

Alexander Schönberg und Emil Frese

Mesoionische Aromaten, II¹⁾

Über das mesoionische 3.5-Diphenyl-1.2-dithiolylium-4-olat, ein Valenzisomeres des 2-Oxo-1.3-dithio-1.3-diphenyl-propans

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 7. August 1970)



Bei der Einwirkung von 4 Mol Kalium-äthylxanthogenat (**5**) auf 1 Mol 1.1.3.3-Tetrabrom-1.3-diphenyl-aceton (**4**) in polaren Lösungsmitteln, z. B. DMF, entsteht der mesoionische Aromat **8**. Dieser ist valenzisomer mit dem 2-Oxo-1.3-dithio-1.3-diphenyl-propen **7**, das als mögliche Zwischenstufe bei der Bildung von **8** angenommen wird. Die negative Solvatochromie, hypsochromer Effekt, wird besprochen. Die IR-Spektren von **8** und seines gelben Perchlorats **11** werden verglichen. Mit Hydrazinhydrat liefert **8** ebenso wie das Triketonhydrat **12** das Pyrazolderivat **15**. Die Behandlung von **8** mit Raney-Nickel führt zu einem Produkt, das nach der Einwirkung von aktiviertem Mangan(IV)-oxid Dibenzylketon liefert. Natriumboranat reduziert **8** zu einer Verbindung, die mit aktiviertem Mangan(IV)-oxid **8** zurückbildet. Bei der Thermolyse (275°) von **8** werden als Hauptprodukte elementarer Schwefel und Tetraphenyl-*p*-benzoquinon (**17**) gewonnen. Es wird diskutiert, ob **17** via **7** entsteht. Einleitend wird auf die Geschichte der mesoionischen Verbindungen eingegangen.

Mesoionic Aromatic Compounds, II¹⁾

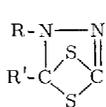
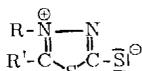
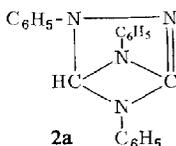
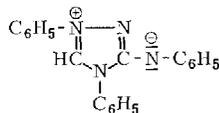
Mesoionic 3.5-Diphenyl-1.2-dithiolylium-4-olate, a Valence Isomer of 2-Oxo-1.3-dithio-1.3-diphenylpropane

The mesoionic aromatic compound **8** is obtained by allowing potassium ethylxanthate (**5**) (4 moles) to react with 1.1.3.3-tetrabromo-1.3-diphenylacetone (**4**) (1 mole) dissolved in a polar solvent, e. g. dimethylformamide. **8** is a valence isomer of the 2-oxo-1.3-dithio-1.3-diphenylpropane **7**, which may be an intermediate in the formation of **8**. The negative solvatochromy, the hypsochromic effect, shown by **8** is discussed. The i. r. spectra of **8** and its yellow perchlorate **11** are compared with each other. **8** as well as the triketone hydrate **12** react with hydrazine to give the pyrazole derivative **15**. When Raney-nickel is allowed to react with **8** a product is obtained which after treatment with activated manganous dioxide (MnO₂) yields dibenzylketone. Sodium boranate reacts with **8** to give a product which is reconvered to **8** upon treatment with activated manganous dioxide. Pyrolysis (275°) of **8** furnishes as main products sulfur and 2.3.5.6-tetraphenylbenzoquinone (**17**), the formation of **17** via **7** is discussed. — A short introduction deals with the history of mesoionic compounds.

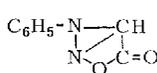
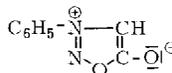


¹⁾ A. Schönberg, J. chem. Soc. [London] 1938, 824, dort keine Sriennummer.

Schon 1938 wurde gezeigt¹⁾, daß die Zuteilung kovalenter, bicyclischer Strukturen für einige Di- und Triazollderivate (vgl. **1a** und **2a**) irrtümlich war.

**1a****1b****2a****2b**

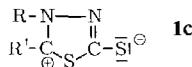
Es wurde damals vorgeschlagen¹⁾, diese Verbindungen als solche anzusehen, an deren Resonanz eine Reihe polarer Strukturen, z. B. **1b** und **2b**, beteiligt, kovalente Strukturen aber ausgeschlossen sind. Deshalb wurde für solche cyclischen Verbindungen der Name „Zwitterione“ vorgeschlagen. *Warren*²⁾ hatte die Richtigkeit der Annahme polarer Strukturen im Falle des Nitrons (**2b**) durch Dipolmomentmessungen bestätigt. Auch *Jensen*³⁾ schloß sich der *Schönberg*schen, zwitterionischen Auffassung an und schlug den Sammelnamen „Amphoione“ vor. Etwa acht Jahre später wandte *Baker*⁴⁾ für das Diazolderivat Sydnon (**3a**

**3a****3b**

und **3b**) analoge Überlegungen an, wie *Schönberg* für das Nitron (**2a** und **2b**). Er schlug vor, die *Earls*sche Formulierung **3a** durch **3b** und andere polare Strukturen zu ersetzen und solche Verbindungstypen allgemein als „mesoionisch“ (aus mesomeric and ionic) zu bezeichnen^{5c,6)}. Dieser Name hat sich durchgesetzt, und die älteren synonymen Ausdrücke wie „zwitterionisch“ und „amphoionisch“ sind nicht mehr gebräuchlich. *Baker* war bei der Abfassung seiner Publikation⁴⁾ die Veröffentlichung von *Schönberg* unbekannt^{5a)}. Er hat später in sehr anerkennenswerter Weise wiederholt auf *Schönberg*s Priorität hingewiesen^{5a)} d).

Trotzdem wird gelegentlich übersehen, daß unsere Kenntnis mesoionischer Aromaten älter ist als die Einführung des Begriffes „mesoionisch“:

So wird angegeben⁷⁾, daß es *W. Baker* gewesen sei, der **1a** (R = C₆H₅, R' = H) als mesoionische Verbindung formuliert habe. Dies ist nicht richtig. *Schönberg*¹⁾ schrieb: „these endothiiodihydrothiadiazoles should be regarded as compounds with intramolecular ionogenic bonds (cf. **1b**) and the modern views of resonance are applied in this connection. These compounds are accordingly to be regarded as resonance hybrids between **1b** and **1c** and the other possible formulae according to the theory of resonance.“



2) *F. L. Warren*, J. chem. Soc. [London] **1938**, 1100.

3) *K. A. Jensen* und *A. Friediger*, Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab Matematisk-Fysiske Meddelelser, Bind XX, Nr. 20, S.1 (1943).

4) *W. Baker* und *W. D. Ollis*, Nature [London] **158**, 703 (1946).

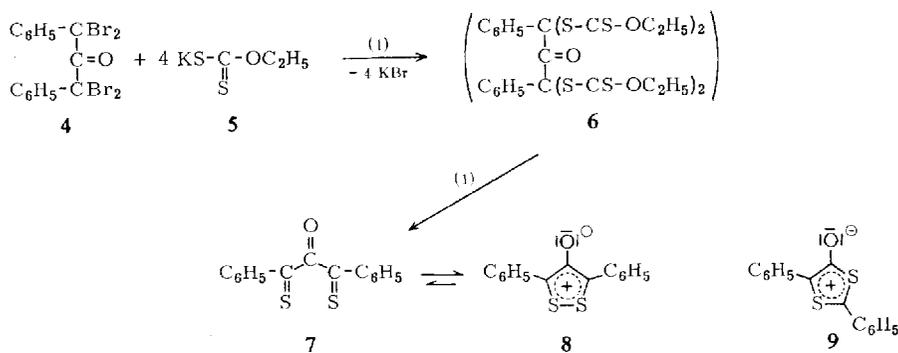
5) 5a) *W. Baker* und *W. D. Ollis*, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **11**, 16 (1957); 5b) *W. Baker* und *W. D. Ollis*, Chem. and Ind. **1955**, 910; 5c) *W. Baker*, *W. D. Ollis* und *V. D. Poole*, J. chem. Soc. [London] **1949**, 312; 5d) *W. Baker* in Perspectives in Organic Chemistry, S. 61, herausgegeben von Sir *A. Todd*, Interscience Publishers, Inc., New York 1956.

6) *W. Baker* und *W. D. Ollis*, Chem. and Ind. **1955**, 911, dort weitere Quellenangaben.

7) *A. M. Kiwan* und *H. M. N. H. Irving*, Chem. Commun. **1970**, 928. Addendum bei der Korrektur (8. 10. 1970).

Dagegen geht die Schreibweise der aromatischen mesoionischen Verbindungen mit Hilfe eines Kreises (vgl. 8), soweit ich feststellen konnte, auf *Baker*^{5b)} zurück. Diese ist raumsparend, da mehrere Strukturformeln durch eine einzige ersetzt werden, aber sie vermittelt keine neue Kenntnis hinsichtlich der Konstitution. Die Anwendung des Kreises, den aromatischen Charakter anzeigend, war 1938¹¹⁾ noch nicht üblich.

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß Diarylmethylen-bis-xanthenonate mit Hilfe von Wärme und begünstigt durch Lösungsmittel wie Äthanol, DMF und Pyridin leicht in die entsprechenden Diaryl-thioketone übergehen^{8,9)}. Für die auf diesen Beobachtungen beruhende Umsetzung von 4 Mol Kalium-äthylxanthenonat (5) mit einem Mol des Tetrabromids 4 haben wir einen Reaktionsablauf nach (1) unter Bildung des 2-Oxo-1,3-dithioxo-propans 7 angenommen¹⁰⁾, das über die nicht isolierte Zwischenverbindung 6 gebildet wird.



Die im folgenden beschriebenen chemischen sowie physikalisch-chemischen Eigenschaften der Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{OS}_2$, bisher als 7 angesprochen, weisen darauf hin, daß diese mit der valenzisomeren Form 8 besser in Einklang zu bringen sind. Sowohl die spektroskopischen als auch chemischen Befunde lassen die Frage offen, ob zwischen 7 und 8 ein Gleichgewicht besteht, bei dem der Anteil von 7 bei Raumtemp. nur äußerst gering ist.

Die Formel 8 steht allgemein für Resonanzstrukturen, bei denen die Phenylkerne nicht beteiligt sind. 8 kann als Vertreter eines neuen mesoionischen Typs, dem eine 1,2-Disulfidfunktion zugrunde liegt, betrachtet werden und gehört aufgrund seines 6π -Systems zu den quasi-aromatischen Verbindungen mit fünfgliedrigen Heteroringen. Seit 1938¹¹⁾ ist eine sehr große Anzahl solcher Verbindungen hergestellt worden¹¹⁾. Diese sind jedoch, soweit wir feststellen konnten, mit einer Ausnahme alle stickstoffhaltig. Die Ausnahme bildet das violette Anhydro-5-hydroxy-1,3-dithiolium-hydroxid (9)¹²⁾, das zwar mit 8 isomer ist, jedoch von der Schwefelfunktion her ein Mercaptal darstellt, womit auch die zu 8 unterschiedlichen chemischen Reaktionen zu erklären sind.

⁸⁾ A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. **101**, 716 (1968).

⁹⁾ A. Schönberg, E. Frese, W. Knöfel und K. Praefcke, Chem. Ber. **103**, 938 (1970).

¹⁰⁾ A. Schönberg und E. Frese, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 4063.

¹¹⁾ M. Ohta und H. Kato, Nonbenzenoid Aromatics, S. 117, herausgegeben von J. P. Snyder, Academic Press, New York und London 1969.

¹²⁾ H. Gotthardt und B. Christl, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 4743.

Eigenschaften und physikalische Daten des mesoionischen Aromaten 8

8 ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln in Übereinstimmung mit seiner formulierten Struktur schwerlöslich und fällt in braunen bis schwarzbraunen Kristallen mit metallischem Oberflächenglanz an. In siedendem Toluol, Benzin (100 bis 140°) sowie Schwefelkohlenstoff ist die Lösungsfarbe tiefviolett, während sie z. B. in siedendem Äthanol rot mit violetterm Stich auftritt.

Schmelzpunkt: Verbindungen mit zwitterionischem bzw. Betain-Charakter, z. B. das Betain selbst und die mesoionischen Aromaten, weisen häufig hohe Schmelzpunkte auf. Dabei wird der besonders feste Zusammenhalt solcher Gitter vorwiegend durch elektrostatische Wechselwirkungen der polaren Gruppen hervorgerufen. So dient der hohe Schmp., 245°, als eine weitere Stütze für die Formulierung 8. In diesem Zusammenhang haben wir in Tab. 1 die Schmelzpunkte einiger typischer Vertreter

Tab. 1. Schmelzpunkte einiger typischer Vertreter nicht enolisierbarer Thioketone und der entsprechenden Ketone

Thioketone	Schmp.	entsprechende Ketone Schmp.
Thiobenzophenon ¹³⁾	53—54°	48° ¹⁴⁾
Thiofluorenon ¹⁵⁾	75—76°	85° ¹⁶⁾
1.4-Bis-thiobenzoyl-benzol ¹⁷⁾	140—142°	159—160° ¹⁸⁾
Xanthion ¹⁷⁾	156°	173—174° ¹⁹⁾
4-Thio-chromon ²⁰⁾	91°	59° ²¹⁾
2.6-Dimethyl-4-thio-pyron ²²⁾	145°	132° ²³⁾
4-Thio-flavon ¹⁷⁾	112—113°	97° ²⁴⁾

der nicht enolisierbaren Thioketone mit denen ihrer entsprechenden Ketone zusammengestellt. Der Vergleich zeigt, daß die Schmelzpunktsunterschiede *nicht* erheblich sind. Da das 1.3-Diphenyl-propantrion-(1.2.3) bei 68—70°²⁵⁾ schmilzt, kann für die Formulierung 7 (1.3-Diphenyl-propanon-(2)-dithion-(1.3)) der Schmp. von 245° nicht angenommen werden.

Dipolmoment: Das Dipolmoment, ein weiteres Kriterium für mesoionische Aromaten, kann aufgrund der Schwerlöslichkeit von 8 auch nicht einmal größenordnungsmäßig ermittelt werden, wie uns K. A. Jensen (Universität Kopenhagen) liebenswürdigweise mitteilte.

¹³⁾ H. Staudinger und H. Freudenberger, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 573 (1943).

¹⁴⁾ J. Michl, Bull. Soc. chim. Belgique 48, 105 (1939).

¹⁵⁾ E. Campaigne und E. Reid, J. Amer. chem. Soc. 68, 769 (1946).

¹⁶⁾ A. Jeanes und R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 59, 2608 (1937).

¹⁷⁾ A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. 101, 701 (1969).

¹⁸⁾ Th. Zincke, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 32 (1876).

¹⁹⁾ A. Behr und W. A. van Dorp, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 399 (1874).

²⁰⁾ L. Legrand, Bull. Soc. chim. France 1959, 1599.

²¹⁾ F. Arndt, Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 1621 (1926).

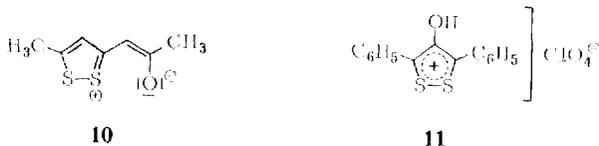
²²⁾ A. Hantzsch, Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 1539 (1919).

²³⁾ F. Feist, Liebigs Ann. Chem. 257, 273 (1890).

²⁴⁾ W. Feuerstein und St. v. Kostanecki, Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1758 (1898).

²⁵⁾ L. A. Bigelow und R. S. Hanslick, Org. Syntheses 13, 38 (1933).

IR-Spektrum: **8** zeigt eine intensive CO-Valenzschwingung bei 1495/cm. Dieser Wert stimmt nahe mit dem überein, den *Bohlmann*²⁶⁾ für das 1,2-Dithia-cyclopenten-Derivat **10** mit 1460/cm (polarisierte, nicht cyclisch gebundene Carbonylgruppe) angegeben hat. Bemerkenswert ist, daß das IR-Spektrum des Perchlorats **11** keine im Gebiet von 1495/cm auftretende Valenzschwingung mehr aufweist, was sowohl die Formulierung **8** als auch **11** stützt.



Elektronenspektren und Solvatochromie: Verbindungen, die schon in unpolaren Lösungsmitteln als Zwitterionen vorliegen, weisen bei Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels hinsichtlich der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande negative Solvatochromie, hypsochrome Verschiebung auf^{27a, 27b)}. Dieser Effekt wird für das im sichtbaren Bereich liegende Hauptmaximum des mesoionischen Aromaten **8** beobachtet und dient als weiterer Hinweis für die Richtigkeit der formulierten Struktur. In diesem Zusammenhang möchten wir darauf hinweisen, daß für die Polarität eines Lösungsmittels in der Literatur regellos einmal die Dielektrizitätskonstanten, zum andern die Dipolmomente herangezogen werden, obwohl beide in ihren Änderungen für die einzelnen Lösungsmittel nicht parallel verlaufen. Aus diesem Grunde sind in Tab. 2 beide Konstanten aufgeführt. Das Benzol dient als Bezugslösungsmittel, wobei sich für die verglichenen Lösungsmittel sowohl für die DK als auch für μ höhere Werte ergeben.

Tab. 2. Negative Solvatochromie von **8**

Lösungsmittel	n_D^{20}	ϵ	DK (20°)	μ (Debye) ²⁸⁾
Benzol	575	16 870	0.0	2.3
Pyridin	567	19 600	2.2	12.3
Acetonitril	555	16 300	3.5	37.5
Chloroform	544	19 140	1.1	4.7
Äthanol	502	18 600	1.7	24.3

Die Messungen wurden mit dem Cary Modell 15 durchgeführt.

Synthesen von **8**

Synthesen gemäß Gleichung (1): Die Umsetzungen können in Äthanol, 1,2-Dimethoxy-äthan, Pyridin und bevorzugt in DMF durchgeführt werden, jedoch mit der Maßgabe, daß 70° als Reaktionstemperatur nicht überschritten werden darf. Bei höheren Temperaturen dominieren nicht näher untersuchte Nebenreaktionen, die eine Verminderung oder völliges Ausbleiben der Bildung von **8** bewirken. Dabei resultieren braunschwarze Öle.

²⁶⁾ *F. Bohlmann* und *E. Bresinsky*, Chem. Ber. **100**, 107 (1967).

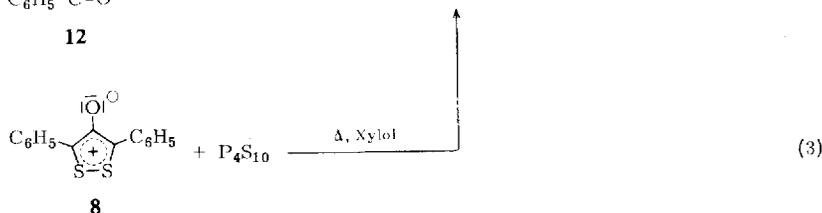
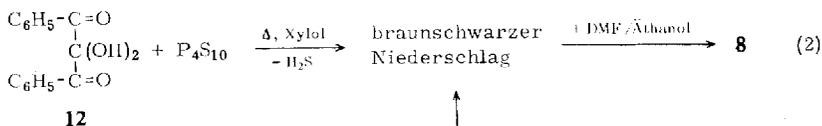
²⁷⁾ ^{27a)} *H. A. Staab*, Einführung in die Theoretische Organische Chemie, 4. Aufl., S. 338 und 386, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964. ^{27b)} *Ch. Reichardt* und *K. Dimroth*, Fortschr. chem. Forsch. **11**, 1 (1968).

²⁸⁾ DK und μ wurden entnommen: *Ch. Reichardt*, Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie, S. 162, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969.

Bei der Umsetzung in absol. Äthanol (55–60°) kann nach 15 Min. das entstandene Kaliumbromid mit 90proz. Ausbeute isoliert werden.

Wird die Reaktion nach (1) bei Raumtemp. in absol. Benzol in heterogener Phase durchgeführt, so ist die Ausbeute an Kaliumbromid nach 12 Stdn. nahezu quantitativ. Das isolierte hellbraune Öl, wahrscheinlich die Zwischenverbindung **6**, geht in 60° warmem DMF in **8** über.

Einwirkung von Tetraphosphordecasulfid auf Diphenyltriketon-2-hydrat (12) und auf 8: Bei der Einwirkung von Tetraphosphordecasulfid auf das Triketonhydrat **12** in siedendem Xylol entsteht nach (2) neben Schwefelwasserstoff ein braunschwarzer Niederschlag, aus dem mit einem DMF/Äthanol-Gemisch der mesoionische Aromat **8** gewonnen wird.

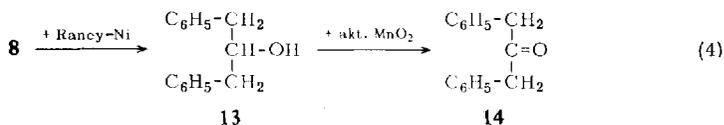


In siedendem Xylol entsteht aus Tetraphosphordecasulfid und **8** nach (3) ebenfalls ein braunschwarzer Niederschlag, aus dem **8** durch ein DMF/Äthanol-Gemisch zurückgewonnen werden kann.

Umsetzungen mit **8**

Perchloratbildung: Aus einer warmen Lösung von **8** in Eisessig fällt mit Perchlorsäure das schon zuvor diskutierte gelbe Perchlorat **11**, das aus 1,2-Dimethoxy-äthan umgelöst werden kann. Die Behandlung mit DMF liefert **8** zurück.

Einwirkung von Raney-Nickel: Es ist bekannt²⁹⁾, daß bei der Wärmebehandlung organischer Disulfide mit Raney-Nickel der Schwefel teilweise oder ganz durch Wasserstoff ersetzt wird. Die nach (4) in siedendem Xylol durchgeführte Einwirkung von Raney-Nickel auf **8** liefert ein öliges schwefelfreies Produkt, wahrscheinlich das

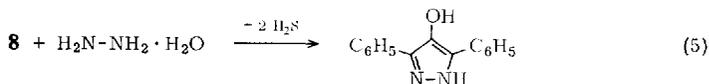


Dibenzylcarbinol **13**. Zu dieser Annahme berechtigt die mittels aktiviertem Mangan(IV)-oxid herbeigeführte Dehydrierung zum Dibenzylketon (**14**). Dessen Bildung weist darauf hin, daß auch in **8** die 1,3-Diphenyl-propan-Struktur vorliegt.

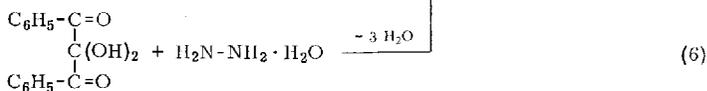
²⁹⁾ A. Schöberl und A. Wagner, Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. IX, S. 82, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

Einwirkung von Natriumborarat: Bei der Behandlung von **8** mit Natriumborarat wird ein hellgelbes, schwefelhaltiges Öl gewonnen, aus dem mit aktiviertem Mangan(IV)-oxid **8** zurückgebildet wird.

Einwirkung von Hydrazinhydrat: Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf **8** in siedendem Äthanol entweicht Schwefelwasserstoff. Aufgrund der Analyse, dem massenspektrometrisch gemessenen Mol.-Gewicht von 236, der Abwesenheit der Carbonylbande im IR-Spektrum und der Anwesenheit von zwei aktiven Wasserstoffatomen kann auf einen Reaktionsverlauf nach (5) geschlossen werden.



15

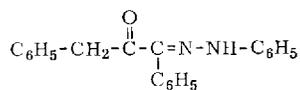


12

Die Umsetzung des Triketonhydrats **12** mit Hydrazinhydrat führt nach (6) ebenfalls zum Pyrazolderivat **15**. Weiterhin kann die Reaktion nach (5) als Beweis für die in **8** formulierte 1,3-Diphenyl-propan-Struktur herangezogen werden.

Δ^2 -Pyrazolone-(4) liegen hauptsächlich in der tautomeren Enolf orm vor³⁰⁾. Dies trifft auch für **15** zu, da im IR-Spektrum keine Carbonylbande auftritt.

Einwirkung von Phenylhydrazin: Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf **8** in siedendem Äthanol entsteht neben Schwefelwasserstoff eine gelbe Verbindung, wahrscheinlich das 1-Phenylhydrazon **16** des 1,3-Diphenyl-propanions-(1,2).



16

Hinweise dafür liefern die Analyse sowie das IR-Spektrum, das bei 3300/cm die NH-Bande, bei 1675/cm die Carbonyl- und bei 1610/cm die Azomethin-Bande zeigt³¹⁾. In guter Übereinstimmung mit **16** steht auch das NMR-Spektrum. Bei δ 4.24 liegt das zwei Protonen umfassende Singulett der Methylen-Gruppe und bei δ 8.09 das Singulett des NH-Protons. Als eine weitere Stütze kann das Massenspektrum³²⁾ herangezogen werden; es bestätigt das Mol.-Gewicht. Basispeak ist das Kation m/e 91, das sowohl aus C_7H_7^+ als auch aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$ besteht, wie die Hochauflösung zeigt. Der nächst intensive Peak ist dem Kation m/e 92, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+$, zuzuordnen. Die Fragmentierungen werden durch die zu erwartende α -Spaltung eingeleitet, bei der aus

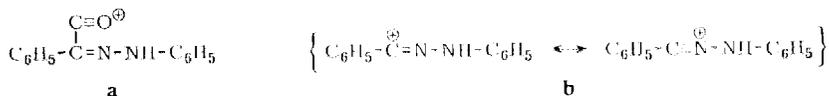
³⁰⁾ A. Bertho und H. Nüssel, Liebigs Ann. Chem. **457**, 278 (1927).

³¹⁾ Vergleichsweise liegt die Azomethin-Bande des Dibenzylketon-phenylhydrazons, wie wir fanden, bei 1600/cm und die des Desoxybenzoin-phenylhydrazons bei 1610/cm (gemessen in CCl_4).

³²⁾ Aufgenommen mit dem AEI MS 9, Direkteinlaß bei 120° und 70 eV.

$M^+ - 91$ (C_7H_7) das Kation m/e 223 entsteht, belegt durch den metastabilen Peak $m^* 158.3$ (ber. 158.4). Die Hochauflösung beweist für das Kation m/e 223 die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}N_2O$ (ber. 223.0871, gef. 223.0861). Daher kann für dieses die mögliche Struktur **a** angenommen werden.

Aus dem Kation m/e 223 entsteht durch CO-Fragmentierung, belegt durch den metastabilen Peak $m^* = 171$ (ber. 170.9), das Kation m/e 195, dem die Struktur **b** zugeschrieben werden kann.

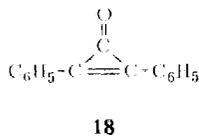
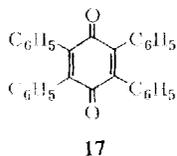


Die Hochauflösung beweist die Zusammensetzung $C_{13}H_{11}N_2$ (ber. 195.0922, gef. 195.0891). Wenig intensiv sind die Peaks für die Kationen m/e 237 ($M^+ - C_6H_5$), m/e 104 ($C_7H_6N^+$), m/e 103 ($C_7H_5N^+$) und m/e 77 ($C_6H_5^+$).

Thermolyse von 8: Recht interessant verläuft die bei 275° durchgeführte Thermolyse von **8**. Dabei entstehen sieben Produkte, von denen elementarer Schwefel und Tetraphenyl-*p*-benzoquinon (**17**)³³⁾ 60% der Produkte (bezogen auf **8**) ausmachen. Die anderen fünf zum Teil noch schwefelhaltigen Verbindungen, von denen eine in Benzol stark grün fluoresziert, sind nicht näher untersucht worden.

Beachtlich ist, daß bei der unter diesen Bedingungen durchgeführten Thermolyse *kein* Tolan gefunden werden konnte. Dieses sollte erwartet werden, falls eine intramolekulare Reaktion zum Diphenylcyclopropenon (**18**) führen würde, das bekanntlich oberhalb 160° in Tolan übergeht³⁴⁾. Der thermische Übergang in **17**, eine intermolekulare Reaktion zweier Moleküle des Ausgangsproduktes, läßt sich vielleicht durch die Annahme erklären, daß bei 275° neben der mesoionischen Struktur **8** die offene Form **7** eine Rolle spielt. Unter dieser Voraussetzung findet die Bildung von **17** ihre Analogie in der Entstehung von Tetraphenyläthylen aus Thiobenzophenon und von α,β -Bis-biphenylen-äthylen aus Thiofluorenon bei ähnlichen Temperaturen³⁵⁾. Ein direkter Übergang der Struktur **8** in **17** wäre dagegen analogielos.

Für die Isomerisierung $8 \rightleftharpoons 7$ und verwandte Prozesse wird der Ausdruck „Dithion-Disulfid-Umlagerung“ vorgeschlagen.

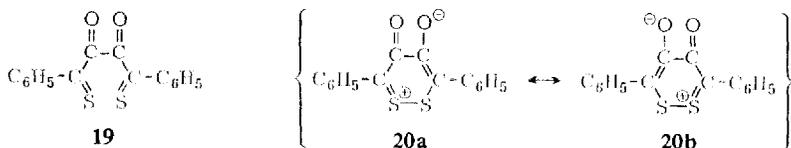


Diese Untersuchung soll fortgesetzt werden, u. a. soll geprüft werden, ob das hypothetische **19** als solches oder als valenzisomere Verbindung **20** mit sechsgliedrigem Heteroring existiert.

³³⁾ B. Eistert und A. Langbein, Liebigs Ann. Chem. **678**, 86 (1964).

³⁴⁾ R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson und J. Posner, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1321 (1965).

³⁵⁾ A. Schönberg, K.-H. Brosowski und E. Singer, Chem. Ber. **96**, 2144 (1962).



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. Herrn Professor K. A. Jensen (Kopenhagen) danken wir für seine Bemühungen, das Dipolmoment der Verbindung **8** zu bestimmen, und Herrn Professor B. Eistert (Saarbrücken) für die freundliche Überlassung von authentischem **17**.

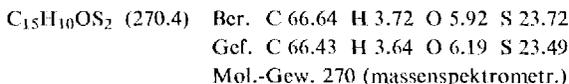
Beschreibung der Versuche

Die NMR-Messungen wurden mit dem Varian HA 100 in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard und die IR-Aufnahmen, wenn nicht anders angegeben, in KBr mit dem Beckman IR 9 durchgeführt.

1.1.3.3-Tetrabrom-1,3-diphenyl-aceton (4): Zu einer Lösung von 42 g (0.2 Mol) *Dibenzylketon* (aus Benzin 40–60° frisch umgelöst) in 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden unter Rühren 44 ccm (1.2 Mol, etwas Überschuß) *Brom* getropft. Die Zugabe der ersten 22 ccm erfolgt in 30 Min., wobei mittels eines leichten Stickstoffstromes der entstehende Bromwasserstoff entfernt wird. Die zweiten 22 ccm werden nunmehr auf einmal hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 48 Stdn. stengelassen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand zweimal aus Benzin (90–100°) umgelöst. Ausb. 84 g (80%), Schmp. 83–85° (Lit.³⁶⁾; 84–85°).

Darstellung des 3,5-Diphenyl-1,2-dithiolylium-4-olats (**8**)

a) *In DMF*: Zu einer Lösung von 6.40 g (0.04 Mol) *Kalium-äthylxanthogenat (5)* in 30 ccm DMF werden unter Rühren in einer Portion 5.26 g (0.01 Mol) **1.1.3.3-Tetrabrom-1,3-diphenyl-aceton (4)** gegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich rasch auf ca. 65–70°. Nach kurzer Zeit scheidet sich Kaliumbromid ab, und das Reaktionsgemisch färbt sich rotviolett, begleitet von einer starken Gasentwicklung. Nach ca. 1–2 Min. beginnt die Kristallisation von **8**. Nach weiteren 30 Min. werden 50 ccm Äthanol zugegossen. Man beläßt über Nacht in der Tiefkühltruhe, saugt ab, wäscht mehrmals mit kaltem Äthanol, digeriert mit warmem Wasser und erhält aus DMF braune bis braunschwarze Kristalle mit metallischem Oberflächenglanz. In siedendem Benzol, Benzin (100–140°) sowie Schwefelkohlenstoff ist die Lösungsfarbe tiefviolett, in siedendem Äthanol rot mit violetterm Stich. Durchschnittliche Ausb. 1.10–1.40 g (40–50%), Schmp. 245° (Zers.).



IR: CO 1495/cm.

b) *In Pyridin*: Ansatz wie unter a), jedoch in 75 ccm Pyridin. Nach 25–30 Min. wird in 1.5l Wasser gegeben und nach mehrstdg. Stehenlassen die abfiltrierte, halbkristalline Substanz aus DMF umgelöst; Ausb. 0.95–1.10 g (35–40%), Misch-Schmp. ohne Depression.

c) *In 1,2-Dimethoxy-äthan*: Zu einer Lösung von 5.26 g (0.01 Mol) **4** in 50 ccm Dimethoxyäthan werden bei 55–60° während 30 Min. 6.40 g (0.04 Mol) **5** in 125 ccm Dimethoxyäthan getropft. Für weitere 30 Min. wird die Reaktionstemp. beibehalten. Nach 24 Stdn. wird filtriert, der Filterrückstand mit warmem Wasser digeriert und aus DMF umgelöst. Ausb. 0.80–0.95 g (30–35%), Misch-Schmp. ohne Depression.

³⁶⁾ E. Bourcart, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 1369 (1889).

d) In Äthanol: Ansatz wie unter c), jedoch in Äthanol. Aufarbeitung sowie Ausb. wie unter c).

e) *Versuchsdurchführung bei höherer Temp.*: Ansatz wie unter Darstellung a) Die Reaktionstemp. wird für 3 Min. auf 90–100° gebracht. Aufarbeitung wie unter a), Ausb. 0.30 g (11%).

f) Ansatz wie unter a). Die Reaktionstemp. wird bis zum Siedepunkt des DMF gesteigert und 3 Min. beibehalten. Es wird *kein 8* mehr isoliert, sondern lediglich ein (nicht näher untersuchtes) braunschwarzes Öl.

Isolierung des gebildeten Kaliumbromids: Ansatz wie unter Darstellung d). Nach 15 Min. Reaktionszeit werden aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch 4.30 g (90%) *Kaliumbromid* abfiltriert.

g) *Darstellung von 8 in heterogener Phase*: Zu einer Lösung von 10.52 g (0.02 Mol) **4** in 125 ccm absol. Benzol werden 12.80 g (0.08 Mol) **5** gegeben. Nach 12 Stdn. Rühren werden 9.50 g (nahezu quantitativ) *Kaliumbromid* abfiltriert. Das Benzol wird i.Vak. im 30°-Bad entfernt. Das zurückbleibende, hellbraune Öl, vermutlich Zwischenverbindung **6**, fällt aus Äthanol sowohl in der Tiefkühltruhe als auch bei Raumtemp. wieder ölig aus. Eine einstündige Behandlung des Öls in 75 ccm 60–70° warmem DMF führt zu **8**, das aus dem Gemisch wie unter Darstellung a) gewonnen wird. Ausb. 1.14 g (21%), Misch-Schmp. ohne Depression.

h) *Bei höherer Temp.*: Ansatz wie unter g). Die in siedendem Toluol oder Benzin (100–140°) durchgeführten Umsetzungen, Reaktionszeit 10 Stdn., liefern kein **8**. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterbleiben nur dunkelbraune Öle.

Darstellung von 8 mit Tetraphosphordecasulfid: 12.80 g (0.05 Mol) *Diphenyltriketon-2-hydrat* (**12**) werden mit 75 g (Überschuß) P_4S_{10} in 250 ccm absol. Xylol 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung bildet sich ein braunschwarzer Niederschlag, der nach Reaktionsende abfiltriert und in 60° warmem DMF/Äthanol (3 : 1) aufgenommen wird. In der Tiefkühltruhe fallen 4.10 g (30%) **8** aus. Zur Aufarbeitung kann auch mit DMF über Aluminiumoxid (neutral) filtriert werden. Aus dem Filtrat wird **8** durch Fällen mit Wasser gewonnen. Ausb. 4.73 g (35%), Misch-Schmp. ohne Depression.

Einwirkung von Tetraphosphordecasulfid auf 8: Wird zu einer heißen, tiefvioletten Lösung von **8** in Xylol P_4S_{10} gegeben, so fällt nach kurzer Zeit unter Entfärbung der Lösung ein braunschwarzer Niederschlag, der, in DMF/Äthanol (3 : 1) gegeben, **8** zurückliefert.

Einwirkung von Perchlorsäure auf 8: Zu einer warmen Lösung von 1.35 g (5 mMol) **8** in 200 ccm Eisessig werden unter Rühren einige ccm 70proz. *Perchlorsäure* gegeben. Die Lösung verfärbt sich rasch gelb, wobei das gelbe *Perchlorat* **11** ausfällt. Es kann aus Eisessig oder 1,2-Dimethoxy-äthan umgelöst werden. Ausb. nahezu quantitativ, Zers.-P. 240–245°.

$C_{15}H_{11}OS_2]ClO_4$ (370.8) Ber. C 48.58 H 2.99 Cl 9.56 O 21.58 S 17.29

Gef. C 47.93 H 2.83 Cl 10.14 O 21.21 S 17.13

Das Mol.-Gew. kann massenspektromtr. nicht bestimmt werden.

IR: Im Gegensatz zu **8** keine Bande im Bereich von 1495/cm, im Bereich von 2400–3700/cm eine breite Bande, die die OH-Bande enthält.

In DMF bildet sich bei Raumtemp. aus **11** rasch **8** zurück.

Einwirkung von Raney-Nickel auf 8: 1.35 g (5 mMol) **8** und 20 g *Raney-Nickel*³⁷⁾, das durch Digerieren mit Äthanol und Benzol entwässert worden ist, werden in 250 ccm absol. Xylol 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Zu dem erkalteten Reaktionsgemisch werden 100 ccm Benzin (60–70°) gegeben. Die filtrierte Lösung wird i.Vak. von den Lösungsmitteln befreit, das zurückbleibende, hellgelbe Öl in 75 ccm Benzol aufgenommen und mit 10 g aktiviertem *Mangan(IV)-oxid*³⁸⁾ 2 Stdn. gerührt. Das Gemisch wird filtriert und i.Vak. das Benzol entfernt. Aus Benzin (40–60°) fallen in der Tiefkühltruhe 0.76 g (72%) farblose Kristalle, die durch Misch-Schmp. (40°) als *Dibenzylketon* (**14**) identifiziert werden.

³⁷⁾ Produkt der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, für dessen Überlassung wir herzlich danken.

³⁸⁾ Handelsware der E. Merck AG, Darmstadt.

Einwirkung von Natriumborant auf 8: 1.35 g (5 mMol) **8** werden mit 1 g (Überschuß) *Natriumborant* in 75 ccm DMF 12 Stdn. gerührt. Das Verschwinden der rotvioletten Lösungs-farbe von **8** zeigt, daß die Reaktion beendet ist. Nach der Behandlung mit verd. Salzsäure wird durch Wasser ein hellgelbes Öl ausgefällt, das nach einiger Zeit durch Dekantieren isoliert wird. Zu seiner Lösung in 75 ccm DMF werden unter Rühren 10 g aktiviertes *Mangan(IV)-oxid*³⁸⁾ gefügt. Schon bald danach tritt wieder die rotviolette Lösungs-farbe von **8** auf. Nach 3 Stdn. Rühren wird filtriert, das Filtrat mit Wasser versetzt und das gefällte halbkristalline Produkt aus DMF umgelöst. Ausb. 0.32 g (24%) **8**, Misch-Schmp. ohne Depression.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 8: 1.35 g (5 mMol) **8** werden mit 3 ccm 80proz. *Hydrazinhydrat* (Überschuß) in 125 ccm Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, wobei Schwefelwasserstoff entweicht. Um schwefelhaltige Verunreinigungen zu entfernen, wird zur heißen Lösung 1 g Kupferpulver gegeben und nochmals 5 Min. erhitzt. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. In der Tiefkühltruhe fällt mit über 90% Ausb. *4-Hydroxy-3,5-diphenyl-pyrazol* (**15**) aus. Nochmaliges Umlösen kann in Äthanol oder Benzin (90–100°) vorgenommen werden. Schmp. 239°.

$C_{15}H_{12}N_2O$ (236.3) Ber. C 76.25 H 5.12 N 11.86 O 6.77 akt. H 0.85
Gef. C 75.90 H 5.23 N 11.92 O 6.70 akt. H 0.86
Mol.-Gew. 236 (massenspektrometr.)

IR: Breite Bande von 2700–3700/cm (OH- und NH-Bande enthaltend). Keine Bande im CO-Bereich.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Triketonhydrat 12: 1.28 g (5 mMol) **12** werden mit 3 ccm *Hydrazinhydrat* (80proz., Überschuß) 2 Stdn. unter Rückfluß in 125 ccm Äthanol erhitzt. Aus der eingengten Lösung fällt mit über 90% Ausb. **15** aus, identisch mit dem zuvor beschriebenen Produkt (Misch-Schmp., Analyse, IR-Spektrum).

Einwirkung von Phenylhydrazin auf 8: 1.35 g (5 mMol) **8** werden mit 5 ccm (Überschuß) *Phenylhydrazin* in 125 ccm Äthanol 20 Min. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Man engt i. Vak. ein und versetzt bis zur beginnenden Trübung mit Wasser. Das in der Tiefkühltruhe ausgefallene, gelbe Rohprodukt wird aus Benzin (90–100°) umgelöst. Ausb. 1.27 g (81%) *1,3-Diphenyl-propandion-(1,2)-1-phenylhydrazon* (**16**), Schmp. 115°.

$C_{21}H_{18}N_2O$ (314.4) Ber. C 80.23 H 5.77 N 8.91
Gef. C 80.15 H 5.74 N 8.88 Mol.-Gew. 314 (massenspektrometr.)

IR (CCl₄): NH 3300, C=O 1675, C=N 1610/cm.

NMR: –CH₂– s δ 4.24 (2), –NH– s δ 8.09 (1).

Thermolyse von 8: 1.35 g (5 mMol) **8** werden 20 Min. auf 275° gebracht. Die erkaltete Schmelze wird, in Chloroform oder Benzol (stark grüne Fluoreszenz) aufgenommen, an Aluminiumoxid (neutral) chromatographiert. Eluieren mit Benzin (40–60°) liefert 0.22 g (70%, bezogen auf **8**) elementaren *Schwefel*, mit Benzol werden 0.58 g (56%, bezogen auf **8**) *Tetraphenyl-p-benzochinon* (**17**)³³⁾ und mit Benzol/Chloroform (1:1), Chloroform, Chloroform/Äthanol (1:1) und Äthanol in der gegebenen Reihenfolge fünf weitere Produkte erhalten, die nicht näher untersucht wurden. **17** zeigt die in l. c.³³⁾ aufgeführten Eigenschaften. Misch-Schmp. mit authentischem **17**³³⁾ 308–310° (Analyse).

[286/70]