

daß sich eine nähere Erläuterung hier erübrigte. Auch die Reinigung und Abtrennung gebildeter sekundärer Basen durch fraktioniertes Ausschütteln mit $n/5$ -Salzsäure bewährte sich hier. Der so erhaltene *p*-Amino-hexahydro-phenäthylalkohol stellt ein hellgelbes, sirupöses Öl von basischem Geruch dar, das in der Kältemischung zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, welche bei 77° zu schmelzen beginnt und bei 85° durchgeschmolzen ist. Trotz wiederholt vorgenommener Reinigung ließ sich das Schmelzpunkts-Intervall nicht einengen; es dürfte somit eine Mischung der beiden voraussehbaren *cis-trans*-Isomeren vorliegen. Der Amino-alkohol ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Das Pikrat ist ölig, das Chlorhydrat zeigt keine Neigung zur Krystallisation, Phosphorwolframsäure erzeugt einen voluminösen, weißen Niederschlag.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, zum Schluß dem Vorstande des Chem.-techn. Laboratoriums in München, Hrn. Prof. Dr. H. Bucherer, auch an dieser Stelle für die Unterstützung, die er meiner Arbeit durch Bereitstellung der benötigten Chemikalien angedeihen ließ, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

25. Alexander Schönberg: Vergleich der Dissoziations-Tendenz polymerer Thio-ketone mit der Dissoziations-Tendenz entsprechender Verbindungen der Äthan-Reihe. (11. Mitteilung über organische Schwefelverbindungen¹⁾).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 6. November 1928.)

Kürzlich haben A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel²⁾ eine Anzahl bisher unbekannter Thio-ketone dargestellt und ihre Polymerisations-Fähigkeit untersucht. Hierdurch ist es möglich geworden, sowohl eine Übersicht über die Beziehungen zwischen Konstitution und Polymerisations-Fähigkeit der Thio-ketone zu geben, als auch die Dissoziations-Fähigkeit polymerer Thio-ketone — es handelt sich um Verbindungen der Trithian-³⁾ und der Dimethylen-1.3-disulfid-Reihe³⁾ — mit der Dissoziations-Fähigkeit entsprechender Verbindungen der Äthan-Reihe zu vergleichen.

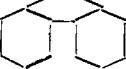
Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse.

Wir gehen bei unserer Untersuchung vom Triphenyl-methyl und vom Diphenyl-thioketon, $(C_6H_5)_2C:S$, aus und wollen feststellen, wie die Poly-

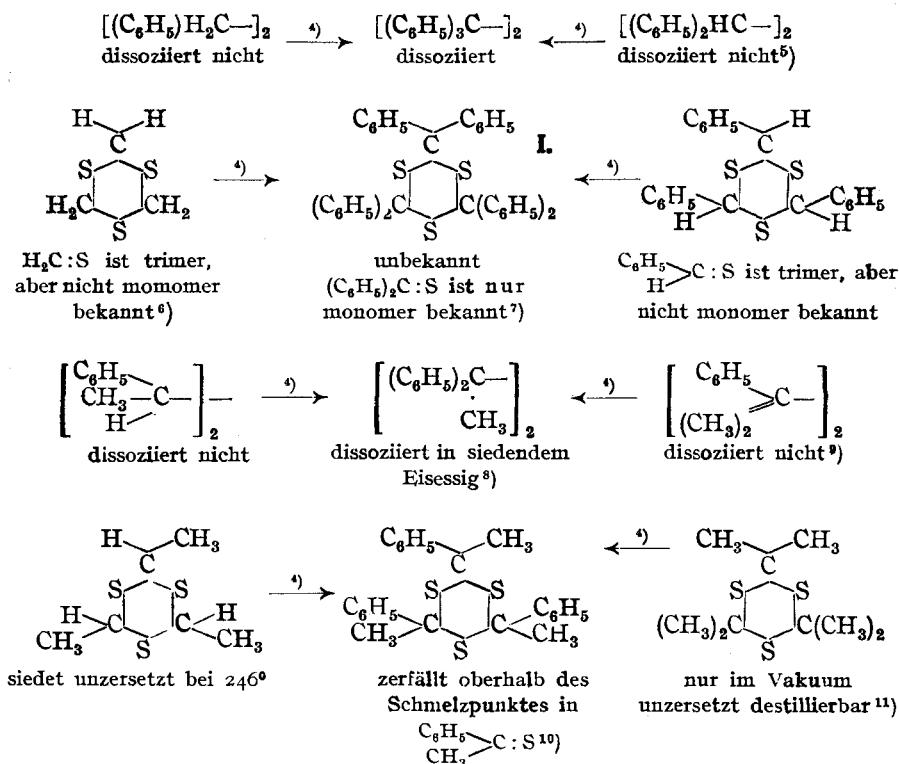
¹⁾ 10. Mitteilung: B. 61, 2175 [1928].

²⁾ vergl. B. 61, 1375 [1928].

³⁾ Trithian: $H_2C\left\langle \begin{array}{c} S \\ | \\ CH_2 \end{array} \right\rangle S$ Dimethylen-1.3-disulfid: $H_2C\left\langle \begin{array}{c} S \\ | \\ S \end{array} \right\rangle CH_2$

merisations-Fähigkeit sich ändert, wenn die Phenylgruppen ganz oder teilweise durch die Radikale H, CH_3 ,  die (substituierte) Vinyl- und Methylengruppe oder durch die Radikale der Tabelle I ersetzt werden.

Ersatz der Phenylgruppe des Hexaphenyl-äthans durch H oder CH_3 führt bekanntlich zu einer Stabilisierung der Äthan-Bindung; Analoges tritt ein, wenn die Phenylgruppen des (hypothetischen) Hexaphenyltrithians (I) durch H oder CH_3 ersetzt werden. In der Äthan-Reihe wirkt H stärker stabilisierend als CH_3 , dasselbe ist in der Trithian-Reihe der Fall.



⁴⁾ Zunehmende Dissoziations-Tendenz wird durch die Richtung der Pfeile ausgedrückt. ⁵⁾ Karl Ziegler und Thielmann, B. **56**, 1744 [1923].

⁶⁾ Tri-thioformaldehyd ist thermisch sehr stabil; er kann aus siedendem Anilin umkristallisiert werden, A. Reyhler, Bull. Soc. chim. France [3] **33**, 1226 [1905]; C. **1906**, I 649.

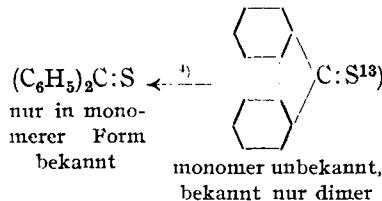
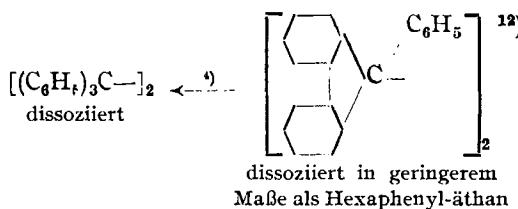
⁷⁾ Thio-benzophenon polymerisiert sich nicht, vergl. Staudinger und Freudenberger, B. **61**, 1578 [1928]. ⁸⁾ vergl. Ziegler und Schnell, A. **437**, 232 [1924].

⁹⁾ W. Schlenk, A. **394**, 202 [1912].

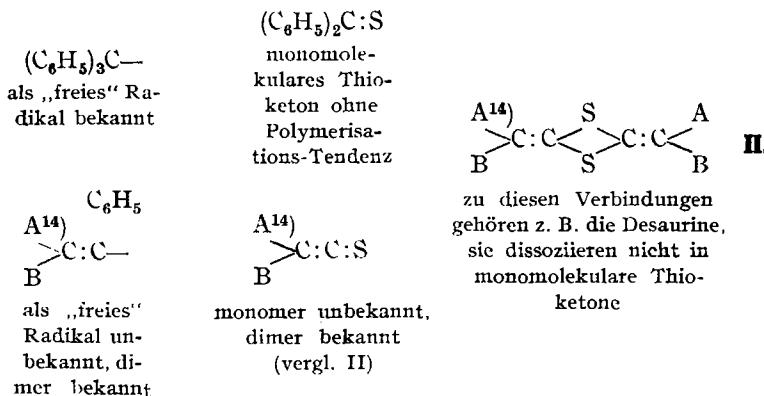
¹⁰⁾ Tri-thioacetophenon zerfällt, über seinen Schmp., der bei 124° liegt, erhitzt, in Thio-acetophenon, welches bei tiefer Temperatur leicht wieder in das Trimere überführt werden kann (Baumann, B. **28**, 900 [1895]).

¹¹⁾ Baumann, B. **22**, 1038 [1889], **28**, 900 [1895].

Überraschend ist auch folgende Ähnlichkeit:



Ersetzt man im Triphenyl-methyl zwei Phenylgruppen durch den substituierten Methylen-Rest¹⁴⁾, so erhält man Radikale, die „frei“ nicht existenzfähig sind. Entsprechend liegen die Verhältnisse bei den Thioketonen, wie folgende Übersicht zeigt:



Es ist bekannt, daß der teilweise oder vollkommene Ersatz der Phenylgruppen des Hexaphenyl-äthans durch die Radikale der Tabelle I zu Verbindungen führt, denen eine ähnliche oder größere Dissoziations-Tendenz zukommt, wie dem Hexaphenyl-äthan selbst.

¹²⁾ vergl. W. Schlenk, Anna Herzenstein und Tobias Weickel, B. **43**, 1753 1910. — Henrich, Theorien d. organ. Chemie, 4. Aufl., S. 332 u. P. Walden, Chemie d. freien Radikale, S. 116.

¹³⁾ Das dimere Thio-fluorenon $C_{12}H_8:S<\text{C}:\text{C}S>C_{12}H_8$ bildet sich aus Fluorenon-chlorid bei Versuchsbedingungen, welche Benzophenon-chlorid in das monomolekulare Thio-benzophenon überführen; vergl. Ida Smedley, C. **1905**, II 1344.

¹⁴⁾ Die Substitution wird in den obenstehenden Formeln durch die Buchstaben A und B ausgedrückt.

Aus Analogie-Gründen ist zu erwarten, daß der Ersatz der Phenylgruppen des Thio-benzophenons durch die aromatischen Radikale der Tabelle I zu Verbindungen führt, welchen, wie dem Thio-benzophenon selbst, keine Polymerisations-Tendenz zukommt. Dies ist in der Tat der Fall, die Thio-carbonyl-Verbindungen der Tabelle II zeigen keine Tendenz, sich zu polymerisieren, und die Poly-thioketone, die ihnen entsprechen, sind auch auf andere Weise bisher nicht erhalten worden.

Tabelle I.

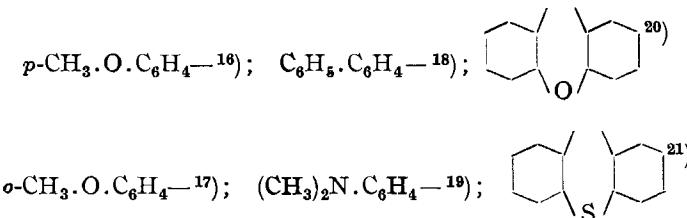
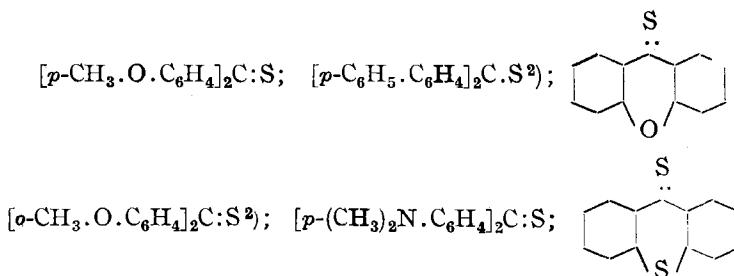


Tabelle II.



Aus der Chemie der Äthan-Reihe ist bekannt, daß die substituierte Vinylgruppe ähnlich wirkt wie die Phenylgruppe²²). Bei den Thio-ketonen finden wir diese Ähnlichkeit wieder; ersetzt man im Thio-benzophenon (welches sich nicht polymerisiert) eine oder beide Phenylgruppen durch substituierte Vinylgruppen, so erhält man Thio-ketone ohne Polymerisationsvermögen (z. B. III, IV oder V). Versucht man dagegen, das Cyclohexanon in das entsprechende Thio-keton überzuführen, so erhält man unter Versuchsbedingungen, unter denen Benzophenon in das monomolekulare Thio-benzophenon überführt wird, nicht das Thio-cyclohexanon VI (welches bisher auch auf andere Weise nicht erhalten worden ist), sondern Tri-thio-cyclohexanon²³) (VII), welches sich auch in der Wärme nicht entpolymerisiert.

¹⁶) vergl. P. Walden, Chemie d. freien Radikale, Leipzig 1924, S. 290.

¹⁷) l. c., S. 291.

¹⁸) W. Schlenk, T. Weickel und A. Herzenstein, A. **372**, 1 [1910].

¹⁹) H. Wieland, Popper und Seefried, B. **55**, 1816 [1922].

²⁰) l. c., S. 288.

²¹) Schlenk und J. Renning, A. **394**, 190 [1912]; Gomberg, A. **376**, 204 [1910].

²²) Ziegler, A. **434**, 34 [1923]; Wittig, v. Lupin, B. **61**, 1628 [1928].

²³) E. Fromm, B. **60**, 2090 [1927].

Auswertung des experimentellen Materials.

Das experimentelle Material, welches in dieser Mitteilung zusammengestellt ist²⁶⁾, erlaubt, folgende „Regel“ aufzustellen: „Dieselben konstitutionellen Änderungen, welche die Polymerisations-Tendenz „freier“ Methyle verstärken (vermindern), verstärken (vermindern) auch die Polymerisations-Tendenz monomolekularer Thio-ketone. Dieselben konstitutionellen Änderungen, welche die Dissoziations-Tendenz der Äthane verstärken (vermindern), verstärken (vermindern) auch die Dissoziations-Tendenz polymerer Thio-ketone.“ Diese „Regel“ ist nur durch die Annahme zu erklären, daß es dieselben Ursachen sind, welche die Dissoziation der Äthane und die Dissoziation polymerer Thio-ketone hervorrufen und regeln. Hält man z. B. die „sterische“ Erklärung der Dissoziation des Hexaphenyl-äthans: „Sechs so voluminöse Substituenten wie Phenyl vermögen einen so engen Raum, wie ihn Äthan bietet, vielleicht nicht ohne Zwang oder gar nicht auszufüllen“²⁷⁾ für richtig, so muß man die Nicht-Existenz des Tri-thiobenzophenons (I) und des dimeren Thio-benzophenons etwa wie folgt begründen: „Wegen der räumlichen Größe der Phenylgruppe ist es unmöglich, 6 Phenylgruppen um das Ringsystem des Trithians (vergl. Anm. 3) oder 4 Phenylgruppen um das Ringsystem des Dimethylen-1,3-disulfids zu gruppieren.“

Wie die mono- und dimeren Nitrosoverbindungen als Analoge der Hydrazyle und ihrer Polymerisationsprodukte anzusehen sind²⁸⁾, so können nach der vorliegenden Untersuchung die mono- und polymeren Thio-ketone als Analoge der „freien“ Methyle und der entsprechenden Äthan-Verbindungen angesehen werden.

²⁴⁾ vergl. Simonis und S. Rosenberg, B. 47, 1232 [1914]. ²⁵⁾ vergl. A. Hantzsch, B. 52, 1535 [1919].

²⁶⁾ Das Material ist nicht willkürlich zusammengestellt, die Zusammenstellung umfaßt vielmehr alle bekannten Thio-ketone, soweit die entsprechenden Verbindungen der Äthan-Reihe hinsichtlich ihrer Dissoziations-Fähigkeit untersucht sind.

²⁷⁾ Henrich, Theorien d. organ. Chemie, 4. Aufl., 333.

²⁸⁾ vergl. P. Walden, Chemie der freien Radikale (Leipzig 1924), S. 235.

