

Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf 2,3-Diphenyl-indon-dibenzylmercaptol.

Man löst das Mercaptol heiß in Eisessig, versetzt mit wenig konz. Schwefelsäure und erwärmt einige Zeit. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung in Wasser und isoliert nach 48-stdg. Stehen die ausgefallenen roten Krystalle. Nach dem Umlösen aus Alkohol erhält man granatrote Krystalle des 2,3-Diphenyl-indons vom Schmp. 150—151°.

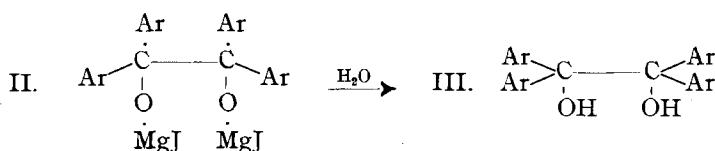
4.070 mg Sbst.: 13.290 mg CO<sub>2</sub>, 2.005 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 89.44, H 4.96. Gef. C 89.08, H 5.55.

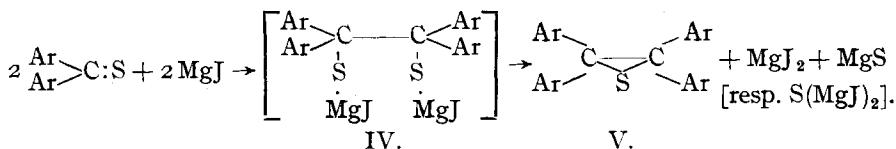
**414. Alexander Schönberg und Otto Schütz:  
Über die Einwirkung von Mg + MgJ<sub>2</sub> auf aromatische Thio-ketone.  
(8. Mitteilung über organische Schwefelverbindungen; experimentell  
mitbearbeitet von Walter Marschner).**

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]  
(Eingegangen am 20. September 1927.)

M. Gomberg und W. E. Bachmann<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß Magnesium auf eine ätherische Lösung von Magnesium(II)-jodid derart einwirkt, daß sich ein Gleichgewicht: Mg + MgJ<sub>2</sub> ⇌ (I.) 2 MgJ einstellt. Gibt man hierzu ein aromatisches Keton, so lagert sich das Magnesiumsubjodid (I) an das Keton an; wird das Reaktionsprodukt (II) dann mit Säuren zersetzt, so erhält man das dem Keton entsprechende Pinakon (III):



Aus Gründen, die aus unseren weiteren Ausführungen ersichtlich sein werden, interessierte es uns, die Einwirkung von Magnesiumsubjodid auf aromatische Thio-ketone zu untersuchen. Es hat sich ergeben, daß in einer Reihe von Fällen eine Reaktion eintritt, nach deren Beendigung man jedoch nicht (wie bei den Sauerstoff-Ketonen) ein Magnesiumsalz findet, sondern eine magnesium-freie Verbindung, nämlich das dem angewandten Thio-keton entsprechende Äthylensulfid (V)<sup>2)</sup>:



IV.

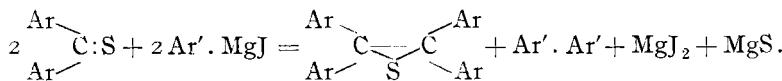
V.

<sup>1)</sup> M. Gomberg und W. E. Bachmann, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 236—257 [1927].

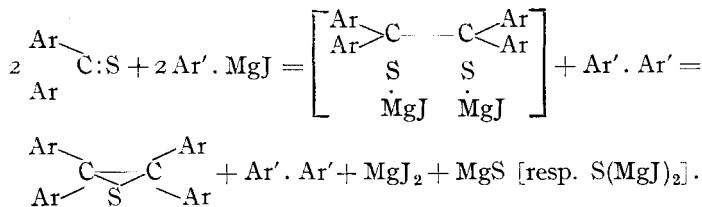
<sup>2)</sup> Als Beispiel für diese Reaktion beschreiben wir die Einwirkung von Magnesium-subjodid auf Dianisyl-thioketon (*p*-CH<sub>3</sub>.O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C:S; über weitere Beispiele wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Diese Reaktion hat nicht nur präparative Bedeutung, sie ist auch wichtig für das Verständnis des chemischen Prozesses, welcher eintritt, wenn man Thio-ketone grignardiert.

Vor einiger Zeit konnte der eine von uns<sup>3)</sup> zeigen, daß Äthylensulfide (V) auch bei der Grignardierung aromatischer Thio-ketone entstehen; es wurde damals folgendes Reaktionsschema aufgestellt:



Nach Kenntnis der obigen Reaktion erscheint es uns wahrscheinlich, daß auch bei der Grignardierung aromatischer Thio-ketone die Verbindung IV als Zwischenprodukt sich bildet, so daß dieser Prozeß nach folgendem Schema verläuft:



### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung von Tetra-*p*-anisyl-äthylensulfid (V, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.O.CH<sub>3</sub> (*p*)).

Man gab 2 g Magnesiumpulver (Kahlbaum), 30 ccm Äther und 30 ccm Benzol in eine 500-ccm-Stöpselflasche, welche einen Rückflußkühler trug. Dann wurden 8 g Jod portionsweise derart unter kräftigem Umschütteln hinzugegeben, daß die Lösung im lebhaften Sieden blieb. Nach dem Aufhören der Hauptreaktion erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Zu der fast farblosen Lösung wurden 10 g möglichst reines *p,p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon<sup>4)</sup> in 100 ccm warmem Benzol gegeben, die Flasche luftdicht mit einem Glasstopfen verschlossen und bei ca. 20° in der Schüttelmaschine geschüttelt. Die Lösung, anfangs durch das Thio-keton blau, färbte sich nach ca. 3–5 Stdn. rot, und ein gelblicher Niederschlag begann sich abzuscheiden.

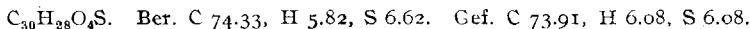
Es wurde so lange geschüttelt (ca. 15–20 Stdn.), bis eine Probe der Lösung, mit wäßriger Salzsäure zersetzt, keine Blau- oder Grünfärbung, sondern eine Gelbfärbung zeigte. Als letzteres der Fall war, wurde der Flascheninhalt abgenutscht und der Rückstand (A) getrennt von der Lösung (B) aufgearbeitet. Rückstand A wurde mit Benzol und Äther gut ausgewaschen (in diesen Lösungsmitteln ist das Tetraanisyl-äthylensulfid schwer löslich), dann fein pulverisiert und mit 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff schnell ausgekocht. Man vermeide längeres Erwärmen der Lösung, da sonst das in dem Tetrachlorkohlenstoff gelöste Tetraanisyl-äthylensulfid (unter S-Abspaltung) in Tetraanisyl-äthylen über-

<sup>3)</sup> A. Schönberg, A. 454, 37 [1927].

<sup>4)</sup> Darstellung: L. Gattermann, B. 28, 2869 [1895].

geht. Aus der filtrierten Lösung fiel in der Kälte das Tetraanisyl-äthylensulfid in kleinen, farblosen Nadeln aus, die bei ca.  $210^{\circ}$  unt. Zers. schmolzen und sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe auflösten. Identisch mit einem Produkt, dargestellt nach A. Schönberg<sup>5)</sup>. Die Ausbeute betrug 3.5 g.

4.140 mg Sbst.: 11.220 mg CO<sub>2</sub>, 2.250 mg H<sub>2</sub>O. — 19.180 mg Sbst.: 8.495 mg BaSO<sub>4</sub>.



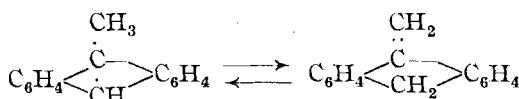
Ber. C 74.33, H 5.82, S 6.62. Gef. C 73.91, H 6.08, S 6.08.  
Die Lösung B enthielt neben Tetraanisyl-äthylensulfid in der Hauptsache Tetraanisyl-äthylen, in welche Verbindung (vergl. oben) das Tetraanisyl-äthylensulfid (durch S-Abspaltung) sehr leicht übergeht.

**415. Edward de Barry Barnett, James Wilfred Cook und Marcus Aurelius Matthews: Über Alkyl-anthracene und „Transannular-tautomerie“, III. Mitteilung: Über 1.5-Dichlor-9-benzyl-anthracen.**

[Aus dem Sir John Cass Technical Institute, London.]  
(Eingegangen am 15. September 1927.)

Theoretisches (von E. de Barry Barnett und M. A. Matthews)<sup>1)</sup>.

In zwei voraufgegangenen Veröffentlichungen<sup>2)</sup> ist eine Theorie der „Transannular-tautomerie“ vom 3-Kohlenstoff-Typus, z. B.



entwickelt worden, die dem Verhalten einiger *ms*-Alkyl-anthracene und ihrer Derivate Rechnung tragen soll. Bis jetzt hatte diese Hypothese eine durchaus befriedigende Erklärung der zurzeit auf diesem Gebiete bekannten Tatsachen gegeben, nur bei den *ms*-Alkyl-anthracenen selbst vermochte diese Theorie keine Erklärung dafür zu erbringen, weshalb das 9-Methyl-10-brom-, das 9-Methyl-10-phenyl-, das 9,10-Dimethyl- und das 9,10-Dibenzyl-anthracen<sup>3)</sup>, sowie der 9-Methylanthracyl-methyl-äther<sup>4)</sup> sämtlich eine Bromierung in der Seitenkette erleiden, während das 9-Äthyl-10-brom-, das 9-Isopropyl-10-brom-, das 9-Isoamyl-10-brom- und das 9-Benzyl-10-brom-anthracen<sup>5)</sup> dies nicht tun. Außerdem waren beim 1,5-Dichlor-9-methyl-anthracen bestimmte Hinweise darauf gewonnen worden, daß sich hier zwei Reihen von Derivaten bilden, sobald man das Halogenatom in der Monobrom-verbindung durch andere Gruppen ersetzt. Die Entstehung dieser beiden Reihen von Derivaten war mit Hilfe der bis jetzt gebräuchlichen Formeln überhaupt nicht in einleuchtender Weise zum Ausdruck zu bringen.

Unsere Untersuchungen sind deshalb nunmehr auch auf das 1,5-Dichlor-9-benzyl-anthracen ausgedehnt worden, bei welchem die Existenz

<sup>1)</sup> A. 454, 37 [1927].

<sup>2)</sup> Hr. Dr. J. W. Cook kann unserer Interpretation einiger Resultate dieser Untersuchung nicht zustimmen und gibt eine abweichende Deutung in einer eigenen, auf S. 2366 folgenden Mitteilung.

<sup>3)</sup> Lippmann und Fritsch, A. 351, 52 [1907].

<sup>4)</sup> K. H. Meyer und Schlosser, A. 420, 131 [1920].

<sup>5)</sup> Cook, Journ. chem. Soc. London 1926, 2160.