

162°, übergeführt wurde. In einer Vorlage mit Natronlauge konnte Schwefeldioxyd nachgewiesen werden.

Die gleichen Versuche wurden mit Thion-benzoësäure-ester und Dithio-benzoësäure-ester ausgeführt; der gelbe Thion-benzoësäure-ester war nach sechsstündigem Behandeln mit Sauerstoff noch gänzlich unverändert; der rote Dithio-benzoësäure-ester war zum geringen Teil von Sauerstoff angegriffen, in der vorgelegten Natronlauge konnte wenig schweflige Säure nachgewiesen werden.

Sonstige Reaktionen: Mit Chlor und Brom reagiert Thio-benzoylchlorid rasch unter Entfärbung, doch wurden die Reaktionen nicht weiter untersucht. Mit Säurechloriden (Oxalylchlorid und Thionylchlorid) tritt in der Kälte keine Veränderung ein; Diphenylketen in ätherischer Lösung wirkt auch bei längerem Stehen nicht ein.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

---

## Einwirkungen von aliphatischen Diazoverbindungen auf Thioketone<sup>1)</sup>

von

H. Staudinger und Joseph Siegwart<sup>2)</sup>.

(16. X. 20.)

Nach den Untersuchungen von *F. Schlotterbeck* setzen sich aliphatische Diazokörper, z. B. Diazomethan und Diazoessigester, mit Aldehyden um; man erhält dabei Ketonderivate, die wohl infolge sekundärer Umlagerung aus Aethylenoxydderivaten entstehen<sup>3)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Über aliphatische Diazoverbindungen 17. Mitt.; vorige (16.) Mitt. s. *Helv.* **2**, 619 (1919).

<sup>2)</sup> Vergl. *Jos. Siegwart*, Diss. Zürich 1917.

<sup>3)</sup> *F. Schlotterbeck*, B. **40**, 479 und 3000 (1907); B. **42**, 2559 (1900), vergl. ferner die Umsetzung von Methylacetyl-diazomethan mit Formaldehyd, *Otto Diels* und *Conrad Ilberg*, B. **49**, 158 (1916). Auch Diphenyl-diazomethan setzt sich leicht mit Chloral um, das mit Diazoessigester besonders leicht reagiert, doch wurde die Reaktion bisher nicht weiter studiert.



Versuche, das Tetraphenyl-äthylensulfid durch Oxydation mit Salpetersäure und Kaliumpermanganat in das Ringsulfon überzuführen, gelangen nicht; der Schwefel wird zu leicht abgespalten.

Vergleicht man die *Reaktionsfähigkeit der verschiedenen substituierten aliphatischen Diazoverbindungen*<sup>1)</sup> gegenüber Thiobenzophenon, so zeigt sich hier wie in andern Fällen, dass die nicht carbonylsubstituierten Verbindungen, z. B. Diphenyl-diazomethan, Diphenylen-diazomethan, Phenyl-diazomethan, sehr leicht reagieren<sup>2)</sup>. Die monocarbonyl-substituierten Verbindungen, Diazoessigester und Phenyl-benzoyl-diazomethan, reagieren langsamer und die dicarbonyl-substituierten endlich, Diazomalonester, Benzoyl-diazoessigester, setzen sich gar nicht mit Thiobenzophenon um.

Untersucht man weiter das Verhalten *verschiedener Thiocarbonylderivate* gegenüber ein und demselben Diazokörper, z. B. Diphenyl-diazomethan, so zeigen sich ebenfalls grosse Unterschiede: die aromatischen, stark farbigen Thioketone reagieren leicht, Dithio-benzoësäure-ester, Thiobenzanilid und Thioharnstoff dagegen setzen sich nicht oder nur sehr langsam um; die letzteren schwach farbigen Verbindungen, bei denen die Carbonylgruppe an die „auxochrome Gruppe“ gebunden ist, sind also hier, wie in ähnlichen Fällen, nicht so reaktionsfähig, als die farbigen Verbindungen<sup>3)</sup>.

Man sollte annehmen, dass das Dimethoxy-thio-benzophenon, hauptsächlich aber das Tetramethyl-diamino-thio-benzophenon, reaktionsfähiger seien, als Thiobenzophenon; hat doch das *Michler'sche* Keton eine viel reaktionsfähigere Carbonylgruppe, als das Benzophenon, und vergrössern doch allgemein die Auxochromen, die die Farbe der aromatischen Verbindungen vertiefen, auch deren Reaktionsfähigkeit<sup>4)</sup>. Merkwürdigerweise setzt sich das Dimethoxythiobenzophenon träger mit Diphenyl-diazomethan um als das

<sup>1)</sup> Vergl. *H. Staudinger* und *A. Gaule*, B. **49**, 1897 (1916).

<sup>2)</sup> Vergl. *H. Staudinger* und *A. Gaule*, B. **49**, 1951 (1916). Das Diphenylen-diazomethan reagiert auch hier etwas langsamer, wie das Diphenyl-diazomethan, entsprechend früheren Beobachtungen.

<sup>3)</sup> Auffallend ist dagegen die grosse Reaktionsfähigkeit der C=S-Gruppe im Thiobenzoylchlorid, hauptsächlich aber im gelben Thiophosgen, die in der folgenden Arbeit, *Helv.* **3**, 840 (1920), geschildert wird.

<sup>4)</sup> *Staudinger*, Die Ketene. Verlag *Frd. Enke*, S. 115; *Staudinger* und *N. Kon*, A. **384**, 62 (1911).

Thiobenzophenon und das Tetramethyl-diamino-thiobenzophenon reagiert nur sehr langsam<sup>1)</sup>).

Reaktionsfähigkeit nimmt zu:		Reaktionsfähigkeit nimmt ab:	
		Reagiert mit	
		Diphenyl-keten	
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{farblos} \end{array}$	langsam	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{blau} \end{array}$	sofort
$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{farblos} \end{array}$	etwas schneller	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{blauviolett} \end{array}$	allmählich
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{schwach gelb} \end{array}$	viel schneller	$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{tiefrot} \end{array}$	sehr langsam

Nach *Piccard*, ebenso nach *Straus*<sup>2)</sup> sollen im Dimethoxy-thiobenzophenon und im Tetramethyl-diamino-thiobenzophenon Farben zweiter Ordnung vorliegen. Nach obiger Zusammenstellung tritt aber bei der C=S-Gruppe durch den Einfluss der Auxochromen keine successive Farbvertiefung ein, die vom blauen Thiobenzophenon über grün nach gelb und rot führen sollte, sondern umgekehrt eine allmähliche Farberhöhung von blau über blauviolett nach rot. Ebenso stellt sich nicht eine grössere Reaktionsfähigkeit ein, wie sie bei Farbvertiefung erfolgen sollte, sondern die Reaktionsfähigkeit nimmt zugleich mit der Farbe ab.

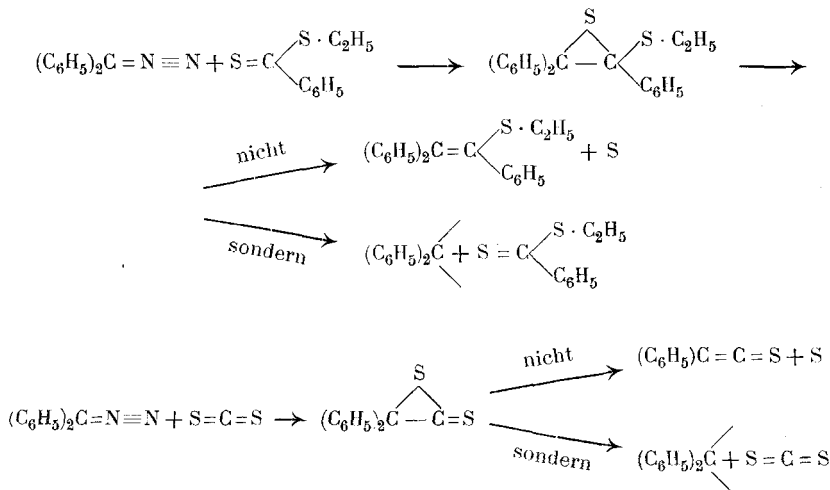
*Die Auxochrome wirken demnach nicht bei allen aromatischen Verbindungen farbvertiefend und verstärken nicht in allen Fällen den ungesättigten Zustand der Chromophoren.* — Eine Erklärung für diese auffallende, der Auxochromtheorie *Kauffmann's* widersprechende Beobachtung kann bis jetzt nicht gegeben werden.

Diphenyl-diazomethan reagiert langsam mit Dithio-benzoë-säure-ester; dabei erhält man kein Anlagerungsprodukt, sondern Tetraphenyl-äthylen, während der Diazokörper sonst in Ketazin zerfällt. Eine gleiche Zersetzung beobachtet man beim Einwirken von Schwefelkohlenstoff und Senföl, die den in der Kälte ziemlich beständigen Diazokörper nach mehreren Stunden unter Stick-

<sup>1)</sup> Auch gegenüber Diphenyl-keten beobachtet man das gleiche Verhalten. Vergl. nachstehende Arbeit.

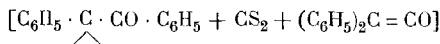
<sup>2)</sup> Vergl. *Piccard*, B. **46**, 1843 (1913); *F. Straus*, B. **46**, 2267 (1913).

stoffabspaltung in Tetraphenyl-äthylen zersetzen. In allen drei Fällen kann man annehmen, dass die C=S-Verbindungen primär wie Thiobenzophenon auf den Diazokörper einwirken; die Äthylen-sulfid-derivate sind aber hier nicht beständig, sondern zerfallen unter Dreiringspaltung, hier jedoch nicht unter Abspaltung von Schwefel, sondern von Diphenyl-methylen, das sich zu Tetraphenyl-äthylen polymerisiert.



Dass primär tatsächlich eine Anlagerung von Schwefelkohlenstoff an den Diazokörper erfolgt, beobachtet man beim Phenylbenzoyl-diazomethan, wo ein Reaktionsprodukt des Phenylbenzoyl-methylenrestes mit Schwefelkohlenstoff erhalten werden konnte <sup>1)</sup>.

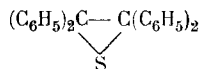
<sup>1)</sup> Der bei 153—154° schmelzende Körper hat die Zusammensetzung



Primär wird sich wohl auch hier das Äthylen-sulfid-derivat in einen Fünfring umgelagert haben, in ähnlicher Weise, wie es bei dem in der nächsten Arbeit, *Helv.* **3**, 842 (1920) beschriebenen Thiophosgen-reaktionsprodukt der Fall ist. Wie das Diphenylketen weiter in Reaktion getreten, ist noch zu bestimmen; die Konstitution des Körpers ist noch nicht aufgeklärt, aber die obige allgemeine Zusammensetzung erhellt aus dem Zerfall bei der Einwirkung von kochendem Alkali; dort erhält man als Spaltprodukte Diphenyl-thioessigsäure (*Bistrzycki* und *Becker*, *B.* **47**, 3149 (1914)), Benzoësäure und Phenylessigsäure (nach Versuchen von Herrn *Jules Meyer*).

### Experimenteller Teil.

#### *Tetraphenyl-äthylensulfid.*



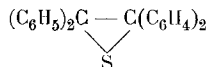
Thiobenzophenon und Diphenyl-diazomethan reagieren unverdünnt sehr heftig unter starker Stickstoffentwicklung und momentaner Entfärbung. In der Regel wurde zu den Versuchen ein unreines Thiobenzophenon angewandt, wie man es nach den Angaben von *Gattermann* durch Umsetzung von Diphenyl-dichlormethan mit Kaliumsulfid erhält<sup>1)</sup>. Dieses Thiobenzophenon, das oft bis zu 60—70% mit Benzophenon verunreinigt ist, wird in Petroläther gelöst und mit einer Petrolätherlösung von Diphenyl-diazomethan so lange versetzt, bis die blaue Färbung verschwunden ist. Nach einer lebhaften Stickstoffentwicklung scheidet sich das obige Sulfid als Krystallbrei aus. Die Ausbeute kann dabei nicht genau angegeben werden; doch wurde kein Nebenprodukt beobachtet, und vermutlich ist bei reinen Produkten die Umsetzung quantitativ.

Das Sulfid ist in Petroläther fast unlöslich, etwas leichter löslich in Äther, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther erhält man den Körper in kleinen weissen Krystallen; diese schmelzen bei ca. 175° trüb zusammen, um erst bei 200° klar zu schmelzen. Es tritt eben bei ca. 175° Zersetzung in Tetraphenyl-äthylen, Smp. 220—221°, und Schwefel ein. Diese Zersetzung ist quantitativ, das Tetraphenyl-äthylen wurde durch Umkrystallisieren aus heissem Benzol gereinigt.

0,1581 gr Subst. gaben 0,4981 gr CO<sub>2</sub> und 0,0778 gr H<sub>2</sub>O

C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> S	Ber. C 85,67	H 5,54 %
Gef. „	85,93	„ 5,50 %

#### *Diphenyl-diphenylen-äthylensulfid.*



Die Reaktion zwischen Diphenylen-diazomethan und Thiobenzophenon ist nicht so lebhaft, wie beim vorigen Versuch, doch

<sup>1)</sup> B. 29, 2944 (1896).



Gasentwicklung wahrzunehmen; erst nach längerem Stehen konnte eine solche beim Schütteln der Lösung beobachtet werden. Nach zweitägigem Stehen war die rote Lösung fast farblos geworden; die ausgeschiedenen Krystallblättchen wurden abfiltriert. Ausbeute 3,5 gr. Aus der Mutterlauge liessen sich noch 2,6 gr unreineres Produkt gewinnen.

Die aus Benzol umkrystallisierten, schwachgelben, feinen Nadeln schmolzen bei 164—165°.

0,1853 gr Subst. gaben 10,7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 723,5 mm)

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>S Ber. N 6,2 0/0

Gef. „ 6,4 0/0

Beim halbstündigen Erhitzen auf 210°—220° zerfällt das Produkt vollständig in Tetramethyl-diamino-tetraphenyl-äthylen<sup>1)</sup> (Smp. 208° aus Essigester) und Schwefel.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

---

## Über die Einwirkung von Thiosäurechloriden auf aliphatische Diazoverbindungen<sup>2)</sup>

von

H. Staudinger und Joseph Siegwart.<sup>3)</sup>

(16. X. 20.)

Durch Einwirkung von Phosgen auf aliphatische Diazoverbindungen kann man  $\alpha$ -chlorsubstituierte Säurechloride erhalten<sup>4)</sup>. Man durfte hoffen, dass man ganz analog aus Thiophosgen und Diazokörpern zu  $\alpha$ -chlorsubstituierten Thiosäurechloriden kommen

---

<sup>1)</sup> *Staudinger* und *N. Kon* A. **384**, 108 (1911).

<sup>2)</sup> Über aliphatische Diazoverbindungen, 18. Mitt.; 17. Mitt. vorstehend *Helv.* **3**, 833 (1920).

<sup>3)</sup> Vergl. *Jos. Siegwart*, Diss. Zürich 1917.

<sup>4)</sup> Vergl. *Staudinger*, *Anthes* und *Pfenninger*, B. **49**, 1939 (1916).