbei entstehen nach (3) Äthylenglykoltrithiocarbonat (**7**), Bendersches Salz (**6**) und Äthanol.

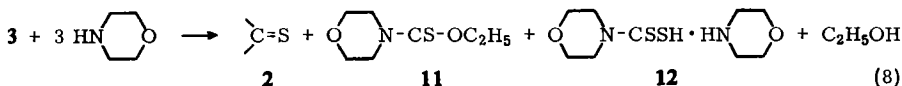
Werden die gem. Dixanthogenylmethane **3**, die als Diaryl- oder heterocyclisch substituierte Methylenanaloge von **4** aufgefaßt werden können, mit einem Mol äthanol.

³⁾ *P. Frasseti*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 488 (1905).

Wir haben auf die Dixanthogenylmethane **3** als organische Base Morpholin einwirken lassen und eine Reaktion nach (7) unter Bildung gem. Dithiole nicht beobachten können. Es wäre an sich denkbar, daß diese zwar intermediär entstehen, aber unter Schwefelwasserstoff-Eliminierung — analog der Wassereliminierung aus gem. Diolen — in die entsprechenden Thioketone **2** übergehen, da ein ähnlicher Vorgang, zum Teil in der Wärme, von R. Mayer⁶⁾, beschrieben worden ist.



Beim Eintragen von festem **3** in Morpholin bei Raumtemperatur tritt alsbald die Lösungsfarbe des jeweilig entstehenden Thioketons **2** auf, ohne daß eine Schwefelwasserstoffbildung nachweisbar ist, womit ein Reaktionsverlauf nach (7) ausgeschlossen werden kann. Wird die Reaktion in einem Äthanol/Morpholin- und Benzol/Morpholin-Gemisch durchgeführt, so lassen sich als weitere Produkte **11** und **12** isolieren, wonach auf einen Reaktionsablauf gemäß (8) zu schließen ist.



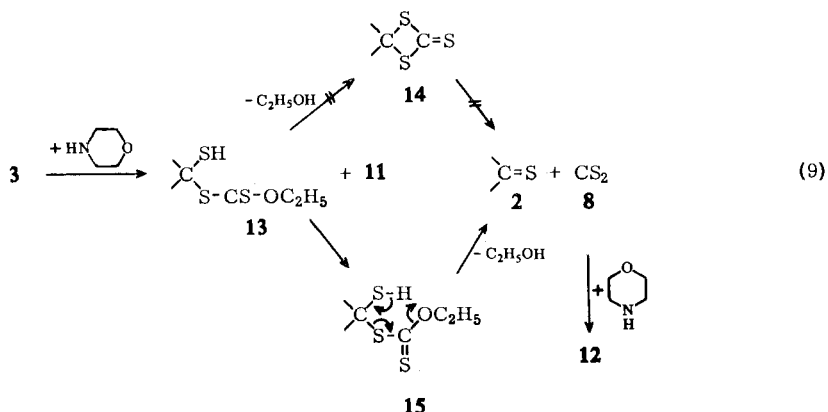
(8) zeigt weitgehende Übereinstimmung mit (4), wenn man das Amid **11** als eine dem Benderschen Salz (6) analoge Verbindung betrachtet und bedenkt, daß der Schwefelkohlenstoff (8) mit Morpholin zu **12** weiterreagiert⁷⁾. Also erfordert die Thioketonbildung aus **3** mit Hilfe einer organischen Base ebenfalls nur ein Mol wie die mit Alkali nach (4). Obwohl ein sehr großer Überschuß der organischen Base vorliegt, ist es bemerkenswert, daß die Reaktion nach (8) und nicht nach (7) verläuft.

Reaktionsmechanismus: Der erste Reaktionsschritt bei der Behandlung von **3** mit Alkali oder organischer Base führt nach unserer Auffassung zur Verbindung **13**, die in gewisser Analogie zur Zwischenstufe **5** aus (3) steht. Der weitere Reaktionsverlauf, nämlich die Bildung des jeweiligen Thioketons **2**, Schwefelkohlenstoff (8) und Äthanol aus der Zwischenstufe **13** muß wohl sehr rasch erfolgen, da ja trotz eines großen Überschusses an organischer Base — Morpholin — eine Reaktion zum gem. Dithiol gemäß (7) nicht eintritt.

Wir halten es nicht für sehr wahrscheinlich, daß **13** — analog z. B. **5** in (3) — unter Äthanol-Eliminierung in den gespannten Vierring des cyclischen Trithiocarbonats **14** übergeht, das dann in **2** und **8** fragmentiert. Nach unserer Auffassung läßt sich der weitere Reaktionsverlauf mit Hilfe einer cyclischen Elektronenverschiebung, siehe **15**, sinnvoller deuten.

⁶⁾ R. Mayer, G. Hiller, M. Nit zschke und J. Jentzsch, Angew. Chem. **75**, 1011 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 370 (1963).

⁷⁾ F. H. McMillan und J. A. King, J. Amer. chem. Soc. **70**, 4143 (1948).



3. Einwirkung von Natriumborant auf 3

Phenylxanthogenate lassen sich mittels Natriumborant reduktiv in Thiophenole überführen⁸⁾. Bei der Einwirkung von Natriumborant auf 3 in absol. DMF oder Dimethylglykol erhält man nicht die gem. Dithiole, $R_2C(SH)_2$, sondern die entsprechenden Thioketone 2⁹⁾. Xanthion (2d) kann nach dieser Methode als solches isoliert werden.

4. Thermolyse von 3

Die Thermolyse von 1.2- sowie 1.3-Dixanthogenylverbindungen führt zu cyclischen Trithiocarbonaten¹⁰⁾, z. B. liefert 4 Äthylenglykoltrithiocarbonat (7). Wie schon erwähnt, können die gem. Dixanthogenylmethane 3 als disubstituierte Methylenanaloge dieser Ester aufgefaßt werden. Andererseits stehen sie als acylierte gem. Dithiole mit den Mercaptolen — *S,S*-Dialkyl- oder -Diaryl-gem.-dithiole — in enger Beziehung. Da bei der Thermolyse von Mercaptolen Diaryl- oder heterocyclische Thioketone gewonnen werden^{11–13)}, überrascht nicht, daß die Thermolyse von 3 ebenfalls zu Thioketonen führt. Oberhalb der Schmelzpunkte von 3 beginnt unter Gasentwicklung die thermische Zersetzung, begleitet von einer primären Rotbraunfärbung — z. B. 3d — der Schmelze. Nach einiger Einwirkung und anschließender Erhöhung der Temperatur, nimmt die Schmelze die Farbe des jeweilig entstehenden Thioketons, z. B. bei Thiobenzophenon (2b) tiefblau, an. Xanthion (2d) ist nach diesem Verfahren als solches isoliert worden.

Sowohl die Einwirkung von Natriumborant als auch die Thermolyse haben lediglich dazu gedient, das Verhalten von 3 bei diesen Reaktionen zu untersuchen und sind nicht als Darstellungsmethoden von 2 gedacht.

8) C. G. Overberger und A. Lebovits, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4792 (1956).

9) Über die Weiterreaktion der Thioketone mit Natriumborant werden wir in anderem Zusammenhang ausführlich berichten.

10) D. Lefort und G. Hugel, Bull. Soc. chim. France **19**, 172 (1952).

11) A. Schönberg und O. Schütz, Liebigs Ann. Chem. **454**, 47 (1927).

12) A. Schönberg und O. Schütz, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2322 (1929).

13) A. Schönberg, O. Schütz, V. Bruckner und J. Peter, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2550 (1929).

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.

Beschreibung der Versuche

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

Entstehung von Thioketonen **2** und gem. Dixanthogenylmethanen **3** nebeneinander

Diphenyl-dixanthogenyl-methan (3b) neben Thiobenzophenon (2b): 3.92 ccm (4.74 g = 0.02 Mol) **1b** und 6.4 g *Kaliumxanthogenat* (0.04 Mol) wurden in 100 ccm absol. Äthanol bei Feuchtigkeitsausschluß und unter Reinstickstoff bei Raumtemp. stehengelassen. Unter leichter Selbsterwärmung nahm die Lösung eine blaugrüne Färbung an. Nach 48 Stdn. wurde der Niederschlag abfiltriert und dieser mehrfach mit Wasser digeriert. Der verbliebene Rückstand ergab, aus Äthanol umgelöst, 4.9 g (60%) **3b**. Schmp. 156°.

$C_{19}H_{20}O_2S_4$ (408.6) Ber. C 55.85 H 4.93 S 31.39 Gef. C 55.82 H 4.85 S 31.48

Das blaue (Lösungsfarbe des **2b**) Filtrat wurde so lange portionsweise mit *Diphenyldiazomethan* versetzt, bis die Thioketonfarbe verschwunden und die Lösung durch etwas überschüss. *Diphenyldiazomethan* leicht rötlich gefärbt war, was ca. 1.2 g Diazoverbindung beanspruchte. Es fielen 2.2 g *Tetraphenyl-äthylensulfid*, Schmp. und Misch-Schmp. 177–179° (Lit.¹⁴): 178–179°). Diese Episulfidausb. zeigt, daß sich mindestens 1.19 g **2b** gebildet hatten, die 30% der eingesetzten Menge **1b** entsprachen. Unter diesen Bedingungen wurden somit 60% **3b** und 30% **2b** nebeneinander gebildet.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-dixanthogenyl-methan (3c) neben 4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (2c): Die Lösung von 8.91 g (0.03 Mol) **1c** in 150 ccm absol. Benzol wurde mit 9.6 g (0.06 Mol) *Kaliumxanthogenat* versetzt und das Gemisch bei Raumtemp. unter Reinstickstoff und Feuchtigkeitsausschluß stehengelassen. Schon nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung blau (Lösungsfarbe von **2c**). Nach 48 Stdn. wurde der Niederschlag abfiltriert, dieser mit heißem, absol. Benzol nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Aus Äthanol kristallisierte über Nacht ein Gemisch (**2c** und **3c**), aus dem durch mehrfaches Digerieren mit warmem Benzin (40–60°) **2c** entfernt werden konnte. Die Lösung wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und **2c** nochmals aus Äthanol umgelöst. Schmp. und Misch-Schmp. 116° (Lit.¹⁵): 115°). Ausb. 4.33 g, die aus 56% des eingesetzten **1c** entstanden sind.

Das beim Digerieren zurückbleibende **3c** wurde nochmals aus Äthanol umgelöst. Ausb. 4 g, die 28% des eingesetzten **1c** entsprechen. Schmp. 148–150°.

$C_{21}H_{24}O_4S_4$ (468.7) Ber. C 53.81 H 5.16 S 27.36 Gef. C 54.01 H 5.18 S 27.23

9,9-Dixanthogenyl-xanthen (3d) neben Xanthion (2d): Bei der Behandlung von 1 Mol **1d** mit 2 Mol *Kaliumxanthogenat* in absol. Benzol bei Raumtemp. entstand ein Gemisch von **2d** und **3d**, das aber nur schwierig und verlustreich zu trennen war. Nähere Angaben über **3d** nachfolgend.

Gem. Dixanthogenylmethane **3**

Dixanthogenylmethan (3a)

a) 17.4 g (0.1 Mol) *Dibrommethan* und 32 g (0.2 Mol) *Kaliumxanthogenat* wurden in 250 ccm absol. Äthanol 45 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Stehenlassen im Eisschrank wurde das

¹⁴) A. Schönberg und M. Z. Barakat, J. chem. Soc. [London] 1939, 1074.

¹⁵) A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1375 (1928).

Kaliumbromid, Ausb. nahezu quantitativ, abfiltriert und das Filtrat i. Vak. vom Äthanol befreit. Nach einiger Zeit — Raumtemp. oder schneller in der Tiefkühltruhe wurde der Rückstand fest. Ausb. fast quantitativ. Schmp. 37° (Lit.²⁾: 37°). Aus Benzin (40—60°) — Tiefkühltruhe — kristallisierte **3a** mit unverändertem Schmp.

$C_7H_{12}O_2S_4$ (256.4) Ber. C 32.78 H 4.72 S 50.02 Gef. C 32.57 H 4.62 S 49.64

b) 5.22 g (0.03 Mol) *Dibrommethan* und 9.6 g (0.06 Mol) *Kaliumxanthogenat* wurden in 150 ccm absol. Äthanol 14 Tage stehengelassen. Aufarbeitung und Ergebnis wie unter a).

c) *Dichlor-* und *Dijodmethan* wurden analog mit gleichem Ergebnis umgesetzt.

Diphenyl-dixanthogenyl-methan (**3b**): Zu einer 60—70° warmen Lösung von 32 g (0.2 Mol) *Kaliumxanthogenat* in 300 ccm absol. Äthanol wurden unter starkem Rühren 23.7 g (0.1 Mol) **1b** in 100 ccm absol. Äthanol während einer Stde. zugetropft. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abgenutscht und das Filtrat i. Vak. vom Äthanol befreit. Der Filtrationsrückstand wurde mehrfach mit Wasser digeriert und mit dem Eindampfrückstand aus Äthanol umgelöst. Ausb. 38 g (93%) **3b**. Schmp. und Misch-Schmp. mit **3b** aus obigem Versuch 156°.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-dixanthogenyl-methan (**3c**)

a) 5.94 g (0.02 Mol) **1c**^{1a)} in 100 ccm absol. Benzol wurden während 30 Min. unter starkem Rühren zu einer 55—60° warmen Lösung von 6.4 g (0.04 Mol) *Kaliumxanthogenat* in 150 ccm absol. Äthanol getropft. Das *Kaliumchlorid* wurde abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. **3c** wurde aus Äthanol oder Benzin (90—100°) umgelöst. Ausb. 8.6 g (92%). Schmp. und Misch-Schmp. mit **3c** aus obigem Versuch 148—150°.

b) Obige Umsetzung wurde mit dem gleichen Ergebnis in absol. Dimethylglykol vorgenommen.

9.9-Dixanthogenyl-xanthen (**3d**): 12.55 g (0.05 Mol) **1d**^{1a)} in 100 ccm absol. Dimethylglykol wurden während einer Stde. bei Feuchtigkeitsausschluß unter starkem Rühren zu einer 20° warmen Lösung von 32 g (0.2 Mol) *Kaliumxanthogenat* in 300 ccm absol. Dimethylglykol zugetropft. Die Reaktionstemp. durfte nicht erhöht werden, da sonst Xanthion (**2d**) in Nebenreaktion gebildet wurde, was z. B. bei 30° schon ca. 20% ausmachte. Aus dem Reaktionsgemisch wurde **3d** mit Wasser gefällt, abfiltriert und aus Äthanol umgelöst. Ausb. 19.3 g (91%). Schmp. 146—147°.

$C_{19}H_{18}O_3S_4$ (422.6) Ber. C 54.00 H 4.29 S 30.35 Gef. C 53.90 H 4.26 S 30.35

Einwirkung von alkohol. Kalilauge auf **3**

Thiobenzophenon (**2b**) aus *Diphenyl-dixanthogenyl-methan* (**3b**)

a) 4.09 g (0.01 Mol) **3b** wurden in 175 ccm ca. 30° warmem, absol. Äther gelöst und die Lösung unter Reinstickstoff bei Feuchtigkeitsausschluß mit alkohol. *Kalilauge* — 0.56 g (0.01 Mol) Ätzkali¹⁶⁾ in möglichst wenig absol. Äthanol gelöst — versetzt. Sofort nahm die Lösung eine tiefblaue Farbe an, die Bildung von **2b** anzeigend. Nach ca. 10 Min. wurde das ausgefallene *Bendersche Salz* (**6**) in einer inerten Gasatmosphäre, z. B. Reinstickstoff, abfiltriert und aus absol. Äthanol umgelöst. Ausb. 1.36 g (94%).

Das Filtrat — 0.01 Mol **2b** enthaltend — wurde nun mit 1.94 g (0.01 Mol) *Diphenyldiazomethan* versetzt, worauf unter lebhafter Stickstoffentwicklung die Reaktion einsetzte. Nach einiger Zeit wurde das entfärbte Reaktionsgemisch i. Vak. zur Trockne gebracht und der

¹⁶⁾ Ein Überschuß an Ätzkali ist zu vermeiden, da Alkalien die Überführung von Thioketonen in Ketone bewirken, s. A. Schönberg, Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. IX, S. 723, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

Rückstand — *Tetraphenyl-äthylensulfid* — aus Benzin (60–70°) umgelöst. Ausb. 3.3 g (90%)
Diese Ausb. weist darauf hin, daß aus 0.01 Mol **3b** 0.01 Mol **2b** gebildet wurden. Schmp. und
Misch-Schmp. 177–179°¹⁴).

b) 8.17 g (0.02 Mol) **3b** in 150 ccm absol. Dimethylglykol wurden bei 35–40° Innentemp.
unter Rühren mit einer Lösung von 1.12 g (0.02 Mol) *Ätzkali*¹⁶) in absol. Äthanol unter Rein-
stickstoff bei Feuchtigkeitsausschluß versetzt, woraufhin sofort eine tiefblaue Farbe auftrat.

Nach einigen Min. wurde das Gemisch auf 0° abgekühlt und so lange portionsweise mit
Wasser versetzt, bis die ersten Kristalle von **2b** ausfielen. Nach einigen Min. wurde die
Restmenge durch weitere Zugabe von Wasser gefällt. Das Abfiltrieren des Niederschlages,
Nachwaschen mit wenig eiskaltem, ca. 80proz. Äthanol und Umlösen aus Benzin (40–60°)
geschah in Stickstoff- oder Kohlensäureatmosphäre. In der Tiefkühltruhe kristallisierte **2b**
in tiefblauen Nadeln. Ausb. 3.2 g (80%). Schmp. 51–52° (Lit.¹⁷): 51–52°).

4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (2c) aus Bis-[4-methoxy-phenyl]-dixanthogenyl-methan (3c)

a) 4.69 g (0.01 Mol) **3c** wurden mit 0.56 g (0.01 Mol) *Ätzkali*¹⁶) in absol. Äthanol wie zuvor
unter a) behandelt. Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus
Äthanol umgelöst. **2c** fiel in tiefblauen Kristallen, Ausb. 2.3 g (90%). Schmp. und Misch-
Schmp. 116° (Lit.¹⁵): 115°).

b) 0.01 Mol **3c** wurden wie zuvor unter b) behandelt. Das mit Wasser gefällte **2c** wurde
aus Äthanol umgelöst. Ausb. 2.33 g (90%). Mischprobe.

Xanthion (2d) aus 9,9-Dixanthogenyl-xanthen (3d)

a) 4.23 g (0.01 Mol) **3d** wurden mit 0.56 g (0.01 Mol) *Ätzkali*¹⁶) in absol. Äthanol wie
zuvor unter a) behandelt. Der Filtrationsrückstand wurde mit warmem absol. Benzol nach-
gewaschen und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Aus Benzin (100–140°) kristalli-
sierte **2d** in violetten Nadeln. Ausb. 1.9 g (90%). Schmp. und Misch-Schmp. 156° (Lit.¹⁵):
156°).

b) 0.02 Mol **3d** wurden wie zuvor unter b) behandelt. Das mit Wasser gefällte **2d** wurde
abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und aus Benzin (100–140°) umgelöst. Ausb. 4.0 g (94%).
Mischprobe.

Einwirkung von Morpholin auf **3**

Thiobenzophenon (2b) aus 3b: Wurde **3b** in *Morpholin* eingetragen, so wurde die Lösung
alsbald tiefblau (**2b**). Um **2b** nachzuweisen, wurde wie folgt verfahren. Zu 0.96 g (5 mMol)
in 25 ccm *Morpholin* gelöstem *9-Diazo-fluoren* wurden während 10 Min. portionsweise 2.04 g
(5 mMol) **3b** gegeben. Nach ca. 30 Min. war die deutlich erkennbare Stickstoffentwicklung
beendet. Dann wurde mit 75 ccm Äthanol vermischt und bis zur beginnenden Trübung mit
Wasser versetzt, woraufhin Kristallisation erfolgte. Wie die Analyse zeigte, war das entstan-
dene *1,1-Diphenyl-2-biphenylen-äthylensulfid* mit etwas *9-Diphenylmethylen-fluoren* ver-
mischt, weshalb das Gemisch in Benzin (100–140°) mit *Kupferpulver* unter Rückflußkochen
insgesamt in *9-Diphenylmethylen-fluoren* übergeführt wurde. Nach 3 Stdn. wurden *Kupfer-*
sulfid und überschüss. *Kupferpulver* abfiltriert und das Filtrat i. Vak. bis zur beginnenden
Kristallisation eingeengt. Ausb. 1.2 g (72%). Schmp. 228–230° (Lit.¹⁸): 225–226°).

C₂₆H₁₈ (330.4) Ber. C 94.51 H 5.49 Gef. C 94.47 H 5.50

4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (2c) aus 3c: Wurden 4.69 g (0.01 Mol) **3c** in *Morpholin*
eingetragen, so zeigte nach einigem Stehenlassen die tiefblaue Farbe die Bildung von **2c** an.

¹⁷) H. Staudinger und H. Freudenberger, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1576 (1928).

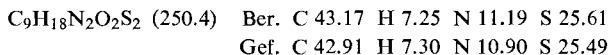
¹⁸) H. Klinger und C. Lonnes, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 739 (1896).

Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt, der Niederschlag abfiltriert und dieser nach Trocknung an einer neutralen Aluminiumoxid-Säule chromatographiert. Das Eluat Benzin (40–60°)/Benzol (7:3) wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand, **2c**, aus Äthanol umgelöst. Ausb. 1.3 g (50%). Mischprobe.

Xanthion (2d) aus 3d: 4.23 g (0.01 Mol) **3d** wurden in 100 ccm *Morpholin* eingetragen. Die alsbald auftretende blaugrüne Lösungsfarbe ging nach einiger Zeit in Rotviolett über. Nach ca. 3 Stdn. wurde mit Wasser versetzt, der Niederschlag abfiltriert, getrocknet und aus Benzin (100–140°) umgelöst. **2d** fiel in violetten Nadeln, Ausb. 1.7 g (80%). Mischprobe.

Nachweis des Morpholiniumsalszes der Morpholin-N-dithiocarbonsäure (12)

a) 2.04 g (5 mMol) **3b** wurden in ein Gemisch von 70 ccm *Benzol* und 10 ccm *Morpholin* eingetragen. Die Thioketonbildung — tiefblaue Lösungsfarbe — wurde vom Ausfallen eines farblosen Stoffes begleitet. Dieser wurde nach einiger Zeit abfiltriert und mit Benzol nachgewaschen. Ausb. 0.9 g (72%). Bei ca. 190° begann **12** zu sublimieren, ohne zu schmelzen⁷⁾.



b) Zum gleichen Ergebnis führte obige Umsetzung mit **3d**.

Nachweis von N-Äthoxythiocarbonyl-morpholin (11): 2.04 g (5 mMol) **3b** wurden in ein Gemisch von 70 ccm *Äthanol* mit 10 ccm *Morpholin* eingetragen und das Reaktionsgemisch so lange stehengelassen, bis die tiefblaue Thioketonlösungsfarbe in schwach Gelb übergegangen war. Vom ausgeschiedenen *Dibenzhydryldisulfid*, Schmp. 151–152° (Lit.¹⁴⁾: 152–153°), Mischprobe, wurde das Reaktionsgemisch durch Filtration getrennt und das Filtrat mit Wasser vermischt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und aus ihm mit warmem Benzin (60–70°) **11** herausgelöst. Ausb. 0.46 g (53%). Schmp. 57° (Lit.⁵⁾: 58°). Mischprobe.

Nachweis des Nichtauftretens von Schwefelwasserstoff: Bei der Einwirkung von *Alkali* oder *Morpholin* auf **3** konnte weder am Geruch noch mit Hilfe von Bleiacetatpapier das Auftreten von Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Dieser Nachweis war ebenfalls negativ, wenn das Reaktionsgemisch in verd. Salzsäure eingetragen wurde.

Thioketone 2 aus 3 mit Natriumboranat: Bei der Einwirkung von *Natriumboranat* auf **3b** oder **3c** in absol. DMF oder Dimethylglykol zeigte die blaue Lösungsfarbe zwar die Bildung von **2b** oder **2c** an, die aber durch Fällern mit Wasser nur in mäßiger Ausb. isoliert werden konnten, da sie mit dem Natriumboranat zum Teil schon weiterreagierten⁹⁾.

Xanthion (2d) aus 3d mittels Natriumboranat: Die Lösung von 2.11 g (5 mMol) **3d** in 75 ccm absol. DMF oder 100 ccm Dimethylglykol wurde mit 0.4 g (Überschuß) *Natriumboranat* versetzt. Nach einiger Zeit wurde die Lösung rotviolett, woraufhin **2d** aus dem Gemisch mit Wasser gefällt wurde. Das getrocknete **2d** wurde aus Benzin (100–140°) umgelöst. Ausb. 0.7 g (66%). Mischprobe.

Thermolyse von 3: Oberhalb der Schmp. von **3b** oder **3c** nehmen die Schmelzen unter Gasentwicklung die tiefblaue Thioketonfarbe von **2b** oder **2c** an. Diese Thioketone sind nicht isoliert worden.

Xanthion (2d) aus 3d durch Thermolyse: 2.11 g (5 mMol) **3d** wurden unter Reinstickstoff zum Schmelzen gebracht. Bei ca. 160° fand eine starke Gasentwicklung statt, und die Schmelze verfärbte sich rotbraun. Die Temp. der Schmelze wurde langsam auf 200° gebracht und 30 Min. beibehalten. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand in Benzin (100–140°) aufgenommen, woraus **2d** in violetten Nadeln kristallisierte. Ausb. 0.7 g (66%). Mischprobe.