

Die Einwirkung von Lithium-phenyl auf die Verbindung XI — dargestellt nach E. Bergmann<sup>15)</sup> und Mitarbeiter — erfolgte, wie dies oben bei der Verbindung XII beschrieben wurde, sie führte zur Bildung von Dixanthylen XIII (Schmp. 307<sup>0</sup>, Misch-Schmelzprobe!). Fluoreszierende Krystalle aus Brom-benzol. Der Nachweis von Lithium-thiophenolat erfolgte wie oben beschrieben.

$C_{26}H_{16}O_2$ . Ber. C 86.62, H 4.45. Gef. C 86.51, H 4.50.

#### 46. Alexander Schönberg und Adolf Stephenson: Über die Einwirkung von Diphenylmethyl-natrium auf Diphenylsulfoxyd; ein Beitrag zur Kenntnis der Radikalwanderung (22. Mitteil.<sup>1)</sup> über organische Schwefelverbindungen).

[Aus d. Organ. Laborat. (Abteil. Franklinstr.) d. Techn. Hochschule Berlin.]  
(Eingegangen am 29. November 1932; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Januar 1933.)

Es liegt eine sehr bemerkenswerte Beobachtung von Ernst Bergmann und Maria Tschudnowsky<sup>2)</sup> vor, die Diphenylmethyl-natrium mit Diphenylsulfoxyd umgesetzt haben. Nach ihren Versuchen bildet sich hierbei ein schwarzer, schmieriger Niederschlag, der sich bei der Behandlung mit Wasser oder Kohlendioxyd zersetzt und dementsprechend nach Ansicht der Autoren eine alkalimetall-organische Verbindung sein dürfte. Als Produkte der Umsetzung wurden von ihnen zwei Verbindungen sicher identifiziert: reichliche Mengen von Triphenyl-methan und geringere von Diphenyldisulfid<sup>3)</sup>; außerdem wurde dem Geruch nach Thio-phenol beobachtet. Bergmann und Tschudnowsky fügen hinzu, daß sie nähere Angaben über den Mechanismus der Reaktion nicht machen können.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen des einen von uns über Diphenylsulfoxyd<sup>4)</sup> haben wir versucht, den Chemismus der von Bergmann und Tschudnowsky entdeckten Reaktion aufzuklären, was auch gelungen ist: Gibt man in der von Bergmann und Tschudnowsky angegebenen Weise Diphenylmethyl-natrium in Äther zu einer ätherischen Lösung von Diphenylsulfoxyd und läßt das Ganze in einer zugeschmolzenen, mit reinem Stickstoff gefüllten Schlenk-Röhre 2 Tage schütteln, so hat nach dieser Zeit der Kolben-Inhalt eine tief violette Farbe angenommen; dies gilt sowohl für den Niederschlag als auch für die Lösung. Die feste violette Phase besteht im wesentlichen aus dem Natriumsalz der Benzol-sulfensäure (II)<sup>5)</sup>.

Leitet man in den Kolben-Inhalt trockne, kohlen säure-freie Luft, so tritt bald Entfärbung ein, wonach die feste Phase isoliert wird. Es liegt das Natriumsalz der Benzol-sulfensäure (III) vor, entstanden durch Luft-Oxydation der Benzol-sulfensäure (B). Im Filtrat des sulfinsäuren Natriums ist Triphenyl-methan vorhanden; zu seiner Bildung ist die

<sup>15)</sup> B. 63, 2583 [1930].

<sup>1)</sup> 21. Mitteil.: B. 64, 2582 [1931].

<sup>2)</sup> B. 65, 457 [1932].

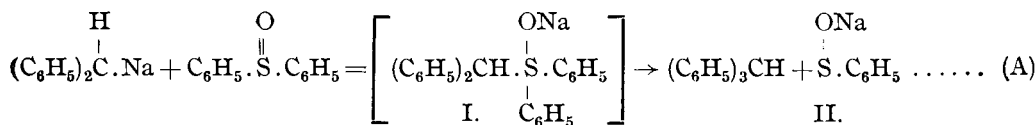
<sup>3)</sup> aus 13.5 g Diphenylsulfoxyd wurden 4.5 g Triphenyl-methan und 1.5 g Diphenyldisulfid erhalten.

<sup>4)</sup> B. 56, 2275 [1923].

<sup>5)</sup> Die Salze der Sulfensäuren sind, soweit bisher bekannt, wenigstens in der aromatischen Reihe farbig. Dasselbe gilt auch von den Sulfensäure-chloriden: Benzol-sulfensäure-chlorid ist intensiv rot.

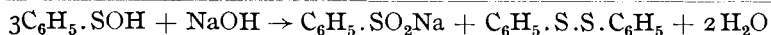
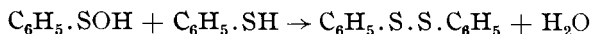
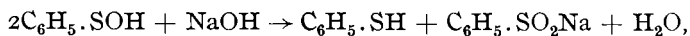
Vorbehandlung der Lösung mit Luft unwesentlich, ebenso eine etwaige Vorbehandlung mit Wasser oder Kohlendioxyd. (Bei der Einwirkung von Diphenylmethyl-natrium auf Diphenylsulfoxyd bildet sich Triphenyl-methan als solches und nicht etwa, wie man vielleicht vermuten könnte, Triphenylmethyl-natrium.)

Der Verlauf der von Bergmann und Tschudnowsky entdeckten Reaktion kann nach unseren Beobachtungen durch Schema A wiedergegeben werden:



Es wird also angenommen, daß Diphenylsulfoxyd und Diphenylmethyl-natrium zuerst zu einem von uns nicht isolierten Zwischenprodukt (I) zusammentreten, dem man die Bezeichnung eines Natrium-[diphenyl-benzhydril-sulfonium]-hydroxyds geben muß. Die Anlagerungsverbindung (I) ist instabil und zerfällt unter Phenyl-Wanderung, wobei sich Triphenyl-methan und das Natriumsalz der Benzol-sulfensäure bildet. (Man vergleiche hiermit das Verhalten des Anlagerungsproduktes von NaOH an Benzil:  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{ONa})(\text{OH})\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$ , welches sich ebenfalls unter Phenyl-Wanderung stabilisiert; hier bildet sich das Natriumsalz der Benzilsäure<sup>6)</sup>).

Es bleibt zu diskutieren, warum Bergmann und Tschudnowsky bei ihren Versuchen Diphenyldisulfid erhalten haben und die Bildung von Thio-phenol wenigstens in geringer Menge sicherstellen konnten. Die Autoren haben das Natriumsalz der Benzol-sulfensäure (II) mit Wasser zersetzt. Es bildet sich hierbei Diphenyldisulfid, als Zwischenprodukt tritt Thio-phenol auf, wie die untenstehenden Gleichungen<sup>7)</sup> zeigen:



### Beschreibung der Versuche.

Umsetzung von Diphenylmethyl-natrium mit Diphenylsulfoxyd.

Eine ätherische Suspension von Diphenylmethyl-natrium<sup>8)</sup> wurde unter Benutzung der Schlenk-Apparatur im Stickstoffstrom in eine Schlenk-Röhre gegeben, welche 4.5 g Diphenylsulfoxyd in 100 ccm absol. Äther

<sup>6)</sup> vergl. Versuch einer Erklärung der Benzilsäure-Umlagerung auf elektronentheoretischer Grundlage durch Robert Robinson, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Neue Folge, Heft 14, S. 48 (1932, bei Ferd. Enke in Stuttgart).

<sup>7)</sup> Hans Lecher, B. 58, 409 [1925].

<sup>8)</sup> Das Diphenylmethyl-natrium wurde nach Karl Ziegler u. Fritz Thielmann (B. 56, 1740 [1923]) durch Einwirkung von Natrium auf 5 g Benzhydrol-methyläther dargestellt; die ätherische Suspension, welche die metall-organische Verbindung enthielt, wurde sorgfältig vom überschüssigen Natrium abdekantiert.

enthielt. Hierauf wurde die Röhre zugeschmolzen und 20 Stdn. innerhalb von 4 Tagen bei 30° Raum-Temperatur geschüttelt. Danach wurde die Röhre geöffnet und durch ihren Inhalt (C) ein kohlendioxid-freier, trockner Luftstrom geleitet. Es trat sofortige Entfärbung des Kolben-Inhalts unter Bildung eines farblosen Niederschlages (A) ein. Dieser wurde von der ätherischen Phase (B) abfiltriert, getrocknet und in 100 ccm Wasser bei Zimmer-Temperatur gelöst. Die von geringen Mengen Ungelöstem klar filtrierte Lösung wurde angesäuert (kein Geruch nach Thio-phenol) und unverzüglich mit einer konz. wäßrigen Lösung von Ferrichlorid versetzt. Es fiel sofort ein dicker, orange-gelber Niederschlag aus (1.5 g), der nach Thomas<sup>9)</sup> aufgearbeitet wurde. Man erhielt so die Benzol-sulfinsäure, die aus warmem Äther durch Zugabe von Petroläther in farblosen Krystallen vom Schmp. 83° erhalten wurde.

4.715 mg Sbst.: 8.840 mg CO<sub>2</sub>, 1.86 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 50.70, H 4.23. Gef. C 51.13, H 4.41.

Die ätherische Phase (B) wurde zur Zerstörung etwa vorhandenen Ätherperoxyds mit wäßrigem Ferrosulfat durchgeschüttelt, getrocknet und im Vakuum eingeengt. Es hinterließ ein öliges Rückstand, aus dem nach Zugabe von etwas Methanol Triphenyl-methan auskrystallisierte. Schmp. 93°, eine Misch-Schmelzprobe mit Triphenyl-methan anderer Darstellung ergab keine Depression. Ausbeute 2 g.

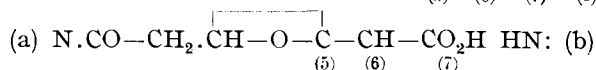
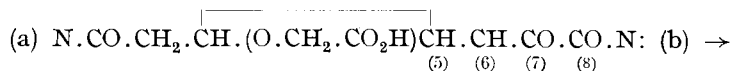
Zum Nachweis, daß bei obigem Versuch Triphenyl-methan als solches und nicht etwa Triphenylmethyl-natrium entsteht, wurde bei Parallelversuchen der Röhren-Inhalt C unter Luft- und Feuchtigkeits-Abschluß filtriert. Beim Einengen des Filtrates unter denselben Bedingungen schied sich Triphenyl-methan in reichlichen Mengen ab.

#### 47. Hermann Leuchs und Fritz Kröhnke: Über den Abbau der Brucinonsäure, C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, zur Base C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> und Säure C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>. (Über Strychnos-Alkaloide, LXX. Mitteil.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Januar 1933.)

Vor kurzem wurde mitgeteilt<sup>1)</sup>, daß Bariumsuperoxyd aus Brucinonsäure Kohlen- und Glykolsäure unter Oxydation zu einer Amino-säure C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> abspaltet. 3 O-Atome sind in den ursprünglichen Gruppen: (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und (a) N.CO erhalten geblieben, die 3 anderen verdanken wohl folgender Umwandlung ihre Anwesenheit und Funktion:



Der Abbau am (b) N-Atom ist eine von uns öfters ausgeführte Reaktion der α-Keto-amide und -säuren und erklärt die Bindung von Mineralsäure. Die Abspaltung von Glykolsäure war ebenfalls zu erwarten, führt aber sonst zu einer C:C- oder auch CH.CH(OH)-Gruppe. Die erste liegt nach dem passiven

<sup>9)</sup> Journ. chem. Soc. London **95**, 343 [1909].

<sup>1)</sup> B. **65**, 980 [1932].