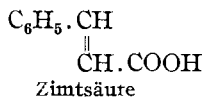
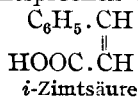
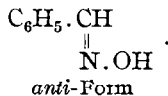
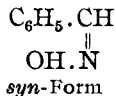


den Zimtsäuren entsprechen dürften:

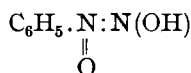
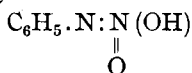


und (immer nach Hantzsch) den beiden Formen des Benzaldoxims:



Während nun aber die *i*-Zimtsäure infolge der größeren Nähe des Phenyls zum Carboxyl stärker ist als die Zimtsäure, und analog, infolge der größeren Nachbarschaft des Phenyls zum Hydroxyl, die *syn*-Form des Benzaldoxims, eine so schwache Säure sie auch darstellt, doch stärker erscheint als die *anti*-Form, zeigt sich im Fall der beiden Diazo-Hydrate das Gegenteil, wie Hantzsch selbst hervorgehoben hat<sup>16)</sup> „man kann sicher schließen, daß *syn*-Diazotate schwächere Säuren sind als *anti*-Diazotate“.

Zum Schluß weise ich noch auf den Befund von Bamberger hin, daß sowohl die Salze der Diazobenzolsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$ , wie die des Nitroso-phenylhydroxylamins:



bei der Reduktion mit Na-Amalgam *i*-Diazotate  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} (\text{OH})$  liefern<sup>17)</sup>, und das entspricht vollkommen dem, was ich im Fall der beiden isomeren Azoxy-Derivate beobachtet habe<sup>18)</sup>.

Florenz, Mai 1926.

## 216. Alexander Schönberg und Helgo Krüll: Über die Einwirkung von Triäthylphosphin und Triäthylphosphin-peroxyd auf Thioketone. (4. Mitteilung über organische Schwefelverbindungen.)

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 28. April 1926.)

Bekanntlich werden Thio-benzophenon (I)<sup>1)</sup> und Xanthion (II)<sup>2)</sup>, sowie eine Anzahl ihrer Derivate durch Einwirkung von Kupfer im Sinne des Schemas:  $2 \begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagup \\ \text{C} : \text{S} \\ \diagdown \\ \text{Ar} \end{array} \xrightarrow{\text{Cu}} \begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagup \\ \text{C} : \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Ar} \end{array}$  entschwefelt. Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob man durch Einwirkung geeigneter Schwefel-Acceptoren

<sup>16)</sup> Hantzsch, l. c., S. 44.

<sup>17)</sup> B. 27, 1181 [1894], 30, 1249 [1897], 31, 582 [1898].

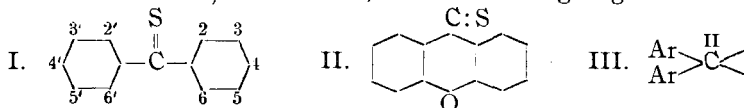
<sup>18)</sup> Gelegentlich dieser Darlegungen über die Oxydation von Oximen, Diazo-Verbindungen und Azoderivaten möchte ich noch darauf aufmerksam machen, daß die Analogie in der Bildung der Diazobenzolsäure und des Nitroso-phenylhydroxylamins aus den Diazotaten, sowie die Bildung des Phenyl-nitro-methans und der Benzhydroxamsäure (B. 33, 1782 [1900]) aus dem Benzaldoxim zum erstenmal 1905 von mir hervorgehoben worden ist (Angeli, R. A. L. 14, II 658 [1905]; Angeli, Sammlung Ahrens 13, 17 [1908]; *ibid.* 19, 21 [1913]) und nicht von Bamberger 1909, wie Hantzsch behauptet (l. c., S. 59).

<sup>1)</sup> L. Gattermann, B. 29, 2944 [1896].

auf Thio-ketone „freie“ Diaryl-methylen-Radikale (III) als solche oder in Gestalt charakteristischer Umwandlungsprodukte fassen könnte.

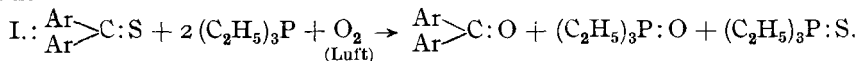
Diesbezüglich wurde die Einwirkung von Metallen auf Thio-ketone untersucht und über einen Teil der Resultate kurz<sup>2)</sup> <sup>3)</sup> berichtet. Wir bitten, uns die Fortführung der Untersuchungen auch weiterhin zu überlassen, und berichten heute in diesem Zusammenhang über die Einwirkung von Triäthylphosphin auf Thio-ketone.

Triäthylphosphin reagiert nach Cahours und A. W. Hofmann<sup>4)</sup> schon in der Kälte lebhaft nach der Gleichung  $(C_2H_5)_3P + S \rightarrow (C_2H_5)_3PS$  mit freiem Schwefel. Dagegen setzt sich, wie wir fanden, Triäthylphosphin selbst bei seinem Siedepunkt (128°) mit Thio-ketonen, wenn unter Luftabschluß gearbeitet wird, nicht um. Diesbezüglich wurden untersucht Di-*p*-anisyl-thioketon, 4,4'-Diäthoxy-thiobenzophenon, 4,4'-Dimethoxy-3,3'-dimethyl-thiobenzophenon, 4,4'-Diäthoxy-3,3'-dimethyl-thiobenzophenon (vergl. I), sowie Xanthion (II). Von einer Untersuchung des sehr empfindlichen Thio-benzophenons (I) selbst, welches wir vergeblich<sup>5)</sup> versucht haben, in reinem Zustand nach der Gattermannschen Vorschrift<sup>6)</sup> zu erhalten, wurde vorläufig abgesehen.



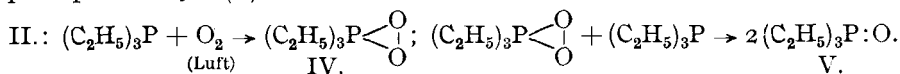
Wir fanden jedoch, daß die oben genannten Thio-ketone sich mit Triäthylphosphin in Gegenwart von Luft-Sauerstoff lebhaft umsetzen.

Versetzt man die blaue bzw. grüne Lösung dieser Thio-ketone in siedendem Toluol mit Triäthylphosphin und leitet trockne Luft hindurch, so tritt nach kurzer Zeit Entfärbung ein. Beim Erkalten krystallisiert das dem angewandten Thio-keton entsprechende Sauerstoff-keton aus, und in der Mutterlauge werden Triäthylphosphin-sulfid und Triäthylphosphin-oxyd gefunden:



Über den Mechanismus der Einwirkung von Triäthylphosphin und Luft-Sauerstoff auf Thio-ketone.

Der Luft-Sauerstoff reagiert bekanntlich<sup>7)</sup> mit Triäthylphosphin sehr lebhaft unter Bildung von Triäthylphosphin-peroxyd (IV), welches bei Zimmertemperatur einigermaßen beständig ist, in der Wärme sich aber mit überschüssigem Triäthylphosphin unter Bildung von Triäthylphosphin-oxyd (V) umsetzt:



<sup>2)</sup> A. Schönberg, B. 57, 2133 [1924].

<sup>3)</sup> A. Schönberg, B. 58, 1793 [1925].

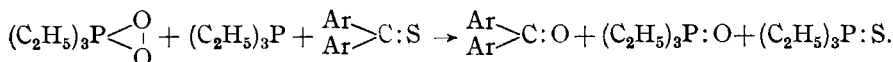
<sup>4)</sup> A. Cahours und A. W. Hofmann, A. 104, 23 [1857].

<sup>5)</sup> vergl. Dissertat. Siegwart, Zürich, Techn. Hochsch. 1917, S. 60 (auf Veranlassung von H. Staudinger).

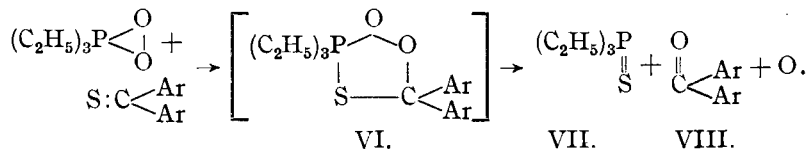
<sup>6)</sup> L. Gattermann, B. 29, 2944 [1896];

<sup>7)</sup> C. Engler und Wild, B. 30, 1669 [1897]; vergl. C. Engler, „Vorgänge der Autooxydation“, Braunschweig 1904.

Da, wie wir fanden, der Luft-Sauerstoff allein und Triäthylphosphin allein auf die obenerwähnten Thio-ketone bei der Siedetemperatur des Triäthylphosphins nicht einwirken, so blieb zu prüfen, wie sich diesbezüglich Triäthylphosphin-oxyd und Triäthylphosphin-peroxyd verhalten. Triäthylphosphin-oxyd wirkt, wie wir fanden, auf Thio-ketone nicht ein, auch nicht in Gegenwart von Luft-Sauerstoff oder von Triäthylphosphin. Gibt man dagegen in eine Lösung von Triäthylphosphin-peroxyd in Triäthylphosphin Thio-keton, so entfärbt sich schon bei Zimmertemperatur und bei Abschluß der Luft nach kurzer Zeit die ursprünglich tiefblaue bzw. blaugrüne Lösung, aus welcher man nunmehr das dem Thio-keton entsprechende Sauerstoff-keton, sowie Triäthylphosphin-sulfid gewinnen kann:



Wir glauben, daß die Einwirkung von Triäthylphosphin auf Thio-ketone in Gegenwart von Luft-Sauerstoff, wie folgt sich vollzieht: Triäthylphosphin-peroxyd, welches nach Schema II bei der Einwirkung von Luft-Sauerstoff auf Triäthylphosphin gebildet wird, reagiert mit dem Thio-keton unter Bildung eines Additionsproduktes (VI), welches in Triäthylphosphin-sulfid (VII); das dem angewandten Thio-keton entsprechende Sauerstoff-keton (VIII) und Sauerstoff zerfällt; letzterer reagiert als  $\text{O}_2$  mit Triäthylphosphin nach Schema II unter Neubildung von Triäthylphosphin-peroxyd:



Bei dieser Untersuchung wurden wir durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt, welcher wir auch an dieser Stelle ergebenen Dank sagen.

### Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Triäthylphosphin<sup>8)</sup> auf Di-*p*-anisyl-thioketon<sup>9)</sup> in Gegenwart von Luft-Sauerstoff.

0.4 g Thio-keton in 30 ccm Toluol wurden mit 1 g Triäthylphosphin versetzt und unter Durchleiten trockner, staubfreier Luft rückfließend gekocht. Nach etwa 1½ Stdn. war die vorher tiefblaue Lösung entfärbt. Das Toluol wurde im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit verd. Salzsäure behandelt. Die Phosphorverbindungen gingen in Lösung, während farblose Krystalle zurückblieben. Sie wurden aus Alkohol umkrystallisiert und so 0.2 g Di-*p*-anisylketon erhalten. (Misch-Schmelzpunkt mit einem Produkt, dargestellt nach L. Gattermann<sup>9)</sup>). Schmp. 143°.)

20.210 mg Sbst.: 54.920 mg  $\text{CO}_2$ , 11.020 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Ber. C 74.38, H 5.83. Gef. C 74.11, H 6.10.

Die oben erwähnte salzsaure Lösung wurde auf dem siedenden Wasserbade im Vakuum eingengt und hierauf stark alkalisch gemacht. Es schieden sich Triäthylphosphin-oxyd in öligen Tropfen und Triäthylphosphin-

<sup>8)</sup> Dargestellt nach Hibbert, B. 39, 160 [1906].

<sup>9)</sup> Dargestellt nach L. Gattermann, B. 28, 2869 [1895].

sulfid in farblosen Krystallen ab. Diese wurden aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 93°. (Misch-Schmelzpunkt mit einem Produkt, dargestellt nach A. Cahours und A. W. Hofmann, l. c.)

17.390 mg Sbst.: 30.520 mg CO<sub>2</sub>, 15.020 mg H<sub>2</sub>O. — 13.020 mg Sbst.: 20.083 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>SP. Ber. C 48.00, H 10.08, S 21.38. Gef. C 47.87, H 9.67, S 21.18.

Einwirkung von Luft-Sauerstoff auf Di-*p*-anisyl-thioketon: 0.4 g Dianisyl-thioketon in 20 ccm Toluol wurden unter Durchleiten trockner Luft 5 Stdn. rückfließend gekocht. Hierauf wurde im Vakuum eingengt. Es hinterblieb eine feste Phase, welche sich als unverändertes Ausgangsmaterial erwies.

Einwirkung von Triäthylphosphin auf Dianisyl-thioketon im Stickstoff-Strom: Eine Lösung von 0.4 g Dianisyl-thioketon und 2 g Triäthylphosphin in 20 ccm Toluol wurde im N-Strom 5 Stdn. rückfließend gekocht; hierbei veränderte sich die blaue Farbe der Lösung nicht. Darauf wurde das Toluol im Vakuum abgetrieben und der Rückstand mit verd. Salzsäure behandelt. Es hinterblieb unverändertes Dianisyl-thioketon.

Einwirkung von Triäthylphosphin-oxyd auf Dianisyl-thioketon: 0.4 g Dianisyl-thioketon und 0.8 g kryst. Triäthylphosphin-oxyd<sup>10)</sup> in 20 ccm Toluol wurden im Luftstrom 4 Stdn. rückfließend gekocht, ohne daß die blaue Farbe der Lösung sich veränderte. Sie wurde, wie oben beschrieben, aufgearbeitet und das Thioketon unverändert zurückgewonnen.

Einwirkung von Triäthylphosphin auf Dianisyl-thioketon im N-Strom bei Anwesenheit von Triäthylphosphin-oxyd. 0.4 g Anisyl-thioketon, 0.8 g Triäthylphosphin-oxyd und 1 g Triäthylphosphin in 20 ccm Toluol wurden rückfließend 4 Stdn. im Stickstoff-Strom gekocht, ohne daß die Farbe der Lösung sich veränderte. Das Thioketon konnte wiedergewonnen werden.

Einwirkung von Triäthylphosphin-peroxyd auf Dianisyl-thioketon: Nach Engler<sup>11)</sup> erhielten wir eine Lösung von Triäthylphosphin-peroxyd in Triäthylphosphin durch Einleiten von Luft-Sauerstoff in 2 g Triäthylphosphin bei Zimmertemperatur. Nun wurde portionsweise Thio-keton hinzugegeben; man erhielt so eine blaue Lösung, welche unter Luft-Abschluß sich nach einiger Zeit entfärbte, worauf weitere Mengen Thio-keton hinzugegeben wurden, im Ganzen 0.1 g. Darauf wurde die farblose Lösung mit Salzsäure versetzt; es blieb Dianisylketon zurück; aus der flüssigen Phase wurde, wie oben beschrieben, Triäthylphosphin-sulfid erhalten.

Die folgenden Versuche wurden, wie bei dem Dianisyl-thioketon beschrieben, durchgeführt. Man erhielt neben Triäthylphosphin-oxyd und -sulfid die den Thio-ketonen entsprechenden Sauerstoff-ketone.

Aus 4.4'-Diäthoxy-thiobenzophenon das 4.4'-Diäthoxy-benzophenon. Misch-Schmelzprobe mit einem Produkt, dargestellt nach L. Gattermann<sup>12)</sup>.

20.510 mg Sbst.: 56.840 mg CO<sub>2</sub>, 12.325 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.56, H 6.71. Gef. C 75.58, H 6.57.

Aus 4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-thiobenzophenon das 4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-benzophenon; Schmp. 115—116°<sup>13)</sup>.

0.1354 g Sbst.: 0.3748 g CO<sub>2</sub>, 0.0809 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.56, H 6.71. Gef. C 75.49, H 6.69.

<sup>10)</sup> Darstellung nach Cahours und A. W. Hofmann, A. **104**, 20 [1857].

<sup>11)</sup> B. **30**, 1669 [1897].

<sup>12)</sup> B. **28**, 2872 [1895].

<sup>13)</sup> vergl. M. Gomberg und L. C. Anderson, Am. Soc. **47**, 2022 [1925], welche dieses Keton auf andere Weise erhielten.

Aus 4.4'-Diäthoxy-3.3'-dimethyl-thiobenzophenon das 4.4'-Diäthoxy-3.3'-dimethyl-benzophenon. Mischschmelzprobe mit einem Produkt, dargestellt nach L. Gattermann<sup>14)</sup>.

17.070 mg Subst.: 47.790 mg CO<sub>2</sub>, 11.380 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.51, H 7.44. Gef. C 76.36, H 7.46.

Dagegen ist das 4.4'-Bis-[dimethyl-diamino]-thiobenzophenon, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>C:S<sup>15)</sup>, recht beständig gegen Triäthylphosphin und Luft-Sauerstoff: 0.1 g Thio-keton und 1 g Triäthylphosphin in 10 ccm Toluol wurden unter Durchleiten trockner Luft 5 Stdn. gekocht, ohne daß die Farbe sich änderte. Hierauf wurde das Benzol im Vakuum auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand mit wenig kaltem Alkohol digeriert, um die Phosphorverbindungen zu lösen, und der Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. So wurden 0.06 g Thio-keton wiedergefunden; Sauerstoff-keton konnte nicht nachgewiesen werden.

Aus Xanthion<sup>16)</sup> (II) wurde Xanthon erhalten. Misch-Schmelzprobe mit einem Präparat von Kahlbaum.

0.1545 g Subst.: 0.4508 g CO<sub>2</sub>, 0.0602 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.59, H 4.11. Gef. C 79.60, H 4.36.

## 226. L. Schmid und R. Stöhr: Zur Kenntnis des Sterins aus *Ulmus campestris*.

[Aus d. II. Chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 7. Mai 1926.)

Kürzlich ist von J. Zellner<sup>1)</sup> aus den Rinden von *Ulmus campestris* ein Sterin vom Schmp. 134° isoliert worden. Durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Zellner sind wir in den Besitz einer kleinen Probe dieses Materials gekommen (ca. 0.015 mg). Zellner erwähnt in der oben zitierten Arbeit, daß der Kohlenstoffgehalt des von ihm untersuchten Produktes stets etwas höher gefunden worden ist als er einer Formel von C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O, 1H<sub>2</sub>O entspricht. Er gibt für Kohlenstoff 80.81 und 80.72% an, für Wasserstoff 11.86 und 11.88. Eine rechnerische Überlegung an der Hand dieser Resultate ergab, daß die Analysen bedeutend besser stimmen, wenn man nicht C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O, 1H<sub>2</sub>O als Grundlage, sondern das Molekulargewicht des Stigmasterins C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O, 1H<sub>2</sub>O als Basis nimmt.

Es lag daher die Vermutung nahe, das vorliegende Sterin könnte in der Hauptsache aus Stigmasterin bestehen. Daß es nicht ausschließlich Stigmasterin war, ging ja schon aus dem Schmelzpunkt hervor. Um diesbezüglich zu einer Entscheidung zu gelangen, wurde die von Windaus gefundene Brom-acetat-Methode<sup>2)</sup> in Anwendung gebracht. Zu diesem Zweck wurde das vorliegende Produkt acetyliert. Nach Bromierung dieses Acetates wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, welches den Zers.-Pkt. von 210° (korr.) zeigte. Die Verbrennung ergab Werte für ein Tetrabrom-stigmasterin-acetat. Um zu entscheiden, ob unser Bromkörper mit dem

<sup>14)</sup> B. 28, 2872 [1895].

<sup>15)</sup> Darstellung nach Graebe, B. 20, 3267 [1887].

<sup>16)</sup> Darstellung nach Gurgenzan und St. v. Kostanecki, B. 28, 2311 [1895].

<sup>1)</sup> M. 46, 309.      <sup>2)</sup> B. 39, 4378 [1906].