

ALEXANDER SCHÖNBERG, BARBARA KÖNIG und EMIL FRESE

Organische Schwefelverbindungen, XLV¹⁾

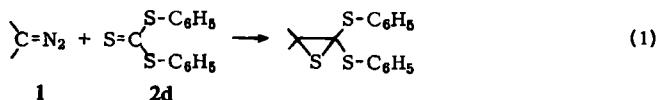
Untersuchungen über die Einwirkung von 4.5-Dioxo-2-thioxo-1.3-dithiolan und Thion-kohlensäureestern auf Diaryl-diazomethane

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der
Technischen Universität Berlin

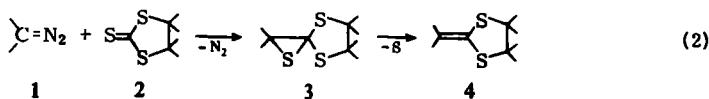
(Eingegangen am 6. März 1965)

4.5-Dioxo-2-thioxo-1.3-dithiolan (**2a**) setzt sich mit den Diaryl-diazomethanen **1a–e** rasch zu den Episulfiden **3a–e** gemäß (2) um, während 2-Thioxohexahydro-1.3-benzodithiolan (**2b**) und 2-Thioxo-1.3-dithiolan (**2c**) nur mit 9-Diazo-xanthen (**1d**) in diesem Sinne reagieren. Die so erhaltenen Episulfide **3** gehen leicht unter Schwefeleliminierung in die entsprechenden, farbigen Äthylen-derivate **4** über. Der Bildungsmechanismus wird besprochen. Versuche, Thion- oder Thiol-thion-kohlensäureester mit Diaryl-diazomethanen (**1**) gemäß (1) umzusetzen, waren erfolglos. Hier trat Zersetzung der Diazoverbindungen unter Stickstoffabspaltung ein.

Es ist bekannt²⁾, daß sich Trithio-kohlensäureester, z. B. Diphenyl-trithiocarbonat (**2d**), mit Diaryl-diazomethanen (**1**) nach Gleichung (1) zu Episulfiden umsetzen lassen.



Für diese Reaktion haben wir neue Beispiele gefunden und die Anwendbarkeit auf 4.5-Dioxo-2-thioxo-1.3-dithiolan (**2a**) mit Erfolg sichergestellt, während dies für die cyclischen Trithio-kohlensäureester **2b, c** nur bedingt zutraf, siehe (2).



2a reagierte mit allen Diaryl-diazomethanen **1** gemäß (2) zu Episulfiden (**3**). Die Ester **2b** und **2c** bedurften jedoch einer sehr reaktiven Diazoverbindung, z. B. 9-Diazo-xanthen (**1d**), um zu **3** bzw. **4** zu reagieren. Auf die weniger reaktiven Verbindungen **1a–c** wirkten **2b** und **2c** unter den gegebenen Bedingungen (Raum-

1) XXXIV. Mitteil.: *A. Schönberg, A. Fateen und A. Samour, J. Amer. chem. Soc.* **79**, 6020 (1957). Die seit 1957 erschienenen Schwefelarbeiten wurden in die Serie nicht eingegliedert, was wie folgt nachgeholt wird: *A. Schönberg und Mitarbb., XXXV. Mitteil.: J. org. Chemistry* **23**, 104 (1958); *XXXVI.: J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6312 (1958); *XXXVII.: Chem. Ber.* **93**, 2149 (1960); *XXXVIII.: ebenda* **95**, 1910 (1962); *XXXIX.: ebenda* **95**, 2144 (1962); *XL.: ebenda* **95**, 2810 (1962); *XLI.: ebenda* **95**, 3077 (1962); *XLII.: ebenda* **96**, 1256 (1963); *XLIII.: ebenda* **96**, 2420 (1963); *XLIV.: Angew. Chem.* **76**, 98 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 313 (1964).

2) *A. Schönberg und L. v. Vargha, Liebigs Ann. Chem.* **483**, 176 (1930).

temperatur oder leichtes Erwärmen) lediglich katalytisch zersetzend. An einer Reaktion gemäß (2) nahmen sie in diesen Beispielen nicht teil, sondern konnten wieder



1a: Diphenyl-diazomethan

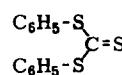
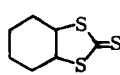
1b: Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-diazomethan

1c: 9-Diazo-fluoren

1d: 9-Diazo-xanthen

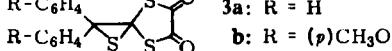
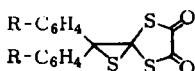
1e: 9-Diazo-thioxanthen

Thion-Verbindungen 2

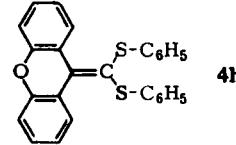
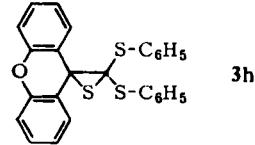
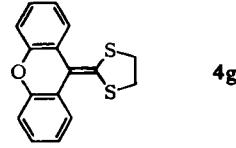
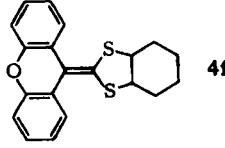
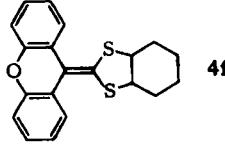
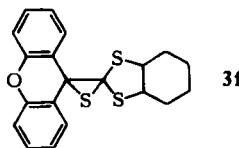
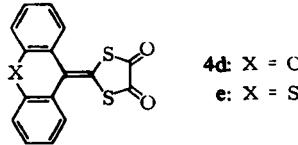
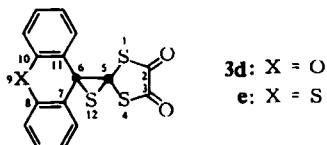
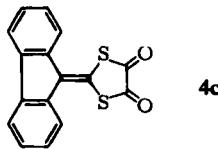
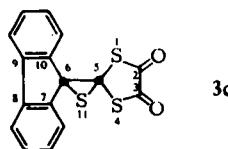
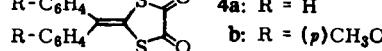
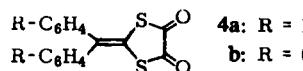


Reaktionsprodukte

Episulfide 3



Äthylene 4



isoliert werden. **1a – c** wurden ebenso wie nach (5) zu symmetrischen Äthylenen oder Ketazinen zersetzt.

Bemerkenswert ist die außerordentliche Reaktivität von **2a**. Bei der Zugabe der festen Verbindungen **1a – e** zu **2a**, nur teilweise in Äther gelöst, setzte eine fast momentane Umsetzung ein. Infolge exothermer Reaktion und stürmischer Stickstoffentwicklung konnte **1** nur in kleinen Portionen zugesetzt werden. Die Gesamtreaktionszeit betrug einige Minuten, noch während des Reaktionsverlaufes kristallisierten die Episulfide **3a – e** analysenrein aus.

Die nach (2) entstandenen Episulfide **3** sind äußerst empfindlich, nur in festem Zustand bei Lichtausschluß einigermaßen beständig und nicht umkristallisierbar: In Lösung wird schon bei Raumtemperatur der Episulfidschwefel eliminiert, was durch Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante erheblich begünstigt wird. Z. B. löste sich das fast farblose **3d** in Dimethylsulfoxid unter sehr schneller Farbänderung von Gelb über Orange nach Tiefrot auf, worauf alsbald die Kristallisation des tiefroten **4d** begann. Für den Mechanismus unter diesen Bedingungen ist der Ablauf über ein Betain nach (3) in Betracht zu ziehen. Präparativ erhielt man die Verbindungen **4** aus **3** mit Kupferpulver in siedendem Benzol mit hoher Ausbeute.



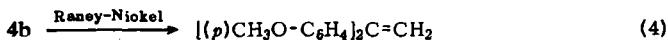
Die Konstitutionsvorschläge für **3a – h** beruhen auf Analysen sowie Analogieschlüssen, zu denen ähnlich verlaufende Synthesen^{2,3)} berechtigen. Weiterhin steht die leichte Überführbarkeit von **3** in **4** mit der Erfahrung in Einklang^{2,3)}.

Mit einigen Äthylenen **4** wurden Reaktionen durchgeführt, die die vorgeschlagene Konstitution stützen. So konnte Fluorenon in ca. 90-proz. Ausbeute aus **4c** durch Chromsäureoxydation in Eisessig erhalten werden, was beweist, daß **4c** ein Fluoren- und nicht ein Phenanthrenderivat ist, das durch Ringerweiterung des Fluorengerüstes hätte entstehen können.

Von ähnlicher Bedeutung ist die leicht verlaufende saure Hydrolyse der Äthylen **4f – h**, die mit guter Ausbeute Xanthone liefert⁴⁾.

4b und **4d** konnten nach dieser Methode nicht gespalten werden und wurden unverändert isoliert.

Die bekannte Aufspaltung des 1,3-Dithia-cyclopantanringes durch Raney-Nickel⁵⁾ konnte mit Erfolg auf **4b** übertragen werden, wobei in ca. 30-proz. Ausbeute 1,1-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-äthylen entstand.



Eine weitere Stütze bildet, in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen an gewissen 9-Methylen-xanthenen⁶⁾, das reversible thermochrome Verhalten von **4d** und den Ketenmercaptalen **4f – h**.

³⁾ A. Schönberg, Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Band IX, S. 158 (Schema B), G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

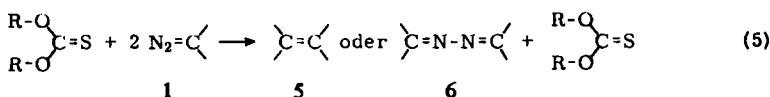
⁴⁾ Wir haben ähnlich leicht verlaufende Hydrolysen gewisser 9-Methylen-xanthene untersucht, über die wir demnächst ausführlich berichten.

⁵⁾ Organic Reactions, Band XII, S. 378 ff., John Wiley & Sons, Inc., New York 1962.

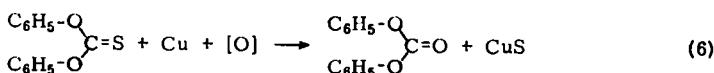
⁶⁾ A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. 96, 2420 (1963).

VERSUCHE MIT THION- UND THIOL-THION-KOHLENSÄUREESTERN

Versuche, *O,O*-Diphenyl- und *O,O*-Diäthyl-thiocarbonat sowie Diäthyl-trithiocarbonat mit **1** gemäß (2) umzusetzen, führten nicht zum gewünschten Erfolg. Die Thiocarbonylgruppen dieser Ester übten auf **1** eine zersetzungskatalytische Wirkung aus, wobei entweder symmetrische Äthylene (**5**) oder Ketazine (**6**) resultierten (**5**).



Die Thionester blieben stets unverändert. Auch eine Erhöhung der Reaktions-temperatur führte ebensowenig wie die Zugabe von Kupferpulver bei Versuchsdurch-führung unter Reinstickstoff zum Ziel. Wurde jedoch bei Luftzutritt gearbeitet, so konnte bei Verwendung von *O,O*-Diphenyl-thiocarbonat neben Äthylen (**5**) oder Ketazin (**6**) fast quantitativ Kupfersulfid und Diphenylcarbonat isoliert werden. Blindversuche ergaben, daß auch ohne Gegenwart von **1** Diphenylcarbonat in sie-dendem Benzin (100–140°) mit Hilfe von Kupferpulver gebildet wurde, wobei die auftretende violette Anlauffarbe des im Überschuß vorhandenen Kupferpulvers auf eine heterogene Oberflächenkatalyse schließen läßt.



Dem Herrn Senator für Wirtschaft und Kredit (Berlin) sind wir für finanzielle Unter-stützung, Frau Dr. U. Faass für Ausführung der Analysen und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, für Überlassung von Raney-Nickel zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁷⁾

Die von Krebs und Gattow⁸⁾ beschriebene Darstellung von **2a** wurde von uns vereinfacht, wobei unter anderem das Arbeiten bei –78° vermieden werden konnte. Die Darstellung von 9-Diazo-xanthen (**1d**) ist abhängig vom Reinheitsgrad seines Ausgangsstoffes Xanthon-hydrazen, gewonnen aus Xanthion und Hydrazinhydrat⁹⁾. Da vor allem bei der Herstellung größerer Mengen das Hydrazen schwefelhaltige Verunreinigungen enthält, die **1d** zersetzen, geben wir eine verbesserte Vorschrift.

4,5-Dioxo-2-thioxo-1,3-dithiolan (2a): 3 l etwa 12-proz. Salzsäure von 0° wurden unter Eis/Kochsalz-Kühlung mit 100 ccm Chloroform von –20° unterschichtet. Unter starkem Rühren gab man während 5 Min. 90.0 g *Bariumtrithiocarbonat* zu. Die währ. Phase wurde dann abgetrennt und das ausgefallene *Bariumchlorid* mit weiteren 100 ccm Chloroform (–20°) ausgezogen. Die vereinigten Chloroformlösungen wurden bei –20° zunächst 15 Min. und darauf 1 Stde. über wenig Calciumchlorid, dann wieder 15 Min. und darauf 1 Stde. jeweils über wenig Phosphorpentoxyd getrocknet. Zu der so gewonnenen *Trithiokohlensäure-*

⁷⁾ Bemerkungen zur Herstellung der Diaryl-diazomethane siehe A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. **95**, 2810 (1962).

⁸⁾ B. Krebs und G. Gattow, Angew. Chem. **75**, 978 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 618 (1963).

⁹⁾ A. Schönberg und Th. Stolpp, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3114 (1930).

Lösung¹⁰⁾ tropfte man sofort im Eisbad 40 g *Oxalylchlorid* in 50 ccm absol. Chloroform innerhalb von 20 Min., steigerte die Badtemperatur dann während einer Stde. auf 50–55° und behielt sie weitere 20 Min. bei. Die Reaktionslösung wurde i. Vak. bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht. Ausb. 43.4 g **2a** (72%, bez. auf Bariumtrithiocarbonat). Schmp. der weinroten Nadeln 63–64° (Lit.⁸⁾: 66°). **2a** wurde bei –20° aufbewahrt und vor Gebrauch aus absol. Benzin (90–100°) bei 55–60° Innentemperatur schnell umkristallisiert.

Xanthonhydrazon: 53 g *Xanthion* wurden in 700 ccm Benzol heiß gelöst und mit 250 ccm heißem Äthanol versetzt. In die leicht siedende Lösung ließ man innerhalb von einer Stde. 35 ccm *Hydrazhydrat* (80%) in 100 ccm Äthanol zutropfen und erhitzte darauf noch 1 Stde. unter Rückfluß. In die nunmehr tiefgelbe, noch heiße Lösung wurden in anfänglich kleinen Portionen (starke Gasentwicklung!) ca. 15 g *Kupferpulver* (150–170 μ) eingetragen. Nach 30 Min. Rückflußkochen wurde das Reaktionsgemisch abgenutscht, der Rückstand mit heißem Äthanol ausgewaschen und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Aus Äthanol Ausb. 48.8 g (93%), Schmp. 128–130° (Lit.⁹⁾: 128–130°.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Episulfide 3a–e: Zu **2a**, teilweise gelöst in Äther, wurden molare Mengen der jeweiligen *Diazokomponente* portionsweise in fester Form gegeben, wobei jeweils stürmische Stickstoffentwicklung unter fast momentanem Verschwinden der Diazofarbe erfolgte. Noch während der Reaktion begann die Kristallisation der meist schwach gelben Episulfide **3a–e**, die nach etwa 10–20 Min. abfiltriert und mit wenig absol. Äther gewaschen wurden. Eine Schmp.-Angabe ist nicht möglich, da sich die Verbindungen **3a–e** beim Erwärmen in **4a–e** und Schwefel zersetzen.

2.2-Diphenyl-1.4.7-trithia-spiro[2.4]heptandion-(5.6) (3a): Aus 1.64 g **2a** in 50 ccm absol. Äther und 1.94 g **1a** wurden 2.95 g (89%) **3a** isoliert, das sich beim Erwärmen intensiv gelb färbt.

$C_{16}H_{10}O_2S_3$ (330.5) Ber. C 58.16 H 3.05 S 29.11 Gef. C 58.02 H 2.99 S 29.25

2.2-Bis-[p-methoxy-phenyl]-1.4.7-trithia-spiro[2.4]heptandion-(5.6) (3b): Aus 1.64 g **2a** in 25 ccm absol. Äther und 2.54 g **1b**, Ausb. 3.58 g (92%) **3b**. Die hellgelbe Verbindung färbt sich bei etwa 90° rot.

$C_{18}H_{14}O_4S_3$ (390.5) Ber. C 55.36 H 3.61 S 24.64 Gef. C 55.62 H 3.39 S 24.75

7.8;9.10-Dibenzo-1.4.11-trithia-dispiro[4.0.4.1]undecadien-(7.9)-dion-(2.3) (3c): Aus 1.64 g **2a** in 50 ccm absol. Äther und 1.92 g **1c** isolierte man 3.12 g (95%) **3c**, das sich bei etwa 100° rot färbt.

$C_{16}H_8O_2S_3$ (328.4) Ber. C 58.51 H 2.45 S 29.29 Gef. C 58.44 H 2.73 S 29.47

7.8;10.11-Dibenzo-9-oxa-1.4.12-trithia-dispiro[4.0.5.1]dodecadien-(7.10)-dion-(2.3) (3d): Aus 2.71 g **2a** in 100 ccm absol. Äther und 3.44 g **1d** wurden 5.69 g (81%) **3d** gewonnen. Rotfärbung bei etwa 140°.

$C_{16}H_8O_3S_3$ (344.4) Ber. C 55.80 H 2.34 S 27.93 Gef. C 55.98 H 2.47 S 27.95

7.8;10.11-Dibenzo-1.4.9.12-tetrathia-dispiro[4.0.5.1]dodecadien-(7.10)-dion-(2.3) (3e): Aus 1.64 g **2a** in 100 ccm absol. Äther und 2.24 g **1e**⁹⁾ Ausb. 3.26 g (90%). **3e** färbt sich bei etwa 180° rot.

$C_{16}H_8O_2S_4$ (360.5) Ber. C 53.31 H 2.24 S 35.58 Gef. C 53.46 H 2.26 S 35.89

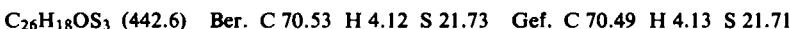
7.8;10.11-Dibenzo-2.3-tetramethylen-9-oxa-1.4.12-trithia-dispiro[4.0.5.1]dodecadien-(7.10) (3f): 1.88 g **2b** wurden in 50 ccm absol. Dimethylglykol portionsweise mit 2.08 g **1d** ver-

¹⁰⁾ G. Gattow und B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 321, 143 (1963).

setzt, wobei eine recht lebhafte Stickstoffentwicklung auftrat. Nach ca. 1.5 Stdn. wurden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert und mit kaltem Benzin (40–60°) gewaschen. Ausb. 2.8 g (76%).



2.2-Bis-phenylmercapto-4.5;7.8-dibenzo-6-oxa-1-thia-spiro[2.5]octadien-(4.7) (3h): 2.62 g **2d** wurden in 50 ccm absol. Benzol in kleinen Portionen mit 2.08 g **1d** versetzt, das alsbald unter Stickstoffentwicklung in Reaktion trat. Nach ca. einer Stde. wurde das Benzol i. Vak. bei Raumtemp. bis zur beginnenden Kristallisation von **3h** entfernt und der Rest mit 100 ccm Benzin (40–60°) vermischt. Nach Stehenlassen in der Tiefkühltruhe wurden die Kristalle abfiltriert; aus Benzin (90–100°). Ausb. 3.6 g (82%), Schmp. 112–114°.



*Analoge Umsetzungsversuche von **2b** und **2c** mit **1a–c**:* Bei molarer Zugabe von **1a–c** zu **2b** oder **2c** in absol. Äther oder Dimethylglykol entwickelte sich zwar Stickstoff, die anfallenden Stoffe erwiesen sich jedoch nicht als die gewünschten Episulfide. So entstand aus **1a** *Benzophenonazin*, aus **1b** *Tetrakis-[p-methoxy-phenyl]-äthylen* und aus **1c** *Bis-biphenylen-äthylen*, die durch Mischprobe identifiziert wurden. Aus den Mutterlaugen konnten **2b** und **2c** zu 80–90% zurückgewonnen werden (Mischprobe).

Verhalten der Episulfide **3a–e** in Lösungen

a) Beim Lösen von **3d** in Acetonitril (Raumtemp.) zeigte sich eine sofortige Farbvertiefung von Gelb über Orange nach Tiefrot. Nach einigen Min. kristallisierten rote Nadeln, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Analyse und Mischprobe bewiesen **4d**.

b) Wie unter a), jedoch in Dimethylsulfoxid ging der Vorgang noch rascher vorstatten.

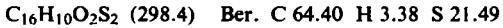
c) **3c** wurde mit absol. Aceton übergossen, wobei die Teillösung Farbvertiefung wie unter a) zeigte. Nach Stehenlassen wurden die tieforangefarbenen Nadeln abgesaugt und mit Benzin (40–60°) gewaschen. Analyse und Mischprobe bewiesen **4c**.

d) Bei den Lösungen von **3c** in Benzol und Benzin (90–100°) (teilweise gelöst) dauerte der Farbübergang mehr als 2 Stdn.

3a, 3b und **3e** zeigten analoges Verhalten.

Entschwefelung der Episulfide **3** mit Kupferpulver

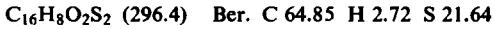
2-Diphenylmethylen-1.3-dithiolandion-(4.5) (4a): 500 mg **3a** wurden in 100 ccm Benzol mit 1 g *Kupferpulver* 10 Min. unter Rückfluß erhitzt, das Gemisch heiß filtriert und das Filtrat i. Vak. eingeengt. **4a** kristallisierte in gelben Nadeln. Ausb. 436 mg (97%), Schmp. 150.5 bis 152°, orangefarbene Schmelze.



2-[Bis-(p-methoxy-phenyl)-methylen]-1.3-dithiolandion-(4.5) (4b): 550 mg **3b** wurden 15 Min. wie vorstehend behandelt. Rote Kristalle, Ausb. 438 mg (88%), Schmp. 183–184°.



2-[Fluorenylidien-(9)]-1.3-dithiolandion-(4.5) (4c): 500 mg **3c** wurden 15 Min. wie oben umgesetzt. Orangefarbene Kristalle, Ausb. 407 mg (90%), Schmp. 280–282.5°.



2-[Xanthyliden-(9)]-1,3-dithiolandion-(4,5) (4d): 500 mg **3d** behandelte man 15 Min. wie oben; jedoch wurde das eingeengte Filtrat mit Benzin (40–60°) versetzt. Rote Kristalle, Schmp. 261–263° (Zers.).

$C_{16}H_8O_3S_2$ (312.4) Ber. C 61.52 H 2.58 S 20.53 Gef. C 61.48 H 2.53 S 20.63

2-[Thioxanthyliden-(9)]-1,3-dithiolandion-(4,5) (4e): Aus 1.000 g **3e** nach 15 Min. Ausb. 894 mg (97%) tieforangefarbene Kristalle, Schmp. 247.5–248.5°.

$C_{16}H_8O_2S_3$ (328.4) Ber. C 58.51 H 2.46 S 29.30 Gef. C 58.49 H 2.39 S 29.27

9-[4,5-Tetramethylen-1,3-dithiolanyliden-(2)]-xanthen (4f)

a) Aus **3f** nach obiger Vorschrift. Aus Benzin (90–100°) blaßgelbe Nadeln, Ausb. ca. 90%, Schmp. 161–163°.

$C_{20}H_{18}OS_2$ (338.5) Ber. C 70.97 H 5.36 S 18.95 Gef. C 71.05 H 5.38 S 18.88

b) Aus 1.88 g **2b** und 2.08 g **1d** in 200 ccm absol. Äther. Nach ca. 5 Stdn. wurde der Äther i. Vak. entfernt. Roh-Schmp. 145–150°, aus Benzin (90–100°) Schmp. 161–163° (Mischprobe mit **4f** nach a). Ausb. 2.37 g (70%).

9-[Bis-phenylmercapto-methylen]-xanthen (4b): Nach der Allgemeinvorschrift aus **3h** mit *Kupferpulver*. Ausb. ca. 90%, aus Benzin (100–140°) Schmp. 126°.

$C_{26}H_{18}OS_2$ (410.5) Ber. C 76.06 H 4.42 S 15.62 Gef. C 75.89 H 4.52 S 15.57

9-[1,3-Dithiolanyliden-(2)]-xanthen (4g): 1.36 g **2c** wurden in 100 ccm absol. Äther portionsweise mit 2.08 g **1d** versetzt, wobei deutliche Stickstoffentwicklung auftrat. Nach 6 Stdn. wurde die durch ausgeschiedenes Xanthonazin leicht getrübte Lösung filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Man löste den Rückstand in möglichst wenig siedendem Chloroform, vermischt die Lösung mit ca. 150 ccm siedendem Äthanol, filtrierte nach mehrtagigem Stehenlassen im Eisschrank ab und löste wie vorstehend nochmals um. Ausb. 1.83 g (64%), Schmp. 124–126°.

$C_{16}H_{12}OS_2$ (284.4) Ber. C 67.57 H 4.25 S 22.55 Gef. C 67.74 H 4.52 S 22.48

Oxydation von 4c: 1.02 g **4c** wurden mit 15 g *Kaliumdichromat* in 120 ccm Eisessig 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde filtriert, das Filtrat i. Vak. eingeengt, der Rückstand mit 100 ccm Wasser versetzt und nach einer Stde. dreimal mit je 100 ccm Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und i. Vak. zur Trockne gebracht. Ausb. 0.554 g (89%) *Fluoren*, identifiziert als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone (Mischprobe).

Hydrolyse von 4f, 4g und 4h: Jeweils 10 mMol erhielt man in Äthanol mit 5–6 ccm 15-proz. *Salzsäure* ca. 10 Stdn. unter Rückfluß. Das Lösungsgemisch wurde bis zur beginnenden Kristallisation des *Xanthons* i. Vak. entfernt. Nach Stehenlassen in der Tiefkühltruhe konnte in allen Fällen Xanthon mit über 90% Ausb. gewonnen werden (Mischprobe).

4b wurde 26 Stdn. wie vorstehend behandelt. Es entstand kein 4,4'-Dimethoxy-benzophenon, sondern **4b** wurde mit 79% zurückgewonnen.

Nach Behandeln von **4d** wie vorstehend (100 Stdn.) wurde zu 90% unverändertes **4d** isoliert (Mischprobe).

Einwirkung von Raney-Nickel auf 4b: Die Lösung von 3.58 g **4b** in 200 ccm Benzol und 100 ccm Äthanol wurde nach Zugabe von ca. 20 g mit Äthanol gewaschenem *Raney-Nickel* 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und an einer Aluminiumoxyd-Säule (neutral, Akt.-St. I) chromatographiert. Das Eluat mit Benzin

(40–60°) lieferte nach Einengen i. Vak. und Umlösen aus 80-proz. Äthanol *1,1-Bis-[p-methoxy-phenyl]-äthylen*. Ausb. 0.71 g (30%), Schmp. 141–143° (Lit.¹¹): 142–143° (Mischprobe).

Thermochromie von 4d, 4f, 4g und 4h: Das reversible thermochrome Verhalten wurde lediglich qualitativ untersucht. Einige mg Substanz wurden in einigen ccm Phthalsäure-dimethylester oder α -Chlor-naphthalin gelöst. 4f, 4g und 4h sind in der Kälte blaßgelb, in der Siedehitze leicht orangestichig; 4d ist in der Kälte orangefarben, in der Wärme rot.

Diphenylcarbonat aus O,O-Diphenyl-thiocarbonat: 2.3 g *O,O-Diphenyl-thiocarbonat* wurden mit 5 g *Kupferpulver* in 150 ccm Benzin (100–140°) 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Schon nach einiger Zeit ging die Farbe des Kupferpulvers von Tiefrot nach Violett über. Nach Filtration wurde die Lösung i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und in die Tiefkühltruhe gestellt. Ausb. 2.0 g (93%) *Diphenylcarbonat*, Schmp. 78° (Lit.¹²): 78.2–78.4° (Mischprobe).



Aus dem Reaktionsrückstand wurde das entstandene *Kupfersulfid* mit währ. *Kaliumcyanid* herausgelöst und nach dem Abfiltrieren mit verd. Mineralsäure wieder abgeschieden. Das nichtumgesetzte Kupferpulver zeigte nun wieder seine ursprüngliche Farbe.

Versuche mit Thion- und Thiol-thion-kohlensäureestern: Bei molarer Zugabe von 1 zu in absol. Benzol gelöstem *O,O-Diphenyl-thiocarbonat*, *O,O-Diäthyl-thiocarbonat* oder *Diäthyl-trithiocarbonat* entwickelte sich zwar Stickstoff, wobei sich jedoch die anfallenden Stoffe nicht als die gewünschten Episulfide erwiesen. Auch eine Temp.-Erhöhung auf ca. 50° sowie die Zugabe von katalytischen Mengen Kupferpulver führten nicht zum Ziel. So entstand aus 1a *Benzophenonazin*, aus 1b *Tetrakis-[p-methoxy-phenyl]-äthylen*, aus 1c *Bis-biphenylen-äthylen* und aus 1d *Xanthonazin*, die durch Mischproben identifiziert wurden. Die Thion-ester zeigten keine Veränderung.

¹¹) P. Pfeiffer und R. Wizinger, Liebigs Ann. Chem. **461**, 144 (1928).

¹²) C. H. Sluiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 60 (1912).