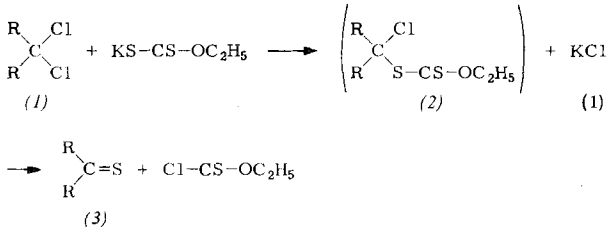
Einwirkung von Kalium-xanthogenat auf Diaryldichlormethane, eine neue Thioketonsynthese [*]

Von Prof. Dr. A. Schönberg und Dipl.-Chem. E. Frese

Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften
der TU Berlin

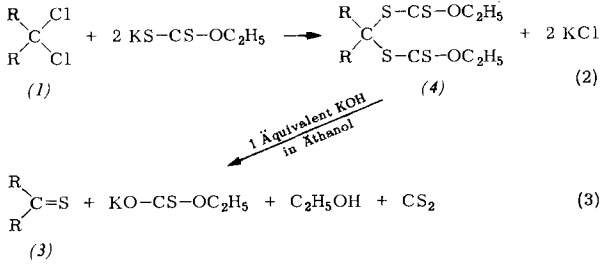
Diaryl-dichlor-methane *(1)* setzen sich mit einem Äquivalent Kalium-xanthogenat zu den nicht zu isolierenden Chlormethyl-xanthogensäureestern *(2)* um, die in exothermer Reaktion in das Thioketon *(3)* und Chlor-thion-ameisensäureester gemäß Gl. (1) zerfallen. Die Reaktion dauert in siedendem Benzin (100–140 °C) oder heißem Dimethylformamid,



in dem das Kalium-xanthogenat gut löslich ist, ca. 1 Std., bei Raumtemperatur ca. 24 Std. Die Ausbeuten der fast schmelzpunkts- und analysenrein anfallenden Thioketone liegen durchweg über 90 %.

Unter anderen sind so hergestellt worden p.p'-Dimethoxythiobenzophenon, Xanthion und 1-Thia-xanthion, ebenso das bisher unbekannte tiefblaugrüne 1.4-Bis-thiobenzoylbenzol, Fp = 140–142 °C.

Die Einwirkung von zwei Äquivalenten Kalium-xanthogenat auf Diaryldichlor-methane führt nach Gl. (2) zur Bildung der wenig bekannten gem. Dixanthogenyl-methane *(4)*, z. B. Diphenyl-dixanthogenyl-methan, Fp = 156 °C, Bis-(4-methoxyphenyl)-dixanthogenyl-methan, Fp = 146 °C.



Diese reagieren mit einem Äquivalent äthanolischer Kalilauge gemäß Gl. (3) unter Bildung von Thioketonen *(3)*, Benderschem Salz und Xanthogensäure, die in Äthanol und CS_2 zerfällt. Die Thermolyse der aufgeführten Dixanthogenyl-methane führt ebenfalls zu Thioketonen *(3)*.

Eingegangen am 2. Dezember 1963 [Z 625]

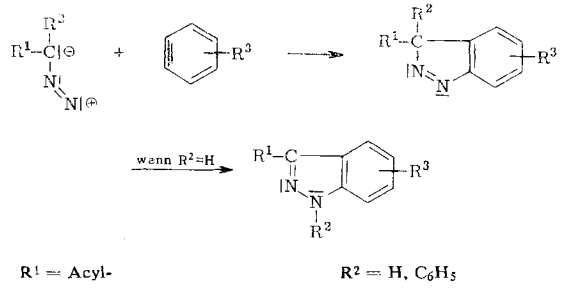
[*] Die kürzlich erschienenen Veröffentlichungen *R. Mayer* u. *H. Berthold*, Chem. Ber. *96*, 3096 (1963) sowie *F. Asinger* u. Mitarbeiter, Angew. Chem. *75*, 1050 (1963) haben uns veranlaßt, einen Teil unserer Untersuchungsergebnisse bekanntzugeben.

Diazocarbonyl-Verbindungen als Dehydrobenzol-Fänger

Von Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. M. Schön

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Dehydrobenzole sind leicht zugänglich [1] und lassen sich in Anwesenheit von Diazoketonen als substituierte Indazole abfangen. Die Reaktion verläuft im Sinne einer „1.3-dipolaren" Addition [2].



Schema 1

In die siedende Lösung einer Mischung der Diazoverbindung mit Isoamylnitrit in Methylenchlorid wurde eine acetonische Anthranilsäure-Lösung eingetropft. Dabei entstanden die in Tabelle 1 aufgeführten Indazole.

Tabelle 1. Nach Schema 1 erhaltene Indazole.

Diazoverbindung	Dehydrobenzol	Reaktionsprodukt	Fp [°C]	Ausb. [%]
Benzoyldiazomethan	C_6H_4	3-Benzoylindazol [3]	189	88
m-Methyl-benzoyl-diazomethan	C_6H_4	3-(m-Methylbenzoyl)-indazol	157	81
p-Chlor-benzoyl-diazomethan	C_6H_4	3-(p-Chlorbenzoyl)-indazol	202	79
β-Naphthoyl-diazomethan	C_6H_4	3-(β-Naphthoyl)-indazol	208	82
Benzoyldiazomethan		3-Benzoyl-5(6)-bromindazol	258–59	71

Die Struktur der neuen Indazole ergibt sich aus den Analysen, den Infrarotspektren und den Derivaten (z. B. 2.4-Dinitrophenylhydrazone). Ferner sind die Reaktionsprodukte zum Teil bereits auf anderem Wege dargestellt worden [3]. Die Versuche, die bisher Ausbeuten über 70 % erbrachten, werden fortgesetzt.

Eingegangen am 8. November 1963 [Z 624]

[1] *L. Friedman* u. *F. M. Logullo*, J. Amer. chem. Soc. *85*, 1548 (1963); s. a. *M. Stiles* u. *R. G. Miller*, ibid. *82*, 3802 (1960); *M. Stiles* u. *R. G. Miller* u. *U. Burckhardt*, ibid. *85*, 1792 (1963); *G. Wittig* u. *R. W. Hoffmann*, Angew. Chem. *73*, 435 (1961).

[2] *R. Huisgen* u. *R. Knorr*, Naturwissenschaften *48*, 716 (1962).

[3] *J. Meisenheimer* u. *A. Diedrich*, Chem. Ber. *57*, 1715 (1924).

Cyclopentadienyl-molybdän-benzol

Von Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. F. J. Kohl

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Beim Studium des Verhaltens von $[C_5H_5MC_6H_6(CO)]^+$-Ionen (M = Mo, W) [1] gegenüber nucleophilen Agentien stießen wir auf eine neuartige Synthese für $C_5H_5MC_6H_6$-π-Komplexe. Setzt man rotes $[C_5H_5MoC_6H_6(CO)]PF_6$ mit Hydrid-Ionen als nucleophilem Reagens um, so wird die Carbonylgruppe eliminiert und man erhält nach

$$[C_5H_5MoC_6H_6(CO)]PF_6 \xrightarrow[0\,°C]{LiAlH_4/THF} C_5H_5MoC_6H_6$$

das stark luftempfindliche Cyclopentadienyl-molybdän-benzol (Fp = 216–218 °C). Die rote, in organischen Medien lös-