

Stickstoff der Aminogruppe substituierenden Methylgruppen zurückzuführen. Die geringere bathochrome Wirkung der $\overset{+}{\text{NR}}_2$ -Gruppe gegenüber einer $\overset{+}{\text{OR}}$ -Gruppe ist streng nur zu erwarten, wenn $\text{R} = \text{H}$ ist, wie auch $\text{C}:\text{NH}$ schwächer bathochrom wirkt als eine $\text{C}:\text{O}$ -Gruppe. Tritt an die Stelle des H-Atoms ein Alkyl- oder gar ein Arylrest, so wird deren bathochrome Wirkung den schwächeren Effekt der positiv geladenen Aminogruppe teilweise, in besonderen Fällen sogar ganz aufheben, wie doch auch z. B. die $\text{C}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe im allgemeinen kaum schwächer bathochrom wirkt als eine $\text{C}:\text{O}$ -Gruppe. Dies ist in Tafel 2 an den Spektren des *p*-Dimethylamino-benzophenons und seines Anils gezeigt¹⁵⁾. Dementsprechend absorbiert auch *p*-Amino-triphenyl-carbonium-Ion noch bei wesentlich geringeren Wellenlängen als sein dimethyliertes Derivat, nämlich nach einer optischen Untersuchung von R. Meyer und O. Fischer¹⁶⁾ nur bei ca. 2280. Dieser bathochrome Effekt der Kohlenwasserstoff-Substitution auf den Stickstoff der Aminogruppe ist schon deshalb nicht zu vernachlässigen, weil eine derartige Substitution des Sauerstoffs der Hydroxylgruppe optisch von wesentlich geringerer Wirkung ist. So liegt das Bandenmaximum des *p*-Oxy-triphenyl-carbonium-Ions bei ca. 2120, fällt also praktisch zusammen mit dem des *p*-Methoxy-triphenyl-carbonium-Ions.

Auf die sonstigen Ausführungen von W. Dilthey und R. Wizinger kann im Hinblick auf die den Zeitschriften heute auferlegte Beschränkung nicht eingegangen werden, zumal sie sachlich ohne Bedeutung sind. Die Ausführungen meiner früheren Arbeiten bleiben nach wie vor hiervon vollkommen unberührt.

43. A. Schönberg, E. Petersen u. H. Kaltschmitt: Über die Einwirkung von Natrium auf Thionaphthen und auf Thio-acetale (1. Mitteil. über metallorganische Verbindungen).

[Aus d. Organ. Laborat. (Abteil. Franklinstr.) d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 7. Dezember 1932; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Januar 1933.)

Unsere bisherigen Kenntnisse über die Natriumverbindungen des Thionaphthens verdanken wir in der Hauptsache R. Weissgerber und O. Kruber¹⁾. Diese Autoren erhitzen Thionaphthen mit Natriumamid auf 120° und erhielten ein amorphes, gelbbraunes Pulver, welches sich als ein untrennbares Gemisch des 2-Natrium- und des 2,3-Dinatriumthionaphthens erwies²⁾. Über die Einwirkung von Natrium selbst wird berichtet, daß es mit Thionaphthen beim Erhitzen auf höhere, nicht genau angegebene Temperatur, sehr heftig reagiert unter Aufspaltung des heterocyclischen Ringes und Herausnahme des Schwefels als Schwefelnatrium. Unter mil-

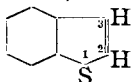
¹⁵⁾ Ähnlich verhalten sich u. a. auch die K-Banden des *p*-Dimethylamino-azobenzols, $\text{R}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$ (II, Tafel 11), und des *p*-Nitroso-dimethyl-anilins, $\text{R}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}:\text{O}$ (II, Tafel 12), des Azobenzols, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$ (I, Tafel 9), und des Nitroso-benzols, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}:\text{O}$ (I, Tafel 2).

¹⁶⁾ R. Meyer u. O. Fischer, B. **46**, 70 [1913].

¹⁾ B. **53**, 1551 [1920].

²⁾ Bezifferung

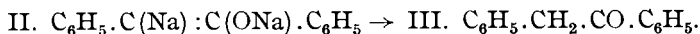
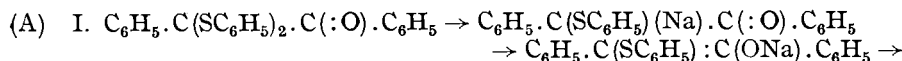
des Thionaphthens:



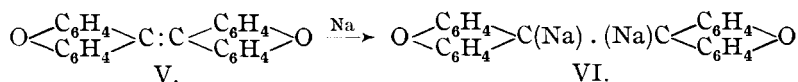
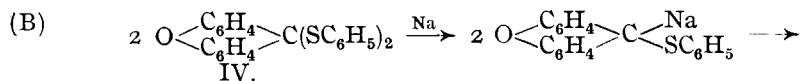
deren Bedingungen, bei etwa 100–120° gelang es denselben Autoren, in sehr geringer Menge ein gelblich-braunes Pulver zu fassen, von dem es unbekannt geblieben ist, ob es sich um ein Mono- oder Dinatrium-thionaphthen handelt. Es ist sicherlich schon wegen des Farbunterschiedes verschieden von unserem gleich zu besprechenden rotvioioletten Produkt.

Wir fanden, daß Natriumpulver auf eine ätherische Lösung von Thionaphthen lebhaft einwirkt. Schon nach 24 Stdn. nimmt die ursprüngliche farblose Lösung eine rote Farbe an, und nach einigen Tagen hat sich ein tief rot-violettes Pulver abgespalten. Das so erhaltene Produkt ist als das 2-Natrium-thionaphthen (frei von Isomeren) anzusehen, da es bei der Behandlung mit Kohlensäure nur die Thionaphthen-2-carbonsäure als Natriumsalz liefert³⁾. Die Einwirkung von Alkohol führt zur Rückbildung von Thionaphthen.

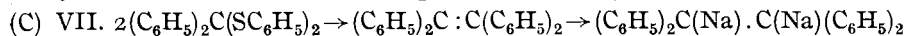
II. Während über die Einwirkung von Alkalimetall auf Acetale schon einige Beobachtungen veröffentlicht worden sind⁴⁾, ist über das Verhalten der Thio-acetale in dieser Hinsicht noch nichts bekannt. Wir untersuchten Mercaptole der aromatischen Reihe auf ihr Verhalten gegen Alkalimetall und konnten beobachten, daß in einer Reihe von Fällen beide Mercaptanreste abgespalten werden (Analoges hat man bei Acetalen bisher nie gefunden). So entsteht aus Benzil-diphenylmercaptol (I) glatt Dinatrium-desoxy-benzoin (II) neben Thiophenol-natrium:



Das Diphenylmercaptol des Xanthons (IV) liefert bei der Behandlung mit Natrium Dixanthylen (V), Dinatrium-dixanthyl (VI)⁵⁾ sowie Thiophenol-natrium.



Analog verläuft die Einwirkung von Natrium auf das Diphenylmercaptol des Benzophenons, hier unter Bildung von Tetraphenyläthylen und Dinatrium-tetraphenyläthan⁶⁾:



³⁾ Die Bildung von $>C:C\leftarrow Na$ aus $>C:C\leftarrow H$ scheint unter so milden Bedingungen (siehe oben) noch nicht beobachtet zu sein. — Zur Zeit wird die Einwirkung von Natrium auf Camaron untersucht.

⁴⁾ K. Ziegler u. F. Thielmann, B. 56, 1740 [1923]; W. Schlenk u. E. Bergmann, A. 463, 190 [1928], 464, 35 [1928].

⁵⁾ Die Bildung von Dinatrium-dixanthyl aus Dixanthylen und Natrium (wie Schema B verlangt) ist durch Versuche von W. Schlenk und E. Bergmann, A. 463, 66 [1928], sichergestellt.

⁶⁾ Die Bildung von Dinatrium-tetraphenyläthan aus Tetraphenyläthylen und Natrium (wie dies Schema C verlangt) ist durch Versuche von W. Schlenk, B. 47, 473 [1914], sichergestellt.

In manchen Fällen sind Thio-acetale sehr resistent gegen Alkalimetall. So konnte eine ätherische Lösung von Benzaldehyd-dibenzylmercaptol, VII. $C_6H_5 \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, mehrere Wochen mit Natrium geschüttelt werden, ohne daß eine Einwirkung beobachtet werden konnte.

Beschreibung der Versuche.

Thionaphthen-2-carbonsäure⁷⁾.

5 g Thionaphthen werden in etwa 300 ccm absol. Äthers gelöst und in der üblichen Weise mit 5 g Natrium-Pulver im zugeschmolzenen Schlenk-Rohr bei einer Temperatur von etwa 25–30° geschüttelt. Die Lösung färbt sich schon nach 4 Stdn. rot; später setzt sich ein violett-roter Niederschlag ab. Wenn sich der Niederschlag nicht mehr sichtbar vermehrt (seine Bildungsgeschwindigkeit ist sehr abhängig von der Korngröße des Na-Pulvers, welche möglichst klein zu wählen ist) leitet man trockne Kohlensäure in das Schlenk-Rohr, bis dessen Inhalt sich unter Bildung eines farblosen Niederschlages entfärbt. Dann wird vom Na-Pulver abdekantiert und die ätherische Phase, in welcher der eben erwähnte farblose Niederschlag suspendiert ist, gut mit Wasser ausgeschüttelt. Säuert man die wäßrige Lösung mit verd. Salzsäure an, so scheidet sich ein farbloser Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 236° schmilzt. Der Methylester dieser Säure, der durch Umsetzung mit Diazo-methan gewonnen wurde, hatte den Schmp. 71–73°. Durch ihren Schmelzpunkt und den ihres Methylesters, sowie durch Analyse wurde die so gewonnene Säure vom Schmp. 236° als die von R. Weissgerber und O. Kruber⁸⁾ bereits beschriebene Thionaphthen-2-carbonsäure identifiziert. Die Ausbeute betrug 56 %.

4.910 mg Thionaphthen-2-carbonsäure: 10.940 mg CO₂, 1560 mg H₂O.
C₉H₆O₂S. Ber. C 60.67, H 3.37. Gef. C 60.77, H 3.55.

4.712 mg Methylester: 10.780 mg CO₂, 1.820 mg H₂O.
C₁₀H₈O₂S. Ber. C 62.50, H 4.17. Gef. C 62.39, H 4.32.

Einwirkung von Natrium auf Benzil-diphenylmercaptol (I)⁹⁾.

3 g Mercaptol¹⁰⁾ wurden in 250 ccm absol. Äther gelöst und nach Zugabe von 5 g Natrium-Pulver im Schlenk-Rohr 14 Tage bei einer mittleren Raum-Temperatur von 17° unter einer Stickstoff-Atmosphäre geschüttelt. Man erhielt eine gelbstichige, hellrote Lösung, während sich ein farbloser Niederschlag von Thiophenol-natrium absetzte. Der Inhalt der Schlenk-Röhre wurde im Stickstoff-Strom vom Natriumpulver in wenig Alkohol dekantiert; geringe Mengen Natrium, welche beim Dekantieren etwa mitgerissen waren, wurden durch den Alkohol zerstört. Es wurde mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, von der wäßrigen Phase abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel verjagt. Es blieb ein farbloses Öl zurück, welches bald zu Krystallen erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin wurde so Desoxy-benzoin in farblosen Krystallen, Schmp. 57°, erhalten. Misch-Schmelzproben mit Produkten anderer Darstellung zeigten keine Depression. Ausbeute nahezu quantitativ.

4.499 mg Sbst.: 14.135 mg CO₂, 2.510 mg H₂O.
C₁₄H₁₂O. Ber. C 85.71, H 6.1. Gef. C 85.7, H 6.24.

⁷⁾ nach Versuchen von E. Petersen.

⁸⁾ B. 53, 1551 [1920].

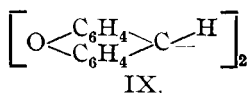
⁹⁾ Nach Versuchen von H. Kaltschmitt.

¹⁰⁾ Darstellung: Posner, B. 35, 500 [1902].

Aus der wäßrigen Phase konnte nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure Thio-phenol freigemacht werden, welches mit wenig Äther ausgeschüttelt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung nach Zugabe von einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zu Diphenyldisulfid (Schmp. 61°) oxydiert wurde.

Einwirkung von Natrium auf Xanthon-diphenylmercaptol (IV)⁹).

Es wurden 4 g Mercaptol¹¹) in 150 ccm Äther gelöst und mit 5 g Natrium-Pulver bei einer mittleren Raum-Temperatur von 25° 8 Tage geschüttelt. Die Lösung färbte sich über verschiedene Farbschattierungen hinweg leuchtend rot, und gleichzeitig bildete sich ein Niederschlag (Natriumthiophenolat). Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte wie vorher beschrieben. Aus der ätherischen Phase erhielt man einen ölig-krystallinen Rückstand. Nach dem Anreiben mit Petroläther hinterblieb ein Krystallgemisch, aus dem durch fraktionierte Krystallisation aus Benzin (Sdp. 100–110°) Dixanthyl (V) und Dixanthyl (IX) isoliert wurden. Misch-Schmelzproben mit Präparaten anderer Darstellung zeigten keine Depression.



Einwirkung von Natrium auf Benzophenon-diphenylmercaptol (VII)⁹).

Es wurden 4 g Mercaptol¹²) in 250 ccm Äther teils suspendiert, teils gelöst und mit Natrium-Pulver 8 Tage bei 25° geschüttelt. Der schwarzrote Inhalt des Stickstoff-Gefäßes wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet und so ein Öl erhalten, das mit heißem Alkohol ausgezogen wurde. Aus der alkohol. Lösung fiel in der Kälte ein Krystallgemisch von Tetraphenyläthylen und Tetraphenyläthan aus, welches folgende Analysenwerte lieferte.

0.035 mg Sbst.: 17.275 mg CO₂, 2.780 mg H₂O.

C₂₆H₂₂. Ber. C 93.41, H 6.58. Gef. C 93.57, H 6.18.

C₂₆H₂₀. Ber. C 93.97, H 6.02.

Das bei der Spaltung entstandene Thio-phenol wurde in oben beschriebener Weise als Diphenyldisulfid nachgewiesen.

Verhalten von Benzaldehyd-dibenzylmercaptol (VIII) gegen Natrium⁹).

Es wurden 4 g Mercaptol in 150 ccm absol. Äther mit Natrium-Pulver 4 Wochen bei Zimmer-Temperatur geschüttelt. Bei der Aufarbeitung der Lösung (s. vorhergehenden Versuch) erhielten wir nahezu quantitativ das Ausgangsmaterial zurück.

¹¹) Darstellung: A. Schönberg u. Mitarb., B. 62, 2561 [1929].

¹²) Darstellung: Baumann, B. 18, 888 [1885].