

ALEXANDER SCHÖNBERG und EMIL FRESE

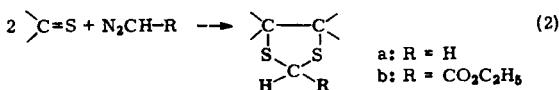
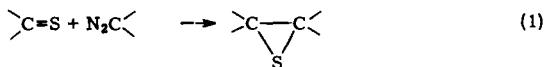
Über die Einwirkung von Diazoessigester und Diazoketonen auf Thioketone. Bildung von β,β -disubstituierten Acrylsäureestern und α,β -ungesättigten Ketonen

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin

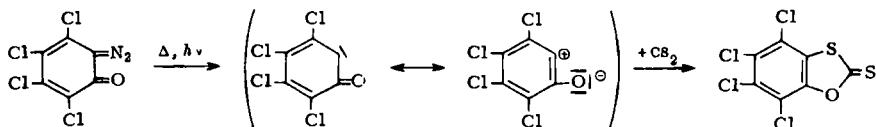
(Eingegangen am 4. April 1963)

Diazoessigester (IIa) und die Diazoketone (IIb–d) reagieren mit Hilfe von Zersetzungskatalysatoren — IIa auch durch Thermolyse — mit den Thioketenen (Ia–d) gemäß (3) unter Bildung von β,β -disubstituierten Acrylsäureestern (z. B. IIIa) bzw. α,β -ungesättigten Ketonen (z. B. IVb). Als Zwischenprodukte werden Äthylensulfide angenommen. Auf die präparative Bedeutung wird hingewiesen.

Die wiederholt untersuchte Einwirkung von Verbindungen der Diaryldiazomethanreihe auf Thioketone führt zu Äthylensulfiden¹⁾ (1), während Diazomethan selbst und bei Raumtemperatur auch Diazoessigester Derivate des 1,3-Dithia-cyclopentans ergeben^{1,2)} (2).



R. HUISGEN und Mitarbb.³⁾ berichteten über die Reaktion von durch Thermo- oder Photolyse gewonnenen aromatischen Ketocarbenen mit der Thiocarbonyl-Gruppe (Phenylsenföl, Schwefelkohlenstoff, Thiobenzoësäure-O-äthylester), wobei unter 1,3-dipolarer Addition Derivate des 1,3-Oxathiols erhalten wurden:



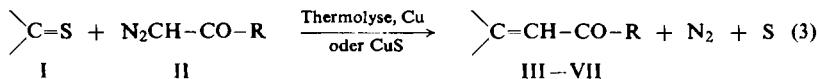
Wir ließen die Diazoverbindungen (IIa–d) in Gegenwart von Kupferpulver oder Kupfer(II)-sulfid auf die Thioketone (Ia–d) in der Wärme einwirken. Unter raschem Reaktionsablauf resultierten gemäß (3) die Verbindungen III–VII. IIa setzte sich

¹⁾ A. SCHÖNBERG, Methoden d. organischen Chemie (Houben-Weyl); Band IX, S. 158, 734, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

²⁾ Über die Reaktion von Thioketonen mit Diazoessigester bei Raumtemperatur berichten wir in Kürze ausführlich.

³⁾ R. HUISGEN, H. KÖNIG, G. BINSCH und H. J. STURM, Angew. Chem. 73, 368 [1961].

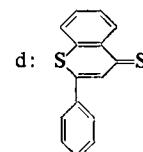
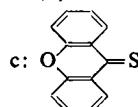
mit Ic und Id beim Erwärmen auch ohne Katalysator um, wobei die gleichen Produkte mit fast denselben Ausbeuten, jedoch unter erheblicher Reaktionsverzögerung, entstanden. Somit erfolgte eine Thiocarbonyl-Olefinierung unter Substitution des Thioketonschwefels durch den Carbenrest der Diazoverbindungen.



Thioketone (I)



- Ia: Ar = C₆H₅
b: Ar = (p)CH₃O·C₆H₄



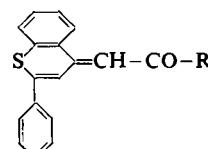
Diazoverbindungen (II)

- IIa: N₂CHCO₂C₂H₅
b: N₂CH·CO·C₆H₄·CO·CHN₂
- c: (p)O₂N·C₆H₄·CO·CHN₂
d: (p)CH₃O·C₆H₄·CO·CHN₂

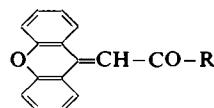
Reaktionsprodukte (III-VII)



- IIIa: Ar = C₆H₅
b: Ar = (p)CH₃O·C₆H₄



- VIA: R = OC₂H₅
b: R = (p)O₂N·C₆H₄



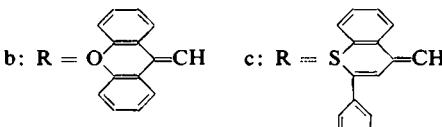
- IVa: R = OC₂H₅
b: R = (p)O₂N·C₆H₄
c: R = (p)CH₃O·C₆H₄



- VIIa: R = ((p)CH₃O·C₆H₄)₂C=CH

((p)CH₃O·C₆H₄)₂C(CH·CO·C₆H₄·NO₂(p))

V



Wir nehmen an, daß die aus den Diazoverbindungen durch Thermolyse oder Zersetzungskatalysatoren entstandenen Ketocarbene mit der Thiocarbonyl-Gruppe der Thioketone analog (1) zunächst Äthylensulfide bilden, aus denen der Schwefel mittels Kupfers in der Wärme oder durch höhere Temperaturen allein eliminiert wird. Bei Anwendung von Kupferpulver ließ sich das entstandene Kupfer(II)-sulfid nach üblichen Methoden nachweisen. Analoge Umwandlungen der Äthylensulfide sind wiederholt beschrieben worden⁴⁾. Die bekannte, langsam verlaufende Überführung der Thioketone in die entsprechenden *symmetrischen* Äthylen⁵⁾ mit Hilfe von Kupferpulver wurde von uns nicht beobachtet.

4) vgl. I. c.¹⁾, S. 166, 167.

5) A. SCHÖNBERG, O. SCHÜTZ und S. NICKEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1375 [1928].

Die Umsetzungen mit IIa und IIc wurden in siedendem Benzin (100–140°) ausgeführt. Da IIb und IIc hierin sowie in anderen (auch aromatischen) Kohlenwasserstoffen sehr schwer löslich sind, arbeiteten wir in Diäthylenglykoldimethyl- oder -diäthyläther, die sich für derartige Reaktionen sehr gut eignen. Im Temperaturbereich von 80–170° (Hauptreaktion zwischen 120 und 150°) waren die Umsetzungen je nach Komponenten zwischen 15 und 50 Minuten bei durchschnittlich guten Ausbeuten (teilweise über 90%) beendet.

KONSTITUTIONSAUFLÄRUNG DER UMSETZUNGSPRODUKTE

Die Konstitution von IIIa, gewonnen aus Ia und IIa, wurde durch Vergleich der durch Hydrolyse von IIIa erhaltenen β,β -Diphenyl-acrylsäure mit unabhängig synthetisiertem Material gesichert^{6a, b; 7)}. Entsprechendes gilt für IIIb⁸⁾ und IVa⁹⁾. Pyrolytische Decarboxylierung von β,β -Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-acrylsäure, aus IIIb durch Verseifung erhalten, ergab das bekannte 1,1-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-äthylen¹⁰⁾. Analog verhielt sich die aus IVa gewonnene Xanthyliden-essigsäure, wobei das von A. A. GOLDBERG und Mitarb.⁹⁾ als *Methylen-xanthen* beschriebene Produkt entstand. Die Konstitutionsvorschläge für die übrigen Verbindungen beruhen auf Analogieschlüssen, zu denen die gleichartige Synthese, die Eigenschaften (Farbe usw.) und die Auswertung der IR-Spektren berechtigen. Eine weitere Stütze bildet das thermochrome Verhalten von IVa, IVc und VIIb¹¹⁾.

Es wurde versucht, IVa und VIa durch Carbonyl-Olefinierung (Wittig-Reaktion) darzustellen. Die Behandlung von Xanthion (Ic) bzw. Xanthon, sowie 1,4-Dithioflavon (Id) bzw. 1-Thioflavon mit Triphenylphosphin-carbäthoxymethylen, ($C_6H_5)_3P=CHCO_2C_2H_5$, führte jedoch nicht zu den gewünschten Verbindungen*).

Dem HERRN SENATOR FÜR WIRTSCHAFT UND KREDIT (Berlin) sind wir für finanzielle Unterstützung, der FARBFENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen, für Überlassung von Chemikalien zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die angegebenen Benzinfractionen, Diazoessigester und Kupferpulver waren handelsüblich. Diäthylenglykoldimethyl- und diäthyläther wurden durch mehrstdg. Kochen und Destillieren über Natrium gereinigt und absolutiert. Kupfersulfid wurde mittels Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Kupfersalzlösungen gefällt und anschließend getrocknet und gepulvert. Die Diazoketone wurden nach bekannten Verfahren hergestellt¹²⁾.

- *^{a)} Die neue Arylsäureestersynthese ist Gegenstand einer Patentanmeldung.
- 6) a) H. RUPE, Liebigs Ann. Chem. 393, 141 [1913]; b) W. SCHLENK und E. BERGMANN, ebenda 463, 237 [1928].
- 7) P. LIPP, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 571 [1923].
- 8) L. H. KLEMM und G. M. BOWER, J. org. Chemistry 23, 344 [1958].
- 9) WARD, BLENKINSOP & Co., LTD., LONDON (Erf. A. A. GOLDBERG und A. H. WRAGG), Brit. Pat. 822720 [1959]; C. 1961, 3154.
- 10) P. PFEIFFER und R. WIZINGER, Liebigs Ann. Chem. 461, 144 [1928].
- 11) Wir fanden, daß viele mono- und disubstituierte 9-Methylen-xanthene thermochromes Verhalten zeigen, worüber wir in Kürze berichten werden.
- 12) 1,4-Diazoacetyl-benzol (IIb), B. I. DASHEVSKAYA und I. B. LEVITSKAYA, C. A. 48, 10710 [1954]; *p*-Nitro-diazo-acetophenon (IIc), P. YATES, Tetrahedron [London] 18, 888 [1962]; *p*-Methoxy-diazo-acetophenon (IId), A. I. VOGEL, Practical Organic Chemistry, S. 905, Longmans, Green & Co., London 1956.

β,β -Diphenyl-acrylsäure-äthylester (IIIa): In der siedenden Suspension von 3–4 g *Kupfersulfid* in 125 ccm Benzin (100–140°) wurden unter Durchleiten von Reinstickstoff 5.94 g *Ia* gelöst; man ließ im Laufe von 25 Min. 4 ccm *IIa* in 20 ccm Benzin (100–140°) zutropfen, kochte nach Zugabe von ca. 1 g *Kupferpulver* (zur Entfernung ausgeschiedenen Schwefels) 25 Min. unter Rückfluß, filtrierte das heiße Reaktionsgemisch, wusch den Rückstand 2 mal mit je 30 ccm heißem Benzol und zog die Lösungsmittel i. Vak. ab. Destillation des öligen Rückstandes ergab *IIIa*, Sdp.₁₅ 204° (Lit.^{6b}): Sdp.₁₇ 207°.

β,β -Diphenyl-acrylsäure: Ansatz wie oben. Der ölige Rückstand (ohne ihn zu destillieren) wurde mit 60 ccm 12-proz. *Natronlauge* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; nach dem Abkühlen säuerte man die durch Verharzung etwas verfärbte Lösung mit Salzsäure an, löste die nach einiger Zeit abfiltrierten Kristalle in Äthanol, verdünnte die Lösung mit Wasser auf ca. 80%, kochte mit Tierkohle auf, filtrierte heiß und verdünnte das Filtrat mit Wasser auf ca. 45%. **β,β -Diphenyl-acrylsäure** kristallisierte in feinen, farblosen Nadeln. Schmp. 161° (Lit.^{6,7}): 162°, Misch-Schmp. ohne Depression. Ausb. 5.10 g (75% d. Th.).

C₁₅H₁₂O₂ (224.3) Ber. C 80.33 H 5.39 Gef. C 80.54 H 5.48

β,β -Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-acrylsäure-äthylester (IIIb) und β,β -Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-acrylsäure: 3.87 g *Ib* wurden unter Reinstickstoff in 125 ccm siedendem Benzin (100–140°) gelöst, ca. 4 g *Kupferpulver* und 3.5 ccm *IIa* hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 25 Min. unter Rückfluß gekocht. Die hellgelbe Lösung wurde heiß filtriert, der Rückstand mit heißem Benzol nachgewaschen und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das ölige Produkt, hauptsächlich *IIIb* enthaltend, wurde mit 70 ccm 12-proz. *Natronlauge* 2 1/2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, die Lösung einige Zeit im Eisschrank aufbewahrt und anschließend von 70 mg *p,p'*-Dimethoxy-benzophenon¹³⁾ abfiltriert. Nach Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure und einigem Stehenlassen wurden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, in 75-proz. Äthanol gelöst, die Lösung mit Tierkohle behandelt, filtriert und mit Wasser auf ca. 40% verdünnt. Feine, farblose Nadeln, Schmp. 147–148° (Zers.) (Lit.⁸): 146.5–147°). Ausb. 3.60 g (84% d. Th.).

Aus 12.9 g *Ib* wurden 12.9 g β,β -Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-acrylsäure erhalten (91% d. Th.).

C₁₇H₁₆O₄ (284.3) Ber. C 71.82 H 5.67 Gef. C 71.78 H 5.65

1,1-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-äthylen: 4.5 g β,β -Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-acrylsäure wurden während 25 Min. bei 150–180° decarboxyliert und die erkaltete, erstarrte Schmelze aus Äthanol, unter Zusatz von Tierkohle, umkristallisiert. Schmp. 143° (Lit.¹⁰): 142–143°). Ausb. 3.2 g (96% d. Th.).

C₁₆H₁₆O₂ (240.3) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 79.88 H 6.84

Xanthyliden-essigsäure

a) 3.18 g *Ic* wurden mit ca. 3.5 g *Kupferpulver* und 4.5 ccm *IIa* in 125 ccm Benzin (100 bis 140°) 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, die hellgelbe Reaktionslösung heiß filtriert, der Rückstand mit heißem Benzol nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht (Rückstand A). Dieser wurde in 125 ccm Äthanol aufgenommen und mit 45 ccm 8-proz. *Natronlauge* 2 Stdn. unter Rückflußkochen versetzt. Nach weitgehendem Abziehen des Äthanols i. Vak. wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, der entstehende Niederschlag nach einiger Zeit abfiltriert, in Wasser aufgeschlämmt, abgenutscht, mehrfach mit Wasser gewaschen und getrocknet. **Xanthyliden-essigsäure** kam aus Benzol (unter Zugabe von Benzin (40–60°)) in gelben Nadeln vom Schmp. 140° (Zers.) (Lit.⁹: 142°). Ausb. 3.10 g (87% d. Th.)¹⁴⁾.

C₁₅H₁₀O₃ (238.2) Ber. C 75.62 H 4.23 Gef. C 75.42 H 4.17

¹³⁾ *p,p'*-Dimethoxy-benzophenon stammt aus dem Ausgangsmaterial und beträgt 1.8% des selben.

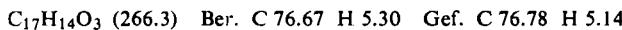
¹⁴⁾ vgl. I. c.⁹: Gesamtausb. 25% d. Th., bez. auf Xanthydrol.

b) 2.66 g *IVa* wurden in 100 ccm Äthanol mit 30 ccm 8-proz. *Natronlauge* wie zuvor Rückstand A behandelt. Schmp. 140°, Misch-Schmp. ohne Depression. Ausb. 2.20 g (92% d. Th.).

Xanthyliden-essigsäure-äthylester (IVa):

a) 3.18 g *Ic* wurden wie oben unter a) bis zum Rückstand A behandelt. Dieser wurde in Benzin (40–60°) gelöst und mit Benzin (bis 40°) versetzt. Bei –15° kristallisierte *IVa* in blaßgelblichen, mikroskopisch feiner Nadeln aus. Schmp. 62–63° (orangegelbe Schmelze). Ausb. 3.80 g (95% d. Th.).

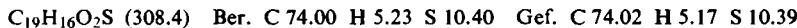
b) 2.12 g *Ic* wurden mit 3 ccm *IIa* in 100 ccm Benzin (100–140°) 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht und die hellgelbe Lösung anschließend durch 15 min. Erhitzen mit 1 g *Kupferpulver* von ausgeschiedenem Schwefel befreit. Aufarbeitung wie bei a). Ausb. 2.50 g (94% d. Th.). Misch-Schmp. ohne Depression.



Methylen-xanthen: 2.38 g *Xanthyliden-essigsäure* wurden bei 140–160° decarboxyliert (15 Min.) und das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat war *Methylen-xanthen* in farblosen Tafeln erhältlich. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, selbst in Benzin (bis 40°), äußerst leicht löslich. Schmp. 112° (Lit.⁹: 112°). Ausb. 0.51 g (26% d. Th.).

4-Carbäthoxymethylen-2-phenyl-[1,4-thiochromen] (VIa):

a) 2.54 g *Id* wurden mit 3 g *Kupferpulver* und 2.5 ccm *IIa* in 100 ccm Benzin (100–140°) 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Die intensiv gelbe Reaktionslösung wurde heiß filtriert, der Rückstand mehrfach mit heißem Benzol nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Umlösen aus Äthanol ergab *VIa* in intensiv gelben, langen Nadeln vom Schmp. 110°. Ausb. 2.95 g (96% d. Th.).

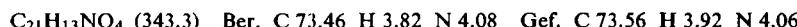


b) 2.54 g *Id* wurden mit 3 ccm *IIa* in 100 ccm Benzin (100–140°) 10 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. Nach Stehenlassen im Eisschrank kristallisierten 2.55 g *VIa* aus. Einengen der Mutterlauge lieferte weitere 0.6 g stärker verunreinigtes *VIa*. Aus Äthanol kamen 2.90 g (94% d. Th.). Misch-Schmp. ohne Depression.

Xanthyliden-p-methoxy-acetophenon (IVc): 2.12 g *Ic* wurden mit 3 g *Kupferpulver* und 1.76 g *Id* in 100 ccm Benzin (100–140°) 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die gelbe Lösung wurde heiß filtriert, der Rückstand mit heißem Benzol gewaschen und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Aus Isopropylalkohol oder Äthanol kam *IVc* in intensiv gelben, orangestrichigen Nadeln vom Schmp. 127°. Ausb. 2.95 g (90% d. Th.).



Xanthyliden-p-nitro-acetophenon (IVb): 2.12 g *Ic* und 1.91 g *IIc* wurden in 50 ccm Diäthylenglykoldiäthyläther bei ca. 75° gelöst, mit 3 g *Kupferpulver* versetzt und 10 Min. auf 120–130° Innentemperatur gebracht. Nach Temperatursteigerung auf 150° wurde die dunkelrote Lösung abgenutscht, der Rückstand 2 mal mit je 10 ccm Diäthylenglykoldiäthyläther von 150° ausgewaschen, das etwa 60° heiße Filtrat unter Rühren mit Eis versetzt und in den Eisschrank gestellt. Ausgefallenes *IVb* wurde abgenutscht, mehrfach mit Wasser gewaschen und feucht aus Äthanol, unter Zusatz von wenig Tierkohle, umkristallisiert. Tieffangeschädigte, mikroskopisch feine Nadeln vom Schmp. 148° (tieffrote Schmelze). Ausb. 2.95 g (86% d. Th.).



[p,p'-Dimethoxy-diphenyl-methylen]-p-nitro-acetophenon (V): 2.58 g *Ib*, 1.91 g *IIc* und 3 g *Kupferpulver* wurden bei ca. 80° unter Reinstickstoff in 40 ccm Diäthylenglykoldimethyläther

eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Min. auf 110–120° Innentemperatur erwärmt, in weiteren 10 Min. auf 120–130° gebracht und dann 10–15 Min. auf 150° erhitzt. Nach sofortigem Abnutschen wurde der Rückstand 2 mal mit je 10 ccm Diäthylenglykoldimethyläther von 150° gewaschen, das kalte Filtrat unter Röhren mit 60 ccm Eiswasser versetzt und in den Eisschrank gestellt. Auskristallisiertes *V* wurde in Benzin (40–60°) aufgeschlämmt, abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Zitronengelbe, feine Nadeln vom Schmp. 134° (orange-farbene Schmelze). Ausb. 3.40 g (87% d. Th.).

$C_{23}H_{19}NO_5$ (389.4) Ber. C 70.94 H 4.92 N 3.60 Gef. C 70.71 H 5.14 N 3.86

4-[*p*-Nitro-benzoylmethylen]-2-phenyl-[1,4-thiochromen] (*VIb*): 2.54 g *Id*, 1.91 g *IIC* und 3 g *Kupferpulver* wurden in 70 ccm Diäthylenglykoldiäthyläther von 70° eingetragen, zunächst 10 Min. auf 125–135° und anschließend auf 165° erwärmt; die Lösung wurde sofort abgenutscht und der Rückstand 3 mal mit je 20 ccm Diäthylenglykoldiäthyläther von 170° nachgewaschen. In die auf 80° abgekühlte, tiefrote Lösung rührte man 130 ccm 30-proz. Äthanol ein. *VIb* kristallisierte im Eisschrank in zinnoberroten Nadeln, die aus Tetrachlorkohlenstoff umgelöst und i. Hochvak. bei 80° getrocknet wurden. Schmp. 222–224° (tiefrote Schmelze). Ausb. 3.37 g (87% d. Th.).

$C_{23}H_{15}NO_3S$ (385.4) Ber. C 71.67 H 3.92 N 3.63 S 8.32

Gef. C 71.51 H 4.05 N 3.67 S 8.33

1,4-Bis-xanthylidenacetyl-benzol (*VIIb*): 2.12 g *Ic*, 1.07 g *IIb* und 3 g *Kupferpulver* wurden in 50 ccm Diäthylenglykoldiäthyläther von 80° eingetragen. Man erwärmt das Reaktionsgemisch 5 Min. auf 130–140°, weitere 5 Min. auf 140–150°, anschließend auf 170° und saugt nach Zugabe von etwas Tierkohle ab. Der Rückstand wurde 2 mal mit je 15 ccm Diäthylenglykoldiäthyläther von 170° ausgewaschen und in das auf 60° abgekühlte Filtrat 90 ccm Eiswasser eingerührt. Im Eisschrank auskristallisiertes *VIIb* wurde aus Diäthylenglykoldiäthyläther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (klein Mengen aus CCl_4 allein) umgelöst und die mikroskopisch feinen, gelben Nadeln i. Hochvak. bei 80–100° getrocknet. Schmp. 244–246° (tieforangefarbene Schmelze). Ausb. 2.23 g (85% d. Th.).

$C_{36}H_{22}O_4$ (518.5) Ber. C 83.38 H 4.28 Gef. C 83.18 H 4.15

1,4-Bis-[β,β -bis-(*p*-methoxy-phenyl)-acryloyl]-benzol (*VIIa*): 2.58 g *Ib*, 1.07 g *IIb* und 3 g *Kupferpulver* wurden unter Reinstickstoff in 35 ccm Diäthylenglykoldiäthyläther von 80° eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde 15 Min. auf 125–135°, weitere 15 Min. auf 135 bis 145° und schließlich auf 160° erwärmt. Nach Zusatz von etwas Tierkohle wurde abgenutscht, der Rückstand mit 10 ccm Diäthylenglykoldiäthyläther von 170° gewaschen und das auf 40° abgekühlte Filtrat mit einem großen Überschuß Benzin (bis 40°) versetzt. Das im Eisschrank auskristallisierte Rohprodukt wurde aus Toluol umgelöst und i. Vak. getrocknet. Mikroskopisch feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 154–156° (hellorangefarbene Schmelze). Ausb. 2.50 g (82% d. Th.).

$C_{40}H_{34}O_6$ (610.7) Ber. C 78.67 H 5.61 Gef. C 78.41 H 5.72

1,4-Bis-[*(2*-phenyl-thiochromenylden-(4))-acetyl]-benzol: 2.54 g *Id*, 1.07 g *IIb* und ca. 3 g *Kupferpulver* wurden in 80 ccm Diäthylenglykoldiäthyläther von etwa 80° eingetragen. Das Reaktionsgemisch erwärmt man 10 Min. auf 140–150°, weitere 10 Min. auf 150–160° und schließlich auf 180°. Nach Zusatz von etwas Tierkohle wurde abgenutscht, der Rückstand 3 mal mit je 15 ccm Diäthylenglykoldiäthyläther von 180° gewaschen und in das abgekühlte Filtrat zunächst 15 ccm Äthanol und dann 100 ccm Wasser eingerührt. Das über Nacht im Eisschrank ausgefallene rohe *VIIc* wurde abfiltriert und aus Toluol umgelöst. Hellrote Nadeln Schmp. vom 275–277° (tiefrote Schmelze). Ausb. 2.64 g (88% d. Th.).

$C_{40}H_{26}O_2S_2$ (602.7) Ber. C 79.70 H 4.35 S 10.64 Gef. C 79.71 H 4.29 S 10.52

Versuche zur Carbonyl-Olefinierung nach Wittig: Von *Ic*, *Id*, *Xanthon* und *Thioflavon* wurde jeweils 0.01 Mol mit 0.01 Mol *Triphenylphosphin-carbäthoxymethylen* in 125 ccm absol. Benzol unter Reinstickstoff 30 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Umsetzung wurde in keinem Fall festgestellt.

Nachweis von Kupfersulfid: In allen Fällen, wo Kupferpulver angewandt wurde, löste man das Kupfersulfid mit wäßr. Kaliumcyanid aus dem Reaktionsrückstand und schied es, nach Abfiltrieren, aus dem Filtrat mit verd. Mineralsäure wieder ab.

Nachweis der Thermochromie: Das reversible, thermochrome Verhalten wurde lediglich qualitativ untersucht, für quantitative Betrachtungen siehe l. c.¹¹⁾. Einige mg Substanz wurden in einigen ccm Phthalsäuredimethylester oder α -Chlor-naphthalin gelöst, die kalte Lösung geteilt und 1 Tl. zum Sieden erhitzt. Der Farbvergleich ergab folgendes: *IVa* in der Kälte schwach blaßgelb, in der Wärme deutlich tiefer gelb; *IVc* in der Kälte zitronengelb, in der Wärme intensiver gelb; *VIIb* in der Kälte gelb (leicht orangestrichig), in der Wärme intensiv gelborange.

IR-Spektren: Die IR-Spektren wurden von KBr-Preßlingen aufgenommen.

- a) α,β -Ungesättigte Säuren: β,β -Diphenyl-acrylsäure: $\nu_{C=O} = 1685/cm$, β,β -Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-acrylsäure: $\nu_{C=O} = 1675/cm$, Xanthyldien-essigsäure: $\nu_{C=O} = 1677/cm$.
- b) α,β -Ungesättigte Ester: *IVa*: $\nu_{C=O} = 1703/cm$; *VIA*: $\nu_{C=O} = 1687/cm$.
- c) α,β -Ungesättigte Ketone: *IVb*: $\nu_{C=O} = 1647/cm$, *IVc*: $\nu_{C=O} = 1643/cm$, *V*: $\nu_{C=O} = 1655/cm$, *VIb*: $\nu_{C=O} = 1630/cm$, *VIIa*: $\nu_{C=O} = 1640/cm$, *VIIb*: $\nu_{C=O} = 1643/cm$, *VIIc*: $\nu_{C=O} = 1620/cm$.