

bei 200—250° war aus der dunkelbraunen Xylol-Lösung ebenfalls keine organische Zinkverbindung abzuschneiden.

Einwirkung von Zink auf Di-[*p*-carbäthoxy-phenyl]-quecksilber: Ein Gemisch von 1 g [*p*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOC.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Hg mit 0.7 g Zinkwolle wurde in 10 ccm Xylol in Rohr 30 Stdn. auf 200—210° erhitzt. Die Ausgangs-Quecksilberverbindung war unverändert geblieben.

Einwirkung von Zink auf Dibenzylquecksilber: 4 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Hg und 4 g Zinkwolle wurden in 15 ccm Xylol 1 Stde. bis zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Xylols im Vakuum (20 mm) gab sich die im Rückstand gebliebene, 1-mal umgelöste Substanz als Dibenzyl zu erkennen. 15 Min. langes Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 110° führte zum gleichen Ergebnis.

## 222. Costin D. Nenitzescu und Nicolae Scărlătescu: Über eine eigentümliche Umsetzung des β,β'-Dichlor-diäthylsulfids mit Halogenverbindungen.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität, Bukarest.]

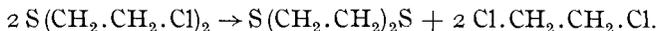
(Eingegangen am 14. Mai 1934.)

Bei der Umsetzung des Dichlor-diäthylsulfids mit reaktionsfähigen Halogenverbindungen unter milden Bedingungen entstehen Sulfoniumsalze, die jedoch nicht, wie früher angenommen wurde<sup>1)</sup>, die normale Zusammensetzung haben, sondern sich vom Dithian-(1.4) ableiten. Mit Methyljodid und Benzylbromid wurden die Verbindungen I und II erhalten:



sie sind identisch mit den schon bekannten<sup>2)</sup>, aus Dithian und den entsprechenden Halogenderivaten in der Hitze gewonnenen Sulfoniumsalzen. Die Umsetzung geht bei gelindem Erwärmen in absol.-alkohol. oder äther. Lösung sehr leicht vor sich.

Unser erster Gedanke war, daß in dem von uns angewandten Ausgangsmaterial vielleicht Dithian enthalten war, denn es entsteht bei 18-stdg. Erwärmen des Dichlor-diäthylsulfids auf 180° und soll sich auch beim Aufbewahren dieser Verbindung, nach folgender Gleichung, bilden<sup>3)</sup>:



Wir überzeugten uns aber durch die Analyse, daß unser Sulfid nicht mehr als 2—3% Dithian enthalten konnte, während die an Dithian-Salzen erhaltenen Ausbeuten bedeutend größer waren. Ferner reagiert das Dithian bei der hier in Frage kommenden Temperatur nicht mit den Halogenderivaten. Es muß also eine spezielle Wirkung der Brom- bzw. Jod-Verbindungen angenommen werden, welche die Ringschließung begünstigt.

<sup>1)</sup> O. B. Helfrich u. E. E. Reid, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 1208 [1920].

<sup>2)</sup> Mansfeld, B. **19**, 701, 2660 [1886].

<sup>3)</sup> Davies, Journ. chem. Soc. London **117**, 299 [1920]; Bell, Bennet u. Hock, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1803.



das Dijod-diäthylsulfid vom Schmp. 62<sup>0</sup> in Lösung ging. Der Körper wurde durch Misch-Schmp. mit einem aus Thiodiglykol und Jodwasserstoff<sup>5)</sup> gewonnenen Vergleichs-Präparat identifiziert. Die in Äther unlöslichen Krystalle, welche 20—25 % d. Th. ausmachten, wurden aus Alkohol umgelöst. Schmp. 174<sup>0</sup>. Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

0.1369 g Sbst.: 0.1150 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O. — 0.1024 g Sbst.: 0.1774 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1013 g Sbst.: 0.0900 g AgJ.

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>J<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 22.89, H 4.22, J 48.41, S 24.46.

Gef. „ 22.92, „ 4.52, „ 48.02, „ 23.92.

Derselbe Körper wurde beim Umsetzen des Dibrom-diäthylsulfids mit Methyljodid erhalten, wobei größere Mengen Dijod-diäthylsulfid entstanden als beim Versuch mit dem Dichlor-Körper.

#### Dichlor-diäthylsulfid und Benzylbromid.

Molekulare Mengen der beiden Stoffe wurden 3—4 Stdn. in absol.-äther. Lösung gelinde gekocht. Nach dem Entfernen des Äthers krystallisierte das Brombenzylat des Dithians in 40—50-proz. Ausbeute aus. Schmp. 146<sup>0</sup> (zeigte keine Depression mit dem aus Dithian und Benzylbromid nach Mansfeld<sup>2)</sup> gewonnenem Produkt).

0.1032 g Sbst.: 0.1714 g CO<sub>2</sub>, 0.0506 g H<sub>2</sub>O. — 0.1308 g Sbst.: 0.0836 g AgBr. — 0.1334 g Sbst.: 0.2160 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>BrS<sub>2</sub>. Ber. C 45.33, H 5.19, Br 27.45, S 22.02.

Gef. „ 45.31, „ 5.48, „ 27.20, „ 22.24.

Bei der Destillation der Mutterlaugen dieses Körpers ergab sich eine ziemlich große Fraktion 106—110<sup>0</sup>, welche im wesentlichen aus 1,2-Chlorbrom-äthan bestand (Sdp. 107—108<sup>0</sup>).

0.1810 g Sbst.: 0.3948 g AgCl + AgBr = 0.1650 g AgCl, 0.2298 g AgBr<sup>6)</sup>.

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ClBr. Ber. Cl 24.73, Br 55.61. Gef. Cl 22.56, Br 54.03.

Die Mengen waren zu gering, um eine weitere Reinigung zu gestatten.

Bei der Umsetzung des Dibrom-diäthylsulfids mit Benzylbromid wurde das Brombenzylat des Dithians in kürzerer Zeit und größerer Ausbeute erhalten.

#### β, β'-Diäthoxy-diäthylsulfid und Methyljodid.

Die genannten Körper konnten bei niedriger Temperatur nicht zur Reaktion gebracht werden; beim 3—4-stdg. Erwärmen im Rohr auf 100—110<sup>0</sup> in ätherischer Lösung wurde jedoch ein schön krystallisierter Körper vom Schmp. 206—207<sup>0</sup> erhalten.

0.1369 g Sbst.: 0.0884 g CO<sub>2</sub>, 0.0516 g H<sub>2</sub>O. — 0.1281 g Sbst.: 0.1490 g AgJ. — 0.0723 g Sbst.: 0.0859 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>J<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 17.83, H 3.49, J 62.82, S 15.84.

Gef. „ 17.62, „ 4.07, „ 62.90, „ 16.32.

Das Produkt ist also mit dem Dijodmethylat des Dithians identisch, das von Mansfeld<sup>2)</sup> auf anderem Wege erhalten wurde.

<sup>5)</sup> Grignard, Rivat u. Scatshard, Ann. Chim. [9] 15, 5 [1921].

<sup>6)</sup> Die Trennung von Chlor und Brom wurde nach Th. Pirtea, Ztschr. analyt. Chem. 96, 263 [1934], ausgeführt.