

Die Krystalle des $[\alpha\text{-Chlor-styryl}]\text{-arsinoxyds}$ haben einen angenehmen Blumengeruch.

Darstellung der $[\alpha\text{-Chlor-styryl}]\text{-arsinsäure}$.

7.5 g $[\alpha\text{-Chlor-styryl}]\text{-dichlor-arsin}$, gelöst in 20 ccm 95-proz. Alkohol, werden tropfenweise, unter Schütteln zu 100 ccm einer 3-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung hinzugefügt. Die Reaktion verläuft rasch und ohne Wärme-Entwicklung. Der entstehende voluminöse, weiße Niederschlag der $[\alpha\text{-Chlor-styryl}]\text{-arsinsäure}$ bildet, aus 95-proz. Alkohol umkrystallisiert, Nadeln oder lange Prismen. Die Ausbeute an nicht umkrystallisiertem Produkt (6.5 g) ist fast quantitativ.

Die Säure ist löslich in Alkohol, heißem Wasser, Äther, Methylalkohol; aus heißem Alkohol umkrystallisiert, hat sie den Schmp. $179-180^{\circ}$.

0.2467 g Sbst.: 19.0 ccm $1/10\text{-n.}$ Jodlösung. — 0.2362 g Sbst.: 18.3 ccm $1/10\text{-n.}$ Jodlösung. — 0.1008 g Sbst.: 5.2 ccm $1/10\text{-n.}$ Silbernitrat-Lösung. — 0.1018 g Sbst.: 5.3 ccm $1/10\text{-n.}$ Silbernitrat-Lösung. — 0.1095 g Sbst.: 6.2 ccm $1/10\text{-n.}$ Silbernitrat-Lösung. — 0.1095 g Sbst.: 6.1 ccm $1/10\text{-n.}$ Silbernitrat-Lösung.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{ClAs}$. Ber. As 28.45, Cl 13.46. Gef. As 28.85, 29.02, Cl 13.37, 13.87, 13.87, 13.41.

Leningrad, 30. Mai 1929.

23. Alexander Schönberg und Ladislaus v. Vargha: Über die (thermische) Umlagerung von Thion-kohlensäure-estern in Thiol-kohlensäure-ester. (16. Mitteil. ¹⁾ über organische Schwefel- verbindungen.)

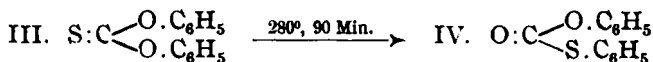
[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 30. November 1929.)

Eine große Anzahl Thion-kohlensäure-ester (I) und Thiol-kohlensäure-ester (II) ist beschrieben und ihr Verhalten gut untersucht; bisher wurden aber niemals Umlagerungen der Thion-kohlensäure-ester (I) in die mit ihnen isomeren Thiol-kohlensäure-ester (II) oder von II in I beobachtet.



Im Verlauf der systematischen Untersuchungen^{1a)} des einen von uns (Schönberg) über das Verhalten organischer Verbindungen in der Wärme wurde nun festgestellt, daß eine große Anzahl Ester der Thion-kohlensäure sich glatt bei höherer Temperatur in die ihnen isomeren Thiol-ester umlagert (Radikal-Wanderung von Sauerstoff zum Schwefel). So lagert sich z. B. der Thion-kohlensäure-diphenylester (III), wenn man ihn 90 Min. einer Temperatur von 280° aussetzt, mit einer Ausbeute von über 90% in den Thiol-kohlensäure-diphenylester (IV) um.

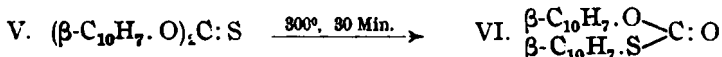


¹⁾ 15. Mitteilung: B. 62, 2550 [1929].

^{1a)} A. 436, 205 [1924]; B. 58, 580 [1925]; A. 454, 47 [1927]; B. 60, 2344 [1927]; B. 61, 478, 2175 [1928]; B. 62 195, 2322, 2550 [1929].

Die Natur der Umlagerungsprodukte der Thion-kohlensäure-arylester²⁾ konnte in einigen Fällen durch direkten Vergleich mit bekanntem Material sichergestellt werden; so wurde der oben erwähnte Thiol-kohlensäure-diphenylester (IV) durch direkten Vergleich mit einem nach bekannter Methode³⁾ hergestellten Präparat identifiziert.

In anderen Fällen waren, um die Natur des umgelagerten Produktes sicherzustellen, Konstitutions-Aufklärungen nötig, die, wie am folgenden Beispiel gezeigt wird, durchgeführt wurden: das Umlagerungsprodukt des Thion-kohlensäure- β -naphthylesters (V) erwies sich als Thiol-kohlensäure- β -naphthylester (VI), da es bei der alkalischen Verseifung β -Naphthol und β -Thio-naphthol lieferte. β -Naphthol wurde als solches isoliert, β -Thio-naphthol aus der bei der alkalischen Verseifung erhaltenen Lösung durch den Luft-Sauerstoff als Di- β -naphthyl-disulfid, (β -C₁₀H₇.S)₂, abgeschieden.



Weitere Untersuchungen über die Umlagerung der Thion-kohlensäure-ester in die Thiol-kohlensäure-ester sind im Gange; wir bitten, uns dieses Arbeitsgebiet zu überlassen.

Beschreibung der Versuche.

Umlagerung von Thion-kohlensäure-phenylester (III) in Thiol-kohlensäure-phenylester (IV).

1 g Thion-kohlensäure-phenylester⁴⁾ (Schmp. 106⁰) wurde unter Luft-Abschluß erwärmt, bis die Badtemperatur (nach 20 Min.) 280⁰ erreichte. Nach weiteren 90 Min. langem Erwärmen auf 280⁰ (Badtemp.) ließ man die rote Schmelze erkalten und löste sie in 90-proz. heißem Alkohol (Tierkohle!); in der Kälte fielen farblose Krystalle. Schmp. 57⁰. Mischprobe mit einem Produkt, dargestellt nach H. Rivier (l. c.), ergab keine Depression. Ausbeute 0.9 g.

0.2405 g Sbst.: 0.6001 g CO₂, 0.0997 g H₂O. — 0.1545 g Sbst.: 0.159 g BaSO₄, C₁₃H₁₀O₂S. Ber. C 67.78, H 4.38, S 13.9. Gef. C 68.05, H 4.60, S 14.14.

Umlagerung von Thion-kohlensäure- β -naphthylester (V) in Thiol-kohlensäure- β -naphthylester (VI).

Der Thion-kohlensäure-ester⁵⁾ (V) (Schmp. 212⁰) wurde unter Luft-Abschluß innerhalb 12 Min. auf 300⁰ (Badtemperatur) erwärmt und die rote Schmelze 30 Min. in dem Bade von 300⁰ gelassen. Hierauf ließ man die Schmelze erkalten und löste sie in wenig heißem Benzol. Auf Zugabe von Petroläther (Sdp. 35–50⁰) bei Zimmer-Temperatur fiel der in der Überschrift genannte Thiol-kohlensäure-ester (VI) aus, welcher zur Analyse aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurde. Farblose Blätter, schwer löslich

²⁾ Ihre Darstellung erfolgte nach folgendem Schema: 2Ar.ONa + S:CCl₂ = (Ar.O)₂C:S + 2NaCl.

³⁾ C₆H₅.S.CO.Cl + C₆H₅.ONa = NaCl + C₆H₅.S.CO.O.C₆H₅; vergl. H. Rivier, Bull. Soc. chim. France [4] 1, 735 [1907].

⁴⁾ Darstellung: H. Eckenroth u. Kock, B. 27, 1368 [1894].

⁵⁾ Darstellung: H. Eckenroth u. Kock, B. 27, 1368 [1894].

in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, wäßrigem Alkali, sehr schwer löslich in Petroläther. Schmp. 136°. Ausbeute 90% d. Th.

3.96 mg Sbst.: 11.02 mg CO₂, 1.595 mg H₂O. — 20.990 mg Sbst.: 15.320 mg BaSO₄.
C₂₁H₁₄O₂S. Ber. C 76.32, H 4.27, S 9.71. Gef. C 75.90, H 4.5, S 10.02.

Verseifung des Thiol-kohlensäure-β-naphthylesters (VI).

2.0 g des in der Überschrift genannten Esters (1 Mol.) wurden in 30 ccm heißem Alkohol gelöst und zur heißen Lösung 4 Mol. NaOH in konz. wäßriger Lösung hinzugesetzt. Man kochte 2 Stdn. am Rückflußkühler, ließ erkalten und filtrierte vom ausgefallenen Na₂CO₃ ab. Das Filtrat wurde mit wäßriger Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und hierauf im Vakuum bis fast zur Trockne gebracht. Man gab 3 Mol. *n*-NaOH hinzu, wobei zum größten Teil Lösung eintrat, und saugte durch die Lösung einen lebhaften Luftstrom, bis beim weiteren Durchsaugen sich nichts mehr abschied.

Der Niederschlag (0.5 g) wurde abfiltriert und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Es erwies sich als Di-β-naphthylsulfid. Schmp. 140°; Schmp.-Mischprobe mit einem Präparat, welches aus käuflichem β-Thionaphthol durch Luft-Oxydation gewonnen war, gab keine Depression.

C₂₀H₁₄S₂. Ber. C 75.5, H 4.4, S 20.1. Gef. C 75.2, H 4.7, S 20.3.

Aus der alkalischen Mutterlauge fiel nach Zusatz von wäßriger Salzsäure β-Naphthol aus. Schmp. 123° (Misch-Schmelzprobe mit käuflichem gereinigten Präparat gab keine Depression).

24. W. Krestinski und Nina Perssianzewa: Über die Lichtbrechung der Lösungen einiger γ-Glykole der Acetylen- und der gesättigten Reihe.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Forst-Instituts in Leningrad.]
(Eingegangen am 24. Juni 1929.)

Bei der Untersuchung des chemischen Verhaltens der γ-Glykole der Acetylen-Reihe wird die Aufmerksamkeit auf einige Reaktionen gelenkt, die in der Struktur dieser Verbindungen keine genügende Erklärung finden. Jozitsch hatte bereits nachgewiesen, daß diese Verbindungen nur ein Molekül Brom addieren; später wurde dies von Dupont¹⁾ bestätigt, wobei sich herausstellte, daß die erhaltenen Dibromide sich wie völlig gesättigte Verbindungen verhalten. Die in diesen Glykolen angenommene dreifache Bindung zeigt mithin in bezug auf Brom eine unerwartete Passivität.

Noch deutlicher tritt diese Passivität zutage, wenn man Halogenwasserstoffsäuren auf die Glykole einwirken läßt. Wie die Beobachtungen von Dupont¹⁾, von Salkind und seinen Mitarbeitern²⁾, sowie die in unserem Laboratorium³⁾ gemachten gezeigt haben, pflegt die Einwirkung der Halogenwasserstoffe sich nicht gegen die dreifache Bindung, sondern gegen die Hydroxylgruppen zu richten, wobei stets ein Gemisch isomerer Dihalogenide gesättigten Charakters erhalten wird, obgleich die mehrfachen Bindungen formell weiter bestehen.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [8] **30**, 485—487 [1913].

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 1039—1061 [1926].

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 1067—1077 [1926].