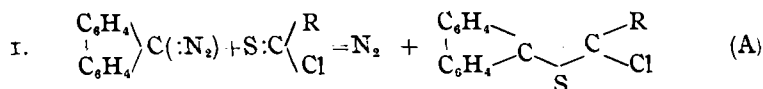


216. Alexander Schönberg und L. v. Vargha: Über eine neuartige intramolekulare Atomverschiebung (Wanderung eines Cl-Atoms vom Kohlenstoff zum Schwefel). Tautomerie- und Desmotropie-Studien an Thion-carbonsäure-estern. (19. Mitteilung¹⁾ über organische Schwefelverbindungen.)

[Aus d. Organ. Laborat. (Abt. Franklinstr.) d. Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg.]
(Eingegangen am 6. März 1931.)

I. Vor einiger Zeit konnten wir zeigen, daß sich Verbindungen der Diaryl-diazomethan-Reihe²⁾ mit Chlor-thion- oder Chlor-thionthiol-kohlensäure-arylestern unter N₂-Entwicklung zu Derivaten des Äthylensulfids umsetzen, wie folgendes Beispiel zeigt:

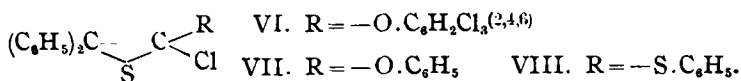


II. R = -O.C₆H₅ III. R = -S.C₆H₅ IV. R = -O.C₆H₅ V. R = -S.C₆H₅.

Die nach dieser Methode synthetisierten 1-Chlor-äthylensulfide (z. B. IV, V, VI) geben, wie dies für Tetraaryl-äthylensulfide Ar₂ C—C Ar₂ seit

langer Zeit bekannt ist³⁾, in der Wärme (teilweise sogar schon bei Zimmer-Temperatur) elementaren Schwefel ab und gehen in die entsprechenden Äthylen-Derivate über: $\text{>C} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{S} \end{array} \text{C} < \longrightarrow \text{>C} = \text{C} < + \text{S}.$

In Fortsetzung dieser Untersuchungen haben wir jetzt Diphenyldiazomethan (C₆H₅)₂C(:N₂), mit Chlor-thion-kohlensäure-phenylester (II) resp. mit Chlor-thionthiol-kohlensäure-phenylester (III) umgesetzt, ein Umsatz, der zwar nach Schema A verlief und zu den Verbindungen VII resp. VIII führte, welche sich jedoch von den bisher untersuchten, auf analogem Wege erhaltenen Produkten wesentlich unterschieden.



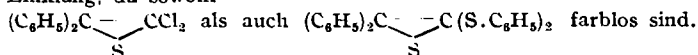
Die Verbindungen VII resp. VIII sind farblose, gut kristallisierende Substanzen⁴⁾, die allmählich schon bei Zimmer-Temperatur, schneller in der Wärme, unter HCl-Abspaltung über ein farbiges Zwischenprodukt in Verbindungen der Benzothiophen-Reihe übergehen. Schema B erläutert den

¹⁾ 18. Mitteil.: A. 483, 107 [1930].

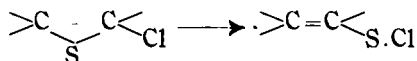
²⁾ Über den Charakter der Diaryl-diazomethane (Biradikale!) vergl. A. Schönberg, A. 483, 179 [1930].

³⁾ vergl. H. Staudinger u. Siegwart, Helv. chim. Acta 3, 833 [1920], sowie A. Schönberg, A. 454, 39 [1927].

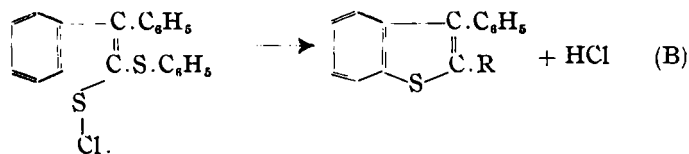
⁴⁾ Die Farblosigkeit dieser Verbindungen steht mit der angenommenen Konstitution in Einklang, da sowohl



Prozeß im Falle des 1.1-Diphenyl-2-chlor-2-phenylmercapto-äthylensulfids (VIII). Es tritt zunächst intramolekulare Atomverschiebung ein:



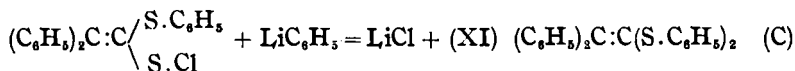
(Bildung eines Organo-schwefelchlorids aus einem Chlor-äthylensulfid), eine, wie es uns scheint, analogie-lose Reaktion, und hierauf Ringschluß:



IX. rot

X. R = -S.C₆H₅, schwach gelb.

Daß dem oben erwähnten farbigen Zwischenprodukt⁵⁾ tatsächlich die Formel eines 1.1-Diphenyl-2-phenylmercapto-2-chlormercapto-äthylens (IX) zukommt, konnte leicht gezeigt werden, es setzte sich nämlich mit Lithiumphenyl in ätherischer Lösung unter Bildung des Phenylmercaptols des Diphenyl-ketens (XI) um⁶⁾ (Schema C), welches kürzlich von uns beschrieben worden ist⁷⁾:



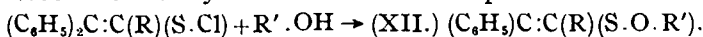
Die intramolekulare Atomverschiebung und nachfolgende HCl-Abspaltung verläuft beim 1.1-Diphenyl-2-chlor-2-phenoxy-äthylensulfid (VII) in analoger Weise (vergl. B) hier unter Bildung von 1.1-Diphenyl-2-phenoxy-2-chlormercapto-äthylens $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \begin{array}{l} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{S} \cdot \text{Cl} \end{array}$, welches leicht in 2-Phenoxy-3-phenylthionaphthen (X, R = -O.C₆H₅) übergeht, einer gegen Säuren und Alkalien recht beständigen Substanz, die jedoch bei der Kalischmelze unter Bildung reichlicher Mengen Kalium-phenolat zersetzt wird, was für die Konstitutions-Ermittlung wichtig ist. (Es kann nicht die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{S} \end{array}$ vorliegen!)

⁵⁾ Die Farbigkeit der Verbindung IX stimmt mit der angenommenen Formel überein, da alle bisher bekannten Organo-schwefelchloride farbig sind. Auf eine sehr merkwürdige Farbanomalie (stark hypsochromer Effekt der Nitrogruppe) im Gebiet der Organo-schwefelchloride sei beiläufig hingewiesen, deren Erklärung noch aussteht: *o*-C₆H₄(NO₂).S.Cl (gelb) und C₆H₅.S.Cl (rot), dagegen *o*-NO₂.C₆H₄.S.CH₃ (gelb) und C₆H₅.S.CH₃ (farblos).

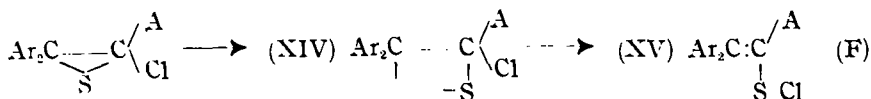
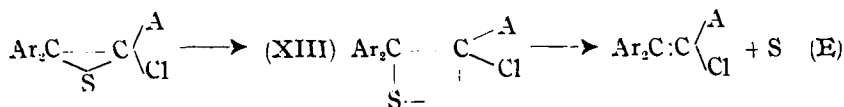
⁶⁾ Die Fähigkeit von Organo-lithiumverbindungen, sich mit Organo-schwefelchloriden umzusetzen, haben wir auch in anderen Fällen nachweisen können, z. B.: C₆H₅.S.Cl + C₆H₅.Li = LiCl + (C₆H₅)₂S. Für die Darstellung unsymmetrischer Thio-äther, welche ja im allgemeinen schwierig zu erhalten sind, haben unsere Beobachtungen vielleicht Bedeutung. — Weiterhin sei darauf hingewiesen, daß man unsymmetrische Thio-äther auch durch Einwirkung alkali-metallorganischer Verbindungen auf Disulfide leicht erhalten kann (Me = Alkalimetall; R resp. R' = Alkyl oder Aryl): R.S.S.R + R'.Me = R.S.Me + R.S.R' (vorläufige Mitteilung von A. Schönberg u. A. Stephenson).

⁷⁾ vergl. A. Schönberg u. L. v. Vargha, A. 483, 176 [1930].

Die oben erwähnten Organo-schwefelchloride reagieren leicht mit Methyl- resp. Äthylalkohol — wie dies ja von Organo-schwefelchloriden bekannt ist⁸⁾ — unter Bildung farbiger, krystallisierter Produkte, die als Ester von Vinyl-sulfensäuren anzusprechen sind:



II. Man darf sich nicht damit begnügen, festzustellen, daß einige Vertreter der Chlor-äthylensulfid-Reihe unter Schwefel-Abspaltung, andere unter Halogen-Wanderung sich stabilisieren (A = einwertiger Rest):



Wir haben uns über die innere Ursache dieses Unterschiedes folgende Theorie gebildet: Bei beiden Prozessen dürften Biradikale mit dreiwertigem C- und einwertigem S-Atom (vergl. XIII resp. XIV) als Zwischenprodukte anzunehmen sein (vergl. E und F). Es hängt von der Natur des Chlor-äthylensulfids (also von der Substitution, von der sog. wechselnden Valenz-Beanspruchung der Radikale und von räumlichen Verhältnissen) ab, welcher von den beiden möglichen Prozessen in überwiegenderem Maße stattfindet⁹⁾.

Beiläufig sei darauf hingewiesen, daß die antagonistische Wirkung von $C_6H_5 \begin{array}{l} \diagup C \begin{array}{l} C_6H_5 \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{array} \end{array}$ und $\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{array} \end{array}$, welche wir beobachtet haben (Verbindung VII stabilisiert sich nach Schema F, IV dagegen nach Schema E), auch aus der Hexaaryl-äthan-Chemie bekannt ist.

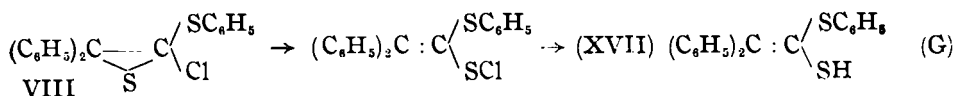
III. Die „aci“-Ester, welche dem Essigester und seinen Alkyl- oder Aryl-Derivaten entsprechen (vergl. XVI):

XVI. $A.C:C(OH)(O.R)$ (A = Alkyl, Aryl oder H), (R = Alkyl oder Aryl), hat man bisher noch niemals in Substanz erhalten können; dasselbe gilt von den entsprechenden Schwefel-estern, also von denjenigen Verbindungen, die man von XVI durch Ersatz eines oder beider Sauerstoffatome durch Schwefel erhält. Über eine Verbindung dieser Art, nämlich den „aci“-Diphenyl-dithio-essigsäure-phenylester (XVII) berichten wir in den folgenden Zeilen. Wir erhielten ihn bei der Einwirkung von amalgamiertem Aluminium auf eine ätherisch-wäßrige Lösung des Äthylensulfid-Derivates VIII. Da diese Verbindung sich in Äther allmählich in das ent-

⁸⁾ vergl. K. Fries, B. 45, 2969 [1912].

⁹⁾ Die Rumpf-Moleküle (analog XIII) haben nichts gemeinsam mit den Zwischenprodukten der Pinakolin-Umlagerung nach der (revidierten) Auffassung von Meerwein: in dem einen Falle handelt es sich um Biradikale, in dem anderen Falle um Ionen (vergl. H. Meerwein u. R. Wortmann, A. 485, 190 [1924]).

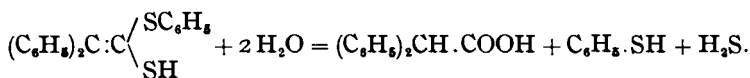
sprechende Organo-schwefelchlorid umlagert¹⁰⁾, wird vermutet, daß sich der „*aci*“-Ester nach folgendem Schema bildet:



Der Chemismus dieser Reaktion ist nicht ganz geklärt: entweder hat man direkten Ersatz des Halogens durch Wasserstoff (in statu nascendi) anzunehmen: $\geq\text{C} \cdot \text{SCl} \rightarrow \geq\text{C} \cdot \text{SH}$, oder es findet zuerst Disulfid-Bildung statt (unter Einwirkung des Aluminiums) und darauf Sprengung der $-\text{S} \cdot \text{S}$ -Bindung durch Wasserstoff in statu nascendi: $2 \geq\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{Cl} \rightarrow \geq\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \leq \rightarrow 2 \geq\text{C} \cdot \text{SH}$.

Der „*aci*“-Ester (XVII) ist farblos, ebenso wie sein Phenyl-Derivat¹¹⁾ XI. Besonders charakteristisch ist sein Verhalten gegen salpetrige Säure; versetzt man die (farblose) Lösung von XVII in Eisessig mit Na-Nitrit, so tritt sofort eine intensiv rote Färbung auf. Diese Farbreaktion ist für die C.SH-Gruppe charakteristisch¹²⁾.

Bei der Hydrolyse des „*aci*“-Esters erhält man Diphenyl-essigsäure:



Auf Grund dieser Tatsachen, sowie des Verhaltens des „*aci*“-Esters in der Wärme¹³⁾ ist seine Natur gemäß XVII sichergestellt.

Wesentlich anders verlief die Einwirkung von amalgamiertem Aluminium auf das in wäßrigem Äther gelöste 1.1-Diphenyl-2-chlor-2-phenoxy-äthylensulfid VII. Aus dem farblosen Ausgangsmaterial wurde eine gelbe Substanz erhalten, die als Diphenyl-thion-essigsäure-phenylester (XVIII) anzusprechen ist. Wir glauben, daß die Synthese dieser Verbindung analog G sich vollzieht, daß hier jedoch der primär entstandene „*aci*“-Ester XVIIIa sich sekundär in den normalen Ester XVIII umlagert. Die gelbe Farbe des Esters XVIII steht mit der Konstitution (Thion-Ester!) in Einklang; sie wird weiter gestützt durch folgende Beobachtungen: Bei der (sauren) Hydrolyse von XVIII wird Diphenyl-essigsäure erhalten; eine Sulfhydrylgruppe läßt sich (nach Rheinboldt) nicht nachweisen.

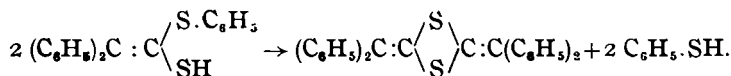
Im krystallisierten Zustand sind die Ester XXIV und XXV zweifelsohne einheitlich. Die Frage, ob beim Lösen der Thion-Ester XVIII resp. der „*aci*“-Ester (XVII) sich teilweise umlagert (im Sinne des folgenden Schemas), ist dahin zu beantworten, daß, wenn es sich um frisch bereitete

¹⁰⁾ vergl. das oben Mitgeteilte.

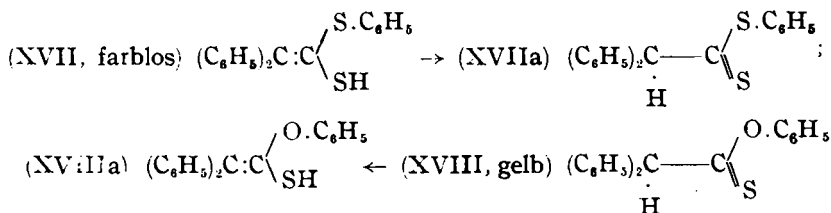
¹¹⁾ vergl. A. Schönberg u. L. v. Vargha, A. 488, 184 [1930].

¹²⁾ H. Rheinboldt, B. 60, 184 [1927].

¹³⁾ Es handelt sich um die Bildung des dimeren Diphenyl-thioketens (gelb, Schmp. 257°), über welche a. a. O. berichtet werden wird:



Lösungen bei Zimmer-Temperatur handelt, eine derartige Tautomerie bisher nicht nachgewiesen werden konnte.



Die Lösungen des „*aci*“-Esters XVII sind nämlich vollkommen farblos; sie sollten farbig sein, wenn sie nennenswerte Mengen des Thion-thiol-Esters XVIIa enthielten, der unbedingt farbig sein müßte¹⁴⁾. Weiter geben die Lösungen des Thion-Esters XVIII keine Reaktion auf Sulfhydrylgruppen nach Rheinboldt, was der Fall sein müßte, wenn sie nennenswerte Mengen des „*aci*“-Esters XVIIIa enthielten.

Beschreibung der Versuche.

1.1-Diphenyl-2-phenoxy-2-chlor-äthylensulfid (VII).

5.8 g Diphenyl-diazomethan wurden in 50 ccm Äther gelöst und zu dieser Lösung 5 g Chlor-thion-kohlensäure-phenylester (II) zugesetzt (Capillarverschluß). Es entstand eine lebhafte Stickstoff-Entwicklung, welche nach 24 Stdn. aufhörte; die anfangs tiefrote Flüssigkeit war dann fast farblos. Hierauf wurde die Lösung im Vakuum eingedampft und der ölige Rückstand aus wenig Benzin (Sdp. 70–80°) so schnell wie möglich umkrystallisiert. Farblose Nadeln, gut löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, schwerer in Petroläther und unlöslich in Wasser. Schmp. 78°. Ausbeute 7 g. Die Substanz zersetzt sich allmählich unter Salzsäure-Entwicklung schon bei Zimmer-Temperatur.

0.1506 g Stbst.: 0.3926 g CO₂, 0.0623 g H₂O. — 0.1634 g Stbst.: 0.1102 g BaSO₄, — 0.1594 g Stbst.: 0.0677 g AgCl.

C₂₀H₁₅OSCl. Ber. C 70.88, H 4.46, S 9.46, Cl 10.46.
Gef. „ 71.08, „ 4.62, „ 9.26, „ 10.50.

2-Phenoxy-3-phenyl-thionaphthen (X, R = —O.C₆H₅)

2 g 1.1'-Diphenyl-2-oxyphenyl-2'-chlor-äthylensulfid (VII) wurden in einem Paraffinbade langsam auf 100° (Badtemperatur) erhitzt, bis die lebhafte Salzsäure-Entwicklung nachgelassen hatte. Dann steigerte man die Badtemperatur auf 130° und erwärmte, bis die Gasentwicklung vollkommen aufhörte. Die ganze Reaktion dauert etwa 20 Min., und die Temperatur der Schmelze steigt dabei über die Badtemperatur. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze aus heißem Benzin (Sdp. 70–80°) umkrystallisiert. Farblose Prismen, leichtlöslich in Benzol, Chloroform, Aceton, schwerlöslich in Alkohol, Äther und Petroläther. Schmp. 116°. Ausbeute fast quan-

¹⁴⁾ Der farblose „*aci*“-Ester liefert eine rote Schmelze, deren Farbe sich wohl durch teilweise oder vollkommene Umlagerung von XVII in den Thion-Ester XVIIa erklärt.

titativ. Wird die Substanz mit konz. Schwefelsäure übergossen, so nimmt diese nach etwa 30 Sek. eine blaugüne Farbe an.

0.1518 g Sbst.: 0.4437 g CO₂, 0.0646 g H₂O. — 0.1493 g Sbst.: 0.1122 g BaSO₄. — 0.3178 g Sbst. in 27.15 g Benzol: Δ := 0.19°.

C₂₀H₁₄OS. Ber. C 79.42, H 4.67, S 10.61, Molgew. 302.17.

Gef. „ 79.53, „ 4.76, „ 10.33, „ 308.00.

Das 2-Phenoxy-3-phenyl-thionaphthen ist sehr thermostabil; bei 1-stdg. Erwärmen auf 220° veränderte es sich nicht. Es ist auch gegenüber Säuren und Alkalien sehr beständig. In alkohol. Natronlauge (1 g Sbst., 15 ccm Alkohol, 5 ccm Wasser, 1 g NaOH) und alkohol. Salzsäure (1.5 g Sbst., 80 ccm Alkohol, 20 ccm 38-proz. Salzsäure) konnte nach 7-stdg. Kochen keine Spaltung beobachtet werden. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit ging die Substanz bei diesen Versuchen nur teilweise in Lösung.

Ein Abbau ist erst bei der Kalischmelze unter folgenden Bedingungen gelungen: 3 g Sbst. wurden mit 12 g gepulvertem Kaliumhydroxyd und 3 g Wasser in einem Nickeltiegel im Stickstoffstrom unter Rühren innerhalb 1/2 Stde. auf 320° erhitzt. Nach einer weiteren 1/2 Stde. ließ man die Schmelze erkalten. Hierauf wurde sie in Wasser gelöst, vom ungelösten Teil filtriert, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Das Destillat (etwa 200 ccm) versetzte man mit Bromwasser, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwand. Hierauf wurde der ausgeschiedene, weiße, flockige Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln. Schmp. 95—96°. Die Substanz zeigt die sämtlichen Eigenschaften des 2.4.6-Tribromphenols (Misch-Schmelzprobe). Ausbeute 2 g.

1.1-Diphenyl-2-phenylmercapto-2-chlor-äthylensulfid (VIII).

5.2 g Diphenyl-diazomethan wurden in 50 ccm Äther gelöst und zur mit Eiswasser gekühlten Lösung 5 g Phenyl-thiol-thion-kohlensäurechlorid (VII) zugegeben (Capillarverschluß). Es setzte sogleich eine stürmische Stickstoff-Entwicklung ein, und schon nach 1/2 Stde. hatten sich reichlich Krystalle ausgeschieden. Nach einigen Stunden wurden sie abfiltriert und mit Petroläther gründlich ausgewaschen¹⁵⁾. Zur Analyse wurden kleine Mengen aus Benzin (Sdp. 70—80°) von 40° schnell umkrystallisiert. Farblose Nadeln, leichtlöslich in Benzol, Chloroform, schwerlöslich in Benzin, Alkohol und Äther. Schmp. 99—100° (schnell erhitzt) unter Rotfärbung und Gasentwicklung. Die Substanz entwickelt schon bei Zimmer-Temperatur langsam Salzsäure, in gelöstem Zustand schneller als in ungelöstem. Ausbeute 7 g.

0.1356 g Sbst.: 0.3368 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.1563 g Sbst.: 0.2033 g BaSO₄. — 0.1528 g Sbst.: 0.0634 g AgCl.

C₂₀H₁₆S₂Cl. Ber. C 67.66, H 4.26, S 18.07, Cl 10.00.

Gef. „ 67.74, „ 4.39, „ 17.87, „ 10.28.

¹⁵⁾ In diesem Zustand (also nicht umkrystallisiert) hat die Substanz schon einen hohen Reinheitsgrad, so daß sie als Ausgangsmaterial für die weiter unten beschriebenen Synthesen nicht weiter gereinigt werden braucht.

1.1-Diphenyl-2.2-bis-phenylmercapto-äthylen (XI).

Man stellte sich eine Lösung von 0.7 g Phenyl-lithium¹⁶⁾ in 30 ccm Äther her und versetzte diese Lösung portionsweise mit 20 ccm Äther, welcher 2 g 1.1-Diphenyl-2-thiophenyl-2-chlor-äthylensulfid (VIII) teils gelöst, teils suspendiert enthielt (man arbeitete im N-Strom). Zur Beendigung der sich durch Wärme-Entwicklung bemerkbar machenden Reaktion wurde 10 Min. am Rückflußkühler in einer N-Atmosphäre gekocht. Hierauf wurde die von ausgeschiedenem Lithiumchlorid trübe Lösung in einem Scheidetrichter 3-mal mit Wasser ausgeschüttelt und die Äther-Schicht mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen im Vakuum löste man den Rückstand in Petroläther auf. Beim Stehen schieden sich Krystalle ab, die aus heißem Benzin (Schmp. 70–80°) umkrystallisiert wurden. Schwach gelbe, fast farblose Nadeln vom Schmp. 112°. Die Substanz zeigt die sämtlichen Eigenschaften des 1.1'-Diphenyl-2.2'-bis-phenylmercapto-äthylens (Misch-Schmelzprobe).

4.788 mg Sbst.: 13.810 mg CO₂, 2.24 mg H₂O. — 9.399 mg Sbst.: 11.275 mg BaSO₄.

C₂₆H₂₀S₂. Ber. C 78.73, H 5.09, S 16.18.

Gef. „ 78.66, „ 5.24, „ 16.47.

Diphenylsulfid aus Phenyl-schwefelchlorid und Phenyl-lithium.

5 g Phenyl-schwefelchlorid wurden in 30 ccm absol. Äther gelöst und hierzu die berechnete Menge Phenyl-lithium in ätherischer Lösung unter Kühlung mit Wasser im Stickstoffstrom langsam zugegeben. Es ging eine heftige Reaktion vor sich, bei der sich Lithiumchlorid ausschied und die lebhaftere Farbe der Lösung sich bedeutend aufhellte. Hierauf wurde die Lösung in einem Scheidetrichter mit Wasser 3-mal ausgeschüttelt, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum abgedampft. Der ölige Rückstand destillierte unter 16 mm Druck bei 156° über. Farblose Flüssigkeit, fast ohne Geruch. Ausbeute an Diphenylsulfid nahezu quantitativ.

5.140 mg Sbst.: 14.550 mg CO₂, 2.47 mg H₂O.

C₁₂H₁₀S. Ber. C 77.42, H 5.38. Gef. C 77.19, H 5.38.

2-Phenylmercapto-3-phenyl-thionaphthen (X).

2 g 1.1-Diphenyl-2-phenylmercapto-2-chlor-äthylensulfid (VIII) wurden vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt (95–100° Badtemperatur). Die rote Schmelze entwickelte stürmisch Salzsäure, wobei die Innentemperatur bis 120° stieg. Als die Salzsäure-Entwicklung nachgelassen hatte, wurde die Badtemperatur noch 10 Min. auf 120° gehalten. Nach dem Erkalten krystallisierte man aus heißem Benzin (Sdp. 70–80°) um. Schwach gelbe Nadeln, gut löslich in Benzol, Chloroform, schwerlöslich in Alkohol, Benzin und Petroläther. Schmp. 123°. Ausbeute 1.3 g. Die Substanz ist gegen Säuren und Alkalien ebenso beständig wie das 2-Phenoxy-3-phenyl-thionaphthen.

0.1588 g Sbst.: 0.4416 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.1481 g Sbst.: 0.2127 g BaSO₄.

C₂₀H₁₄S₂. Ber. C 75.41, H 4.43, S 20.15.

Gef. „ 75.84, „ 4.40, „ 19.73.

¹⁶⁾ Dargestellt nach Ziegler u. Colonius, A. 479, 148 [1930].

2-Phenoxy-3-*p*-tolyl-6-methyl-
thionaphthen,



4.4 g Di-*p*-tolyl-diazomethan wurden in 40 ccm Äther gelöst, mit 3.5 g Phenyl-thion-kohlensäure-chlorid (II) versetzt und bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen (Capillarverschluß). Es entstand eine lebhafte Stickstoff-Entwicklung, und die violette Lösung entfärbte sich in einigen Stunden. Hierauf wurde sie im Vakuum vom Äther befreit; es blieb ein farbloser Sirup zurück, der beim Stehen nicht krystallisieren wollte. Deshalb wurde der Sirup im Paraffinbade langsam auf 110–120° (Badtemperatur) erhitzt, wobei eine lebhafte Salzsäure-Entwicklung einsetzte. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde die Schmelze noch 10 Min. auf 140° erwärmt; dann löste man die abgekühlte Schmelze in Petroläther. Nach längerem Stehen schieden sich Krystalle aus, die man aus heißem absol. Alkohol umlöste. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Benzin, schwer löslich in Alkohol und Petroläther, unlöslich in Wasser. Farblose Prismen. Schmp. 102°. Ausbeute 3 g. Wird die Substanz mit konz. Schwefelsäure übergossen, so nimmt diese nach etwa 30 Sek. eine blaugrüne Farbe an.

4.887 mg Sbst.: 14.265 mg CO₂, 2.470 mg H₂O. — 10.025 mg Sbst.: 6.690 mg BaSO₄.

C₂₂H₁₈OS. Ber. C 79.95, H 5.49, S 9.71.

Gef. „ 79.58, „ 5.65, „ 9.17.

Ester der [1,1'-Diphenyl-2-phenoxy-vinyl]-sulfensäure
(XII, R = —O.C₆H₅, R' = —CH₃ bzw. —C₂H₅).

Methylester: 2 g 1,1'-Diphenyl-2-phenoxy-2-chlor-äthylensulfid (VII) wurden in 20 ccm Methylalkohol 10 Min. auf dem Wasserbade gekocht, wobei man Salzsäure-Entwicklung und Gelbfärbung der Lösung beobachten konnte. Beim Abkühlen krystallisierte die in der Überschrift genannte Substanz in gelben Nadeln aus; sie wurden zur Analyse nochmals aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Benzin, schwer löslich in Petroläther, Methyl- und Äthylalkohol. Schmp. 117°. Ausbeute fast quantitativ.

0.1678 g Sbst.: 0.4616 g CO₂, 0.0810 g H₂O. — 0.1602 g Sbst.: 0.1125 g BaSO₄.

C₂₁H₁₈O₂S. Ber. C 75.40, H 5.43, S 9.59.

Gef. „ 75.03, „ 5.40, „ 9.64.

Äthylester: 5 g 1,1'-Diphenyl-2-phenoxy-2-chlor-äthylensulfid (VII) wurden in 25 ccm absol. Äthylalkohol 10 Min. auf dem Wasserbade gekocht. Beim Abkühlen krystallisierten intensiv gelbe Prismen aus, die zur Analyse nochmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Substanz ist leichtlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, unlöslich in Wasser. Schmp. 105–106°. Ausbeute quantitativ.

0.1759 g Sbst.: 0.4902 g CO₂, 0.0924 g H₂O. — 0.1214 g Sbst.: 0.0808 g BaSO₄.

C₂₂H₂₀O₂S. Ber. C 75.81, H 5.79, S 9.20.

Gef. „ 76.05, „ 5.87, „ 9.14.

Methylester der [1.1'-Diphenyl-2-phenylmercapto-vinyl]-sulfensäure (XII. R = $-\text{S.C}_6\text{H}_5$, R' = $-\text{CH}_3$).

2 g 1.1-Diphenyl-2-phenylmercapto-2-chlor-äthylensulfid (VIII) wurden in 50 ccm Methylalkohol 10 Min. rückfließend gekocht. Die beim Abkühlen ausgeschiedene orangefarbene Substanz wurde aus heißem Benzin (Schmp. 70–80°) umkrystallisiert. Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 127°. Die Substanz ist schwerlöslich in Äthyl- und Methylalkohol, leichtlöslich in Äther, Benzol und heißem Benzin.

4.741 mg Sbst.: 12.540 mg CO₂, 2.26 mg H₂O. — 9.642 mg Sbst.: 12.645 mg BaSO₄, C₂₁H₁₆OS₂. Ber. C 71.94, H 5.17, S 18.31.
Gef. „ 72.13, „ 5.33, „ 18.02.

Als 1.1-Diphenyl-2-phenylmercapto-2-chlor-äthylensulfid mit siedendem Äthylalkohol umgesetzt wurde, entstand zwar eine geringe Menge eines roten Produktes, die Hauptmenge bildete aber das 2-Phenylmercapto-3-phenylthionaphthen (X) vom Schmp. 122° (entstanden aus VIII durch HCl-Abspaltung).

Diphenyl-thion-essigsäure-phenylester (XVIII).

5 g 1.1-Diphenyl-2-phenoxy-2-chlor-äthylensulfid (VII) wurden in 50 ccm Äther gelöst und zur Lösung 5 g Aluminium-amalgam (dünne Aluminiumblätter, aktiviert mit Quecksilberchlorid in Äther) und einige Tropfen Wasser zugesetzt (Capillarverschluß). Es entstand eine lebhaft Wasserstoff-Entwicklung, und die anfangs farblose Lösung wurde in einigen Stunden gelb. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, fügte man nochmals 2–3 Tropfen Wasser hinzu und setzte hierauf die Reduktion in der beschriebenen Weise solange fort, bis eine entnommene kleine Probe keine Chlor-Reaktion (nach Beilstein) mehr gab. Dann wurde die Lösung sofort abfiltriert, im Vakuum eingedampft und der Rückstand 2-mal aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert. Feine gelbe Nadelchen, gut löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Schmp. 67°. Ausbeute 3.5 g.

Wenn die Reduktion nach dem Verschwinden der Chlor-Reaktion fortgesetzt wird, so entfärbt sich die gelbe ätherische Lösung wieder, und man erhält einen farblosen, schwefelhaltigen Sirup, der bisher den Krystallisations-Versuchen widerstand.

4.170 mg Sbst.: 12.045 mg CO₂, 2.190 mg H₂O. — 19.400 mg Sbst.: 14.915 mg BaSO₄, — 0.3934 g Sbst. in 25.18 g Benzol: Δ = 0.272°.

C₂₀H₁₆OS. Ber. C 78.89, H 5.30, S 10.54, Molgew. 304.2.
Gef. „ 78.78, „ 5.87, „ 10.56, „ 287.0

Der Diphenyl-thion-essigsäure-phenylester ist in wäßrigem Alkali unlöslich und gibt die Rheinboldtsche Reaktion¹⁷⁾ nicht. Er lieferte bei der Verseifung mit Schwefelsäure nach dem folgenden Verfahren Diphenyl-essigsäure: 1 g Sbst. wurde in 20 ccm heißem Eisessig gelöst, mit 4 ccm konz. Schwefelsäure und 6 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbade 5 Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnte man stark mit Wasser, worauf die ausgeschiedene Emulsion bald krystallin wurde. Man filtrierte die Krystalle ab, wusch mit Wasser aus und löste sie in Natriumbicarbonat auf. Nach dem Filtrieren säuerte man mit verd. Salzsäure an. Hierauf wurde der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert und aus stark verdünntem

¹⁷⁾ B. 60, 184 [1927].

Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 146°. Eine Mischprobe mit Diphenyl-essigsäure gab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Ausbeute: 0.5 g.

1.1-Diphenyl-2-mercapto-2-phenylmercapto-äthylen (XVII).

7 g 1.1-Diphenyl-2-phenylmercapto-2-chlor-äthylensulfid (VIII) wurden in 100 ccm Äther teils gelöst, teils suspendiert. Dann fügte man stark aktiviertes Aluminium-amalgam (dargestellt wie oben), sowie einige Tropfen Wasser hinzu und sorgte für eine sehr lebhaftere Wasserstoff-Entwicklung. Man beobachtete, daß die ursprünglich farblose Lösung eine gelbe Farbe annahm, und daß die feste organische Phase nach und nach in Lösung ging. Nach 15-stdg. Stehen bei 15° hatten sich in der Regel Krystalle der in der Überschrift genannten Verbindung abgeschieden; weitere Mengen fanden sich in der Mutterlauge (Einengen im Vakuum). Es ist schädlich, die Reaktion zu lange fortzusetzen, sie muß spätestens unterbrochen werden, wenn die gelbe Färbung der Lösung sich aufhellt. So wurde Verbindung XVII erhalten, farblose Krystalle aus heißem Benzin (Sdp. 70–80°), leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther, Schmp. 112°. Die Substanz gibt die Rheinboldtsche Reaktion (braunrote Farbe in Eisessig mit Natriumnitrit) und entfärbt die chloroformische Bromlösung sofort. Wird Verbindung XVII (in Alkohol) mit wäßriger Bleiacetat-Lösung versetzt, so bildet sich ein gelber Niederschlag.

4.667 mg Sbst.: 12.860 mg CO₂, 2.16 mg H₂O. — 0.1180 g Sbst.: 0.1694 g BaSO₄. — 0.4038 g Sbst. in 24.04 g Benzol: Δ = 0.262°.

C₂₀H₁₈S₂. Ber. C 74.94, H 5.04, S 20.02, Molgew. 320.25.
Gef. „ 75.15, „ 5.18, „ 19.72, „ 320.

Mit Schwefelsäure verseift, lieferte die Substanz (ebenso wie der Diphenyl-thion-essigsäure-phenylester) Diphenyl-essigsäure vom Schmp. 146° und Thio-phenol, das als Diphenyldisulfid isoliert wurde.

217. N. D. Zelinsky und A. N. Titowa: Oxydation des Cyclohexadiens mit Permanganat, Benzopersäure und freiem Sauerstoff.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 15. April 1931.)

Es war das Ziel dieser Arbeit, den Cyclohexan-erythrit (Cyclohexan-tetrol-1.2.4.5) von bestimmter Konstitution zu gewinnen und seine Beziehung zu dem von v. Lippmann¹⁾ aus dem Saft der Zuckerrübe abgeschiedenen cyclischen Erythrit festzustellen. Zu diesem Behufe gingen wir von dem 1.4-Cyclohexadien²⁾ aus, das wir durch Oxydation mit Permanganat in einen 4-wertigen Alkohol überführten.

144 g *cis*-Chinit (Cyclohexandiol-(1.4), von Poulenc Frères), Schmp 102°, wurden mit frisch geschmolzenem Kaliumbisulfat (2 Mol. auf 1 Mol. Chinit) gemischt und in einem mit einem kleinen Dephlegmator versehenen

¹⁾ B. 34, 1161 [1901].

²⁾ vergl. Zelinsky und Gorsky: „Zur Kenntnis der isomeren Dihydro-benzole und des optisch-aktiven Dihydro-toluols“, B. 41, 2479 [1908].