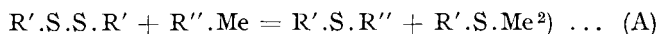


**44. A. Schönberg, A. Stephenson, H. Kaltschmitt, E. Petersen und H. Schulten: Über die Einwirkung von alkali-metall-organischen Verbindungen auf Disulfide, Diselenide, Schwefelkohlenstoff, Thionylamin-Derivate, und über eine neue Synthese des dimeren Diphenyl-thioketens (2. Mitteil. über metallorganische Verbindungen).**

[Aus d. Organ. Laborat. (Abteil. Franklinstr.) d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1932; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Januar 1933.)

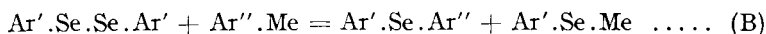
Über die Einwirkung von alkali-metall-organischen Verbindungen auf 1,2-Disulfide sind bisher noch keine Beobachtungen veröffentlicht worden, wenn man von unserer kurzen beiläufigen Notiz<sup>1)</sup> absieht. Nach unseren Versuchen setzen sich die alkalimetall-organischen Verbindungen mit 1,2-Disulfiden nach Vereinigung ihrer ätherischen Lösungen wie folgt um:



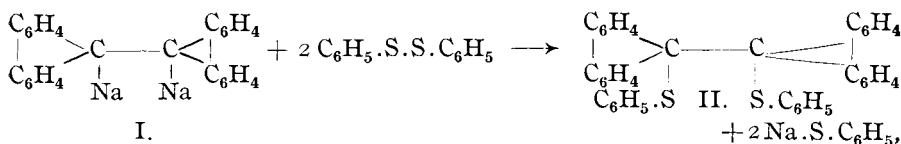
Es entstehen demnach ein Thioäther und ein Mercaptid. Zur Umsetzung kamen Diäthyl-disulfid, Diphenyl-disulfid, *p, p'*-Ditolyldisulfid und an alkalimetall-organischen Verbindungen Phenyl-lithium und Triphenyl-methyl-natrium.

Bemerkenswert ist, daß die Reaktion (A), wenigstens in einigen Fällen, mit größter Schnelligkeit schon bei Zimmer-Temperatur vor sich geht. Gibt man z. B. die rotbraune Suspension von Triphenylmethyl-natrium in Äther portionsweise zu einer ätherischen Lösung von Diphenyldisulfid, so wird jeder Tropfen entfärbt infolge der sofort eintretenden Bildung von Triphenylmethyl-phenyl-sulfid.

Nach (A) lassen sich bequem symmetrische und unsymmetrische Thioäther darstellen. Sinngemäßes gilt auch für die Bildung von Selen-äthern, deren Darstellung durch folgendes Schema gezeigt wird:



Bei der Einwirkung von Diphenyldisulfid auf Dinatrium-bidiphenylen-äthan (I) könnte man vielleicht erwarten, daß  $\alpha, \beta$ -Bis-phenylmercapto- $\alpha, \beta$ -bidiphenylen-äthan (II) entsteht, welche Ver-



bindung vor einiger Zeit von A. Schönberg und Th. Stolpp<sup>3)</sup> synthetisiert worden ist. Man erhält jedoch den Graebeschen Kohlenwasserstoff (III)

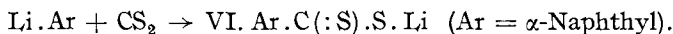
<sup>1)</sup> B. **64**, 1390, Anmerk. 6 [1931].

<sup>2)</sup> R' bzw. R'' = Alkyl oder Aryl; Me = Alkalimetall.

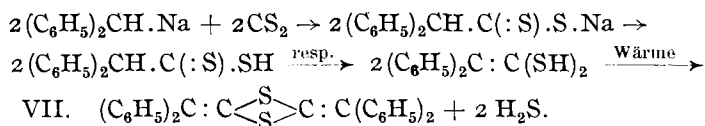
<sup>3)</sup> A. **483**, 90 [1930].



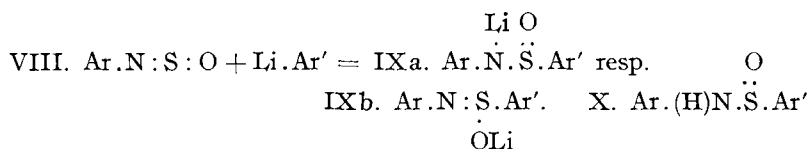
II. Nach unseren Beobachtungen verläuft die Reaktion zwischen alkali-metall-organischen Verbindungen und Schwefelkohlenstoff analog der Umsetzung des letzteren mit Grignard-Reagens, wobei sich die zuerst von Houben beschriebenen Carbithiosäuren in Form ihrer Salze bilden. So erhält man z. B. aus  $\alpha$ -Naphthyl-lithium und Schwefelkohlenstoff das Lithiumsalz der Dithio- $\alpha$ -naphthoesäure ( $\alpha$ -Naphthyl-carbithiosäure):



Die Kenntnis obiger Reaktion setzte uns in den Stand, nach einer neuen und einfachen Methode das von uns schon früher beschriebene dimere Diphenyl-thioketen (VII) zu synthetisieren<sup>6a)</sup>, welche durch folgendes Schema erläutert wird:



III. Die Einwirkungen von Lithium-arylen auf Thionyl-anilin (VIII,  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) (und auf Verbindungen ähnlicher Konstitution) verlaufen sehr stürmisch, die Lithiumsalze der Aryl-sulfinsäure-anilide (resp. ihrer Analoga) scheiden sich fast momentan ab<sup>7)</sup>:

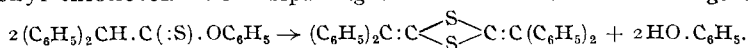


Die durch Hydrolyse aus den Lithiumsalzen erhältlichen Anilide der Arylsulfinsäuren (X) (resp. ihrer Analoga) unterscheiden sich von den Aniliden der Sulfonsäuren (resp. ihren Analoga) durch das Verhalten gegen Diazo-methan. Erstere reagieren nicht, letztere jedoch ganz allgemein mit Diazo-methan<sup>7a)</sup>, wie sich aus unseren Beobachtungen ergibt; Beispiele hierfür finden sich im Versuchs-Teil.

### Beschreibung der Versuche.

Diphenylsulfid aus Diphenyldisulfid und Lithium-phenyl<sup>8)</sup>: Zu einer unter Stickstoff filtrierten ätherischen Lösung von ca. 3 g Lithium-

<sup>6a)</sup> A. Schönberg, L. v. Vargha u. H. Kaltschmitt, B. **64**, 2582 [1931]. — Beiden bisherigen, recht umständlichen Synthesen von VII gingen wir z. B. von dem schwer zugänglichen Diphenyl-thion-essigsäure-phenylester aus, welcher in dimeres Diphenyl-thioketen unter Abspaltung von Phenol in der Wärme übergeht:



<sup>7)</sup> Hinsichtlich der Einwirkung Grignardscher Lösungen auf Thionyl-anilin vergl. Sonn u. Schmidt, B. **57**, 1355 [1924].

<sup>7a)</sup> Nachschrift bei der Korrektur: Vergl. die inzwischen erfolgte Publikation von F. Arndt und C. Martius, A. **499**, 228 [1932]; die beiden Autoren haben hinsichtlich der Einwirkung von Diazo-methan auf Anilide der Arylsulfinsäuren (resp. Analoga) dieselben Erfahrungen gesammelt wie wir.

<sup>8)</sup> Dieser Versuch, sowie die folgenden wurden von A. Stephenson ausgeführt.

phenyl<sup>9)</sup> wurden tropfenweise 7 g Diphenyldisulfid in 50 ccm absol. Äther gegeben. Die vorher klare Lösung trübte und erwärmte sich merkbar. Vorsorglich wurde zur sicheren Vollendung der Reaktion die Lösung 90 Min. in einem Bade von 30° gehalten, wobei sich der Niederschlag (A) zusammenballte. Dann wurde dieser abfiltriert und das ätherische Filtrat zur Zerstörung des überschüssigen Lithium-phenyls mit Eiswasser ausgeschüttelt, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther verjagt. Der ölige Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Er erwies sich als Diphenylsulfid vom Sdp.<sub>16</sub> 159°.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>S. Ber. C 77.42, H 5.38. Gef. C 77.19, H 5.38.

Ein Teil des Niederschlages (A) wurde in wäßrigem Alkali gelöst und mit Wasserstoffsperoxyd zu Diphenyldisulfid vom Schmp. 61° oxydiert. Ein anderer Teil wurde in Wasser gelöst und angesäuert, wobei sich ölige Tropfen von Thio-phenol ausschieden, die schon am Geruch als solches erkennbar waren und zur sicheren Identifizierung ebenfalls zu Disulfid oxydiert wurden. Danach bestand der Niederschlag (A) aus Lithium-thiophenolat.

Triphenylmethyl-phenyl-sulfid aus Triphenylmethyl-natrium und Diphenyldisulfid: Eine rotbraune, ätherische Lösung bzw. Suspension von ca. 5 g Triphenylmethyl-natrium<sup>10)</sup> wurde unter Stickstoff in kleinen Anteilen in eine ätherische Lösung von 4 g Diphenyldisulfid gegeben. Es trat unter Ausscheidung eines voluminösen Niederschlages (B) sofortige Entfärbung ein. Die Zugabe wurde eingestellt, als eine völlige Entfärbung durch Schütteln gerade nicht mehr erreicht wurde. Der Niederschlag (B) wurde von der nur mehr schwach gelblichen Lösung abfiltriert und als Natriumthiophenolat identifiziert (Thio-phenol-Geruch und Oxydation zu Diphenyldisulfid, Schmp. 61°). Das ätherische Filtrat von (B) wurde mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und im Vakuum scharf eingengt. Der Thioäther schied sich als farblose, gut ausgebildete Krystallmasse ab, die aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert wurde, Schmp. 106°. Eine Mischprobe mit Triphenylmethyl-phenyl-sulfid anderer Darstellung ergab keine Depression. Ausbeute 5 g.

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>S. Ber. C 85.19, H 5.72. Gef. C 84.98, H 5.82.

Phenyl-*p*-tolyl-sulfid aus *p*, *p'*-Ditolyldisulfid<sup>11)</sup> und Lithium-phenyl wurde auf analogem Wege synthetisiert. Vorsorglich wurde zur sicheren Vollendung der Umsetzung das Reaktionsgemisch noch 2 Stdn. in gelindem Sieden gehalten. Die Ausbeute betrug 60% d. Th. Das erhaltene Phenyl-*p*-tolyl-sulfid hatte in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur einen Schmp. von 15.5°.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>S. Ber. C 77.93, H 6.04, S 16.02. Gef. C 77.85, H 6.09, S 15.53.

Der Nachweis des entstandenen Lithium-*p*-thio-kresolats erfolgte als *p*, *p'*-Ditolyldisulfid (Schmp. 46°) entsprechend den oben beschriebenen Oxydationen.

Äthyl-phenyl-sulfid aus Diäthyldisulfid und Lithium-phenyl: In einer Stickstoff-Atmosphäre wurden zu 4.5 g Diäthyldisulfid in 50 ccm

<sup>9)</sup> Ziegler u. Colonius, A. **479**, 147 [1930].

<sup>10)</sup> Darstellung: W. Schlenk in Houben-Weyl: Methoden d. organ. Chemie IV, 974 (2. Aufl.).

<sup>11)</sup> Märker, A. **136**, 88.

absol. Äther portionsweise eine filtrierte ätherische Lösung von ca. 3 g Lithium-phenyl gegeben. Das Lösungsmittel erhitzte sich bis zum Sieden unter Ausscheidung eines weißen Niederschlages. Das Reaktionsgemisch wurde noch 2 Stdn. unter Schütteln auf 30° gehalten. Der Niederschlag, welcher sich gebildet hatte, wurde abfiltriert und erwies sich als Lithium-thioäthylat (nachgewiesen als Diäthylsulfid). Aus dem ätherischen Filtrat wurde Äthyl-phenyl-sulfid in einer Ausbeute von 3.5 g erhalten.

Diphenylselenid<sup>11a)</sup> aus Diphenyldiselenid und Lithium-phenyl: Eine filtrierte ätherische Lösung von ca. 3 g Lithium-phenyl wurde allmählich zu 10 g Diphenyldiselenid in 50 ccm absol. Äther gegeben. Nach Beendigung der Zugabe ließ man 6 Stdn. stehen, schüttelte mit Wasser aus, trocknete und verdampfte den Äther im Vakuum. Das zurückbleibende gelbe Öl (Diphenylselenid) wurde in sein krystallisiertes Dibromid übergeführt. Zu diesem Zweck löste man es in Alkohol und versetzte mit Brom bis zur Beendigung der Reaktion. Das Dibromid fiel sofort aus; es wurde abfiltriert und aus heißem Benzol umkrystallisiert. Orangegelbe Nadeln, Schmp. 145° unt. Zers.<sup>12)</sup>. Eine Misch-Schmelzprobe mit Diphenylselen-dibromid anderer Darstellung ergab keine Depression.

Phenyl-*p*-methoxyphenyl-selenid aus Diphenyldiselenid und *p*-Methoxyphenyl-lithium: Zu 15 g Diphenyldiselenid in 50 ccm absol. Äther ließ man im Stickstoff-Strom eine filtrierte ätherische Lösung von *p*-Methoxyphenyl-lithium (dargestellt aus 12 g *p*-Brom-anisol und 0.9 g Lithium) langsam zufließen. Nach einigen Stunden wurde die Lösung mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und der Äther, sowie das entstandene Anisol (aus überschüssigem *p*-Methoxyphenyl-lithium durch Einwirkung von Wasser) im Vakuum abdestilliert. Der gelbe ölige Rückstand wurde durch Lösen in 50 ccm Äther und Zugabe von Brom bis zur Beendigung der Reaktion in das Dibromid des Phenyl-*p*-methoxyphenyl-selenids überführt. Gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 125° unt. Zers.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>OBr<sub>2</sub>Se. Ber. C 36.87, H 2.86. Gef. C 37.04, H 3.07.

$\alpha$ ,  $\beta$ -Dinatrium-bi-diphenylen-äthan (I) und Diphenyldisulfid: Aus 1 g Graebeschem Kohlenwasserstoff<sup>13)</sup> (III) wurde unter Benutzung der Schlenk-Apparatur durch Schütteln mit fein verteiltem Natrium unter Stickstoff das  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dinatrium-bi-diphenylen-äthan hergestellt, vom überschüssigen Natrium abdekantiert und mit einer ätherischen Lösung von 1.3 g Diphenyldisulfid versetzt. Es entstand dabei ohne merkbare Farbänderung ein hellgrauer Niederschlag, der nach den bereits beschriebenen Methoden als Natrium-thiophenolat identifiziert wurde. Durch Aufarbeiten der ätherischen Phase wurde nur der rote Graebesche Kohlenwasserstoff (Schmp. 185°) neben überschüssigem Diphenyldisulfid erhalten.

Zum Nachweis, daß tatsächlich das Dinatrium-Anlagerungsprodukt des Bi-diphenylen-äthylens (I) entstanden war, wurde eine Probe der ätherischen Suspension mit Wasser ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase reagierte alkalisch, die ätherische schied nach dem Einengen farblose Krystalle von Bi-diphenylen-äthan (Schmp. 240°) aus. Danach war tatsächlich das gewünschte Anlagerungsprodukt (I) entstanden.

<sup>11a)</sup> Nach Versuchen von Stephenson und v. Vargha.

<sup>12)</sup> Krafft u. Vorster, B. **26**, 2818 [1893].

<sup>13)</sup> Graebe u. Stindt, A. **291**, 2 [1896].

$\alpha$ ,  $\beta$ -Dinatrium-tetraphenyl-äthan (IV) und Diäthyl-disulfid: Aus 4 g Tetraphenyl-äthylen<sup>14</sup>) wurde die entsprechende dunkelrote Dinatrium-Additionsverbindung<sup>15</sup>) in Äther hergestellt und in der oben angegebenen Weise allmählich in eine von außen eisgekühlte, ätherische Lösung von 2.5 g Diäthyl-disulfid gegeben. Es trat sofortige Entfärbung unter Bildung eines voluminösen, farblosen Niederschlages ein, der als Natrium-thio-äthylat identifiziert wurde. Aus der ätherischen Phase erhielt man durch Verjagen des Lösungsmittels als krystallisiertes Produkt nur Tetraphenyl-äthylen (Schmp. 220°). Das in geringen Mengen zurückbleibende Öl erwies sich als überschüssiges Diäthyl-disulfid.

Diphenylamin-kalium (V) und  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dinaphthyl-disulfid: Eine Suspension von Diphenylamin-kalium, dargestellt nach Schlenk<sup>16</sup>) aus 2 g Tetraphenyl-hydrazin und 4 g fein verteiltem Kalium, wurde vom überschüssigen Kalium unter Stickstoff in eine ätherische Lösung von 2 g  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dinaphthyl-disulfid dekantiert. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, der abfiltriert und durch Lösen in Wasser und nachfolgendes Ansäuern, wobei  $\beta$ -Thio-naphthol (Schmp. 80°) entstand, als Kalium-thionaphtholat identifiziert wurde. Das ätherische Filtrat wurde im Vakuum stark eingengt. Es schieden sich olivgrüne Krystalldrusen aus, die mit kaltem Äther kurz ausgewaschen und dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurden ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.S.C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> ?). Schmp. 92° unt. Zers., leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol. Beim Erwärmen in gelöstem Zustand tritt Zersetzung unter Braunfärbung ein.

4.860 mg Sbst.: 14.360 mg CO<sub>2</sub>, 2.41 mg H<sub>2</sub>O. — 3.419 mg Sbst.: 0.119 ccm N (23.5°, 756 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>NS. Ber. C 80.70, H 5.24, N 4.28. Gef. C 80.63, H 5.54, N 3.99.

Triphenylmethyl und Diphenyl-disulfid: Eine Lösung von 6 g Hexaphenyl-äthan in 50 ccm Benzol wurde in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben mit 2.2 g Diphenyl-disulfid versetzt. Das Gemisch wurde einige Stunden gut verschlossen sich selbst überlassen und dann das Lösungsmittel im Kohlendioxyd-Strom sehr kurze Zeit im Sieden gehalten. Man ließ im verschlossenen Gefäß langsam abkühlen und brachte nach 15 Stdn. den Überschuß an Triphenylmethyl durch Einleiten von Luft als Triphenylmethylperoxyd zur Abscheidung. Nach der Isolierung des Niederschlages wurde das Filtrat im Vakuum eingengt, wobei ein bald krystallisierendes Produkt zurückblieb. Dieses wurde wiederholt aus warmem Alkohol umgelöst. Es lag Triphenylmethyl-phenyl-sulfid vom Schmp. 104° vor. Eine Mischschmelzpunkts-Probe mit dem gleichen Produkt anderer Darstellung ergab keine Depression. Ausbeute 3.1 g.

4.512 mg Sbst.: 14.06 mg CO<sub>2</sub>, 2.302 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>S. Ber. C 85.22, H 5.86. Gef. C 84.97, H 5.71.

Dithio- $\alpha$ -naphthoesäure<sup>17</sup>) ( $\alpha$ -Naphthyl-carbithiosäure) (vergl. VI. Ar = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>): Eine ätherische Lösung von  $\alpha$ -Naphthyl-lithium (aus 20 g  $\alpha$ -Brom-naphthalin und 1.5 g Lithium<sup>18</sup>) gab man in einer Stickstoff-Atmosphäre zu einer Lösung von 6.4 g Schwefelkohlenstoff in 20 ccm

<sup>14</sup>) Morris, Thomas u. Brown, B. 43, 2958 [1910].

<sup>15</sup>) W. Schlenk in Houben-Weyl, Bd. IV, 969 (2. Aufl.).

<sup>16</sup>) B. 47, 1673 [1914].

<sup>17</sup>) Nach Versuchen von H. Schulten.

<sup>18</sup>) Ziegler, A. 479, 147 [1930].

Äther. Die rotgefärbte Reaktionsmischung wurde nach 2 Stdn. im Scheidetrichter mit Wasser durchgeschüttelt; die wäßrige Phase enthielt jetzt das Lithiumsalz der obengenannten Säure. Zur Identifizierung der Säure wurde dieses Lithiumsalz in das entsprechende Disulfid übergeführt. Man gab zu der wäßrigen Phase eine Lösung von 6.3 g Jod und 12 g Kaliumjodid in 500 ccm Wasser hinzu; nach 24-stdg. Stehen im Eisschrank wurden die ausgeschiedenen Krystalle isoliert. Zur Reinigung löste man sie in der eben notwendigen Menge siedenden Tetrachlorkohlenstoffs und filtrierte in kalten Äthylalkohol. Es fiel das Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfid,  $C_{10}H_7 \cdot CS \cdot S \cdot CS \cdot C_{10}H_7$  in roten Krystallen aus. Diese Reinigung wurde mehrmals durchgeführt, bis das Produkt den Schmp. 169° zeigte. Es erwies sich durch Mischschmelzpunkts-Probe und Analyse identisch mit einem Präparat anderer Darstellung<sup>19)</sup>.

Die Überführung des Lithiumsalzes (dargestellt, wie oben beschrieben) in das entsprechende Disulfid (Schmp. 169°) gelang auch in Anlehnung an die Versuche von Cambron und Whitby<sup>20)</sup> durch Einwirkung von Natrium-tetrathionat. Man gab zu der wie oben dargestellten wäßrigen Lösung des Lithiumsalzes eine Lösung von 27 g Natrium-tetrathionat in 100 ccm Wasser. Beim Stehenlassen des Reaktionsproduktes im Eisschrank schied sich das Disulfid ab.

Einwirkung von Diphenylmethyl-natrium auf Schwefelkohlenstoff und über das dimere Diphenyl-thioketen (VII)<sup>21)</sup>.

Es wurden 8 g Benzhydrol-methyläther<sup>22)</sup> in 100 ccm Äther mit 4 g Natrium-Pulver im Schlenk-Rohr 24 Stdn. geschüttelt. Die tiefbraunrote Lösung resp. Suspension von Diphenylmethyl-natrium wurde im Stickstoff-Strom in gereinigtem Schwefelkohlenstoff (6.2 g) dekantiert, der mit 30 ccm Äther verdünnt war. Es trat unter Erwärmung eine lebhaftere Reaktion ein. Die ätherische Lösung nahm orangerote Farbe an, und ein hellgelber Niederschlag schied sich ab (Xanthogenat<sup>23)</sup>). Nach 2-stdg. Stehen wurde unter Schütteln mit viel Wasser versetzt und hierauf mit Schwefelsäure angesäuert (Schwefelwasserstoff-Entwicklung). Die orangerote, ätherische Phase hinterließ nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein Öl, aus welchem auf Zugabe von wenig Petroläther ein farbloses Nebenprodukt in sehr geringer Menge ausfiel. Das Filtrat von diesem Niederschlag lieferte nach dem Verdampfen des Petroläthers die Diphenyl-dithio-essigsäure, ein orangefarbenes, unangenehm riechendes Öl, welches in diesem Zustand zur Darstellung des dimeren Diphenyl-thioketens Verwendung fand.

Die Diphenyl-methyl-carbithiosäure wurde im Säbelkolben 10 Stdn. auf 130–140° (Bad-Temperatur) erhitzt. Nach 2 Tagen behandelte man den erstarrten Inhalt des Kolbens mit wenig Äther. Es blieb ein hellgelber Niederschlag zurück: citronengelbe Krystalle vom Schmp. 257–258° (aus Benzol); identisch mit dem von uns früher (l. c.) beschriebenen dimeren Diphenyl-thioketen; eine Mischschmelz-Probe mit einem Präparat anderer Darstellung zeigte keine Depression. Ausbeute 1.3 g.

4.657 mg Sbst.: 13.680 mg CO<sub>2</sub>, 2.03 mg H<sub>2</sub>O. — 13.332 mg Sbst.: 14.405 mg BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 79.94, H 4.8, S 15.25. Gef. C 80.15, H 4.88, S 14.83.

<sup>19)</sup> J. Houben, B. **39**, 3230 [1906]. <sup>20)</sup> Cambron u. Whitby, C. **1930**, I 3175.

<sup>21)</sup> Nach Versuchen von H. Kaltschmitt.

<sup>22)</sup> Darstellung: St. v. Kostanecki, B. **39**, 4019 [1906].

<sup>23)</sup> Bei der Einwirkung von Natriumpulver auf Benzhydrol-methyläther entsteht Natriummethylat, welches mit Schwefelkohlenstoff Xanthogenat bildet.

Thionyl-anilin (VIII, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und Lithium-phenyl<sup>24</sup>).

Eine ätherische Lösung von 5 g Thionyl-anilin<sup>25</sup>) wurde portionsweise mit einer solchen von Lithium-phenyl<sup>26</sup>) (aus 8 g Brom-benzol) versetzt; unter lebhafter Wärme-Entwicklung trat sofort die Bildung eines Niederschlags ein. Um diesen besser abfiltrieren zu können, erfolgte seine Isolierung erst nach 24 Stdn.; er wurde mit Äther gut ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. So wurde ein Lithiumsalz (IXa resp. IXb; Ar = Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) erhalten, welches zur Überführung in das Anilid der Benzol-sulfinsäure (vergl. X) mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung bei 10<sup>0</sup> gut durchgeknetet und verrieben wurde. Man erhielt so eine feste Phase; zur Reinigung löste man in heißem Benzol und fällte in der Kälte mit Petroläther. Farblose Krystalle, Schmp. 112<sup>0</sup>. Mischschmelz-Probe mit Benzol-sulfinsäure-anilid anderer Darstellung<sup>7</sup>) ergab keine Depression.

5.039 mg Sbst.: 12.280 mg CO<sub>2</sub>, 2.280 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ONS. Ber. C 66.4, H 5.07. Gef. C 66.5, H 5.07.

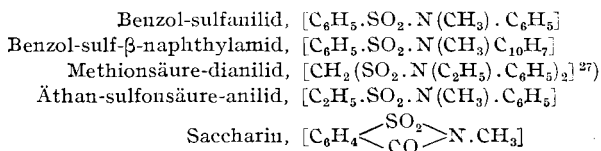
Thionyl-anilin und α-Naphthyl-lithium<sup>24</sup>): Die Einwirkung wurde in Anlehnung an obigen Versuch durchgeführt; beim Zusammengeben der Reaktions-Komponenten fiel sofort ein Lithiumsalz aus, aus welchem das α-Naphthylamid der Benzol-sulfinsäure erhalten wurde. Farblose Krystalle aus Äther; Schmp. 126<sup>0</sup>; leicht löslich in heißem Alkohol und Äther. Besonders reine Präparate erhielt man, wenn das Naphthylamid als Rohprodukt in Alkohol mit Tierkohle behandelt und erst dann umkrystallisiert wurde.

4.424 mg Sbst.: 11.600 mg CO<sub>2</sub>, 2.00 mg H<sub>2</sub>O. — 3.125 mg Sbst.: 0.135 ccm N (25<sup>0</sup>, 758 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ONS. Ber. C 71.9, H 4.9, N 5.2. Gef. C 71.5, H 5.0, N 4.95.

Einwirkung von Diazo-methan auf Anilide von Sulfonsäuren (resp. Analoga) und Saccharin<sup>24</sup>).

Zur Verwendung gelangte eine ätherische Lösung von Diazo-methan, wie sie bei der Darstellung dieser Verbindung aus Nitroso-methylurethan nach der Vorschrift von v. Pechmann erhalten wird. Erfolgreich war unter anderem der Umsatz mit den unten aufgeführten Verbindungen; die Endprodukte der Reaktion sind in eckigen Klammern beigelegt, ihre Natur wurde durch Analyse und Mischschmelz-Probe mit Präparaten anderer Darstellung sichergestellt.



<sup>24</sup>) Nach Versuchen von E. Petersen.

<sup>25</sup>) Darstellung: Michaelis u. Herz, B. 24, 745 [1891].

<sup>26</sup>) Darstellung: Ziegler u. Colonius, A. 479, 147 [1930].

<sup>27</sup>) Methionsäure-dianilid wurde mit Diazo-äthan behandelt.