

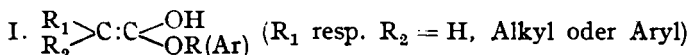
419. Alexander Schönberg, L. v. Vargha und H. Kaltschmitt: Über die Ester-Ester-enol-Umlagerung und das dimere Diphenyl-thioketen.

[Aus d. Organ. Laborat. (Abteil. Franklinstr.) d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]
(Eingegangen am 28. August 1931.)

Carbonsäure-ester der „*aci*“-Form (vergl. I), welche man auch als Ester-enole bezeichnen kann, hat man bisher niemals in Substanz isolieren können, dasselbe gilt — wenn man von einer Ausnahme absieht — von den analog zusammengesetzten Thio- und Dithio-estern, also von denjenigen Verbindungen, welche sich von I durch Ersatz eines oder der beiden Sauerstoffatome durch Schwefel ableiten.

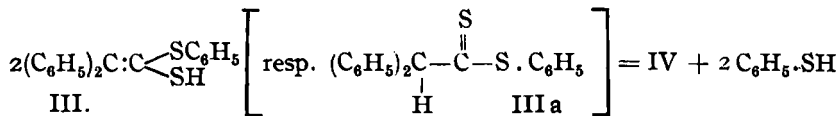
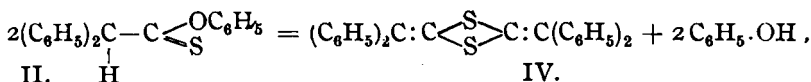
Die oben erwähnte Ausnahme betrifft den von A. Schönberg und L. v. Vargha¹⁾ kürzlich beschriebenen „*aci*“-Diphenyl-dithio-essigsäure-phenylester (III, 1.1-Diphenyl-2-mercapto-2-phenylmercapto-äthylen), eine farblose, krystallisierende Substanz, welche die Reaktion auf SH-Gruppen nach Rheinboldt^{1a)} zeigt.

Wir haben nun gefunden, daß der „*aci*“-Ester (III) sich beim Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln (z. B. Benzin) in die „normale“ Form umlagert, es entsteht der gelbrote Diphenyl-dithio-essigsäure-phenylester (IIIa, vergl. die gelbe Farbe der Verbindung II), welcher im Gegensatz zu seiner „*aci*“-Form keine Reaktion auf SH-Gruppen mehr zeigt.

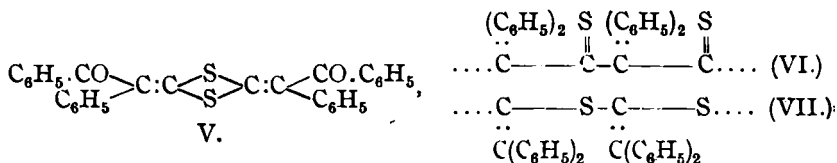


Über das dimere Diphenyl-thioketen.

Eine sehr bemerkenswerte Reaktion tritt ein, wenn man den Diphenylthion-essigsäure-phenylester (II), den Diphenyl-dithio-essigsäure-phenylester (IIIa) oder das 1.1-Diphenyl-2-mercapto-2-phenylmercapto-äthylen (III) auf 250–280° erwärmt. Unter Abspaltung von Phenol bzw. Thio-phenol bildet sich das dimere Diphenyl-thioketen:



Das dimere Diphenyl-thioketen bildet eine gelbe, gut krystallisierende, wärme-beständige und schwer lösliche Substanz. Sie ähnelt in dieser Hinsicht dem Desaurin aus Desoxy-benzoin (Schmp. 285–286°) (V).



¹⁾ B. 64, 1390 [1931].

^{1a)} H. Rheinboldt, B. 60, 184 [1927].

Diaryl- oder Dialkyl-thioketene sind bisher weder in monomerer, noch in wohldefinierter polymerer Form erhalten worden, obwohl es an diesbezüglichen Versuchen nicht gefehlt hat. So haben sich insbesondere H. Staudinger und Mitarbeiter²⁾ bemüht, das Diphenyl-thioketen zu gewinnen; sie erhielten jedoch nur ein hochmolekulares, recht beständiges Polymerisationsprodukt, für welches sie neben VI besonders VII in Betracht ziehen.

Beschreibung der Versuche.

Diphenyl-dithio-essigsäure-phenylester (IIIa).

3 g 1.1-Diphenyl-2-mercapto-2-phenylmercapto-äthylen (III) wurden in 15 ccm heißem Benzin (Sdp. 70–80°) gelöst und 2 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht; die Lösung färbte sich bald intensiv gelb-orange. Beim Stehen in der Kälte krystallisierte ein Teil des farblosen Ausgangsmaterials unverändert aus, die Mutterlauge hinterließ nach langsamem Verdunsten des Lösungsmittels eine orange-farbene Krystallmasse. Zur Reinigung wurde mit wenig Petroläther ausgezogen, vom Rückstand abfiltriert, das Filtrat wieder eingetrocknet und die so erhaltene Substanz schließlich aus wenig heißem Benzin (Sdp. 70–80°) umkrystallisiert. Intensiv orangegelbe Nadeln, leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, Schmp. 78–79°. Die Substanz gibt keine Reaktion nach Rheinboldt^{1a)}.

4.830 mg Sbst.: 13.225 mg CO₂, 2.19 mg H₂O. — 10.360 mg Sbst.: 15.005 mg BaSO₄. — 0.2056 g Sbst. in 20.20 g Benzol: Δ = 0.158°.

C₂₀H₁₈S₂. Ber. C 74.94, H 5.0, S 20.0, M.-G. 320.
Gef. „ 74.72. „ 5.07, „ 19.89, „ 322.

Das oben erwähnte 1.1-Diphenyl-2-mercapto-2-phenylmercapto-äthylen wurde aus 1.1-Diphenyl-2-chlor-2-phenylmercapto-äthylensulfid, wie früher beschrieben³⁾, dargestellt. Den dortigen Angaben ist hinzuzufügen, daß die Dauer der Reduktion sehr von der Natur des aktivierten Aluminiums abhängt (Korngröße, Dauer der Aktivierung). Es können daher diesbezüglich keine näheren Angaben gemacht werden; es empfiehlt sich, eine größere Menge aktivierten Aluminiums darzustellen (unter Petroläther aufzuheben) und seine Wirksamkeit auszuprobieren. Wiederholt wurden sehr gute Ausbeuten erhalten, als man die Reduktion so lange fortsetzte, bis eine intermediär auftretende gelbe Farbe der Lösung wieder verschwand.

Saure Hydrolyse des Diphenyl-dithio-essigsäure-phenylesters.

0.5 g Ester werden in 20 ccm heißem Eisessig gelöst, mit 2 ccm konz. Schwefelsäure und 3 ccm Wasser versetzt und am Rückflußkühler 5 Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man stark mit Wasser, worauf die ausgeschiedene Emulsion bald krystallin wird. Man filtriert die Krystalle ab, wäscht mit Wasser und löst sie in Natriumbicarbonat-Lösung auf. Nach dem Filtrieren wird mit verd. Salzsäure angesäuert; es bildet sich ein farbloser Niederschlag, welcher abfiltriert und aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Eine Misch-Schmelzprobe mit Diphenyl-essigsäure, Schmp. 146°, zeigte keine Depression. Ausbeute 0.2 g.

²⁾ H. Staudinger, G. Rathsam u. F. Kjelsberg, *Helv. chim. Acta* **3**, 853 [1920]; vergl. auch die Versuche von H. Klever (Staudinger „Die Ketene“, Stuttgart 1912, S. 128). ³⁾ A. Schönberg u. L. v. Vargha, *B.* **64**, 1399 [1931].

Dimeres Diphenyl-thioketen (IV).

a) 2 g Diphenyl-thion-essigsäure-phenylester (II) wurden im Kohlensäure-Strom 1 Stde. auf 280° erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisierte man die erstarrte Schmelze aus heißem Benzol um. Citronengelbe Nadelchen, Schmp. 257–258°. In der benzolischen Mutterlauge konnte man Phenol in Form von Tribrom-phenol (Schmp. 95°) nachweisen. — b) 1.2 g Diphenyl-dithio-essigsäure-phenylester (IIIa) wurden in einem Säbelkolben 1 Stde. auf 250° (Badtemperatur) erwärmt. In dem Säbel (Kühlung!) sammelte sich ein Öl, welches sich als Thio-phenol erwies; es wurde zur Identifizierung in Diphenyldisulfid übergeführt (Ausbeute 0.1 g). Im Kolben verblieb ein fester Rückstand, aus dem 0.4 g des dimeren Diphenyl-thioketens erhalten wurden. — c) 1.1-Diphenyl-2-mercapto-2-phenylmercapto-äthylen (III) wurde einer Wärme-Behandlung unterworfen, wie bei a) beschrieben. Auch hier wurden das dimere Diphenyl-thioketen und Thio-phenol erhalten.

Das dimere Diphenyl-thioketen wird aus Benzol in gelben Nadelchen vom Schmp. 257–258° erhalten. Schwerlöslich in Äther, Benzin, Alkohol, Benzol, leichter in Chloroform. Übergießt man es mit konz. Schwefelsäure, so nimmt diese nach kurzer Zeit eine blaue, später violette Farbe an. Sehr thermostabil und widerstandsfähig gegen hydrolytische Mittel, wie z. B. folgender Versuch zeigt: 0.5 g teils suspendiert, teils gelöst in einem Gemisch von 50 ccm Eisessig und 10 ccm konz. wäßriger Salzsäure wurden auf dem Wasserbade 5 Stdn. erhitzt: Es trat keine Veränderung ein.

4.656 mg Sbst.: 13.655 mg CO₂, 2.03 mg H₂O. — 8.965 mg Sbst.: 9.855 mg BaSO₄. — 0.0092 g Sbst. in 0.1490 g Campher: Δ = 6°.

C₂₈H₂₀S₂. Ber. C 79.94, H 4.80, S 15.25, M.-G. 420.
Gef. „ 79.99, „ 4.88, „ 15.10, „ 412.

420. Paul Schorigin, W. Issaguljanz, A. Gussewa, V. Ossipowa und C. Poljakowa: Über die Darstellung und Verarbeitung von Organomagnesiumverbindungen ohne Anwendung von Äther, I. Mitteil.: Über die Darstellung von β-Phenyl-äthylalkohol.

(Eingegangen am 25. August 1931.)

Seit der Entdeckung von Organomagnesiumverbindungen durch Hallwachs und Schafarik in Jahre 1859 und ihrer glänzenden Einführung in die organische Praxis durch Grignard haben bereits zahllose Untersuchungen in diesem Gebiete festgestellt, daß: 1. die Organomagnesiumverbindungen vom Typus MgR₂ unlöslich und für die Synthesen ungeeignet sind, 2. den individuellen Grignard-Verbindungen die Formel R.MgX zukommt, 3. diese Verbindungen nur in Gegenwart von absol. Äther (oder tert. Aminen) darstellbar sind. Unerwarteterweise erwiesen sich alle diese Schlußfolgerungen im Lichte neuerer Untersuchungen als nicht zutreffend.

Gilman¹⁾ hat die Verbindungen vom Typus MgR₂ durch Einwirkung von Mg auf HgR₂ dargestellt; sie lösten sich in absol. Äther und reagierten

¹⁾ Gilman (und Mitarbeiter), Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2328 [1927], 51, 3149 [1929].