

Acetyl-rotenol-oxim gewinnt man aus Rotenol-oxim durch Pyridin-Acetylierung bei 60°. Blättchen. Schmp. 85—86°. Acetyl-rotenol-oxim färbt sich nicht mit FeCl_3 .

2.335 mg Sbst.: 5.685 mg CO_2 , 1.311 mg H_2O . — 6.010 mg Sbst.: 0.184 ccm N (24°, 757.8 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_5(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$. Ber. C 66.19, H 6.00, N 3.09. Gef. C 66.08, H 6.28, N 3.35.

Netorsäure (VII): Aus Rotenol erhält man diese Säure durch Oxydation mit H_2O_2 (30-proz.) in Aceton-Alkali neben einer kleinen Menge Tubasäure (I). Ausbeute 40% des Rotenols. Die Netorsäure schmilzt gegen 90°, nach dem Trocknen über Nacht im Vakuum-Exsiccator über CaCl_2 aber bei 131—132°.

3.294 mg Sbst.: 7.293 mg CO_2 , 1.786 mg H_2O . — 3.308 mg Sbst.: 6.548 mg AgJ. — 0.0916, 0.0532 g Sbst.: 18.80, 10.96 ccm NaOH (n_{D}^{20}).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$. Ber. C 60.47, H 5.92, Mol.-Gew. 238.

Gef. „ 60.37, „ 6.06, „ 243, 242.

Netorsäure-methylester: Nadeln; Schmp. 60°.

2.670 mg Sbst.: 6.050 mg CO_2 , 1.591 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6 \cdot \text{CH}_3$. Ber. C 61.87, H 6.39. Gef. C 61.76, H 6.66.

Oxydation der Netorsäure: Als die Säure mit KMnO_4 in alkalischer Lösung in der Wärme oxydiert wurde, lieferte sie ein neutrales Produkt in schlechter Ausbeute (10—20%). Dieses krystallisierte aus Wasser in farblosen Nadeln und schmolz bei 121°.

2.329 mg Sbst.: 5.424 mg CO_2 , 1.240 mg H_2O . — 3.527 mg Sbst.: 7.968 mg AgJ. $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2$. Ber. C 63.43, H 5.81, OCH_3 29.82. Gef. C 63.50, H 5.95, OCH_3 29.84.

Als dieses neutrale Produkt mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin in alkohol. Lösung 15 Stdn. gekocht wurde, lieferte es ein *p*-Nitrophenyl-hydrazon in guter Ausbeute (80%) in Form gelbroter Nadeln vom Schmp. 223°.

2.868 mg Sbst.: 0.300 ccm N (14.5°, 760.6 mm). — 3.505 mg Sbst.: 4.750 mg AgJ. $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. Ber. N 12.24, OCH_3 18.08. Gef. N 12.02, OCH_3 17.90.

61. Alexander Schönberg, S. Nickel und D. Černik: Über die Einwirkung aliphatischer Diazoverbindungen auf Thion- ester und über neuartige Äthan-Derivate. (3. Mitteil.¹⁾ über aliphatische Diazoverbindungen.)

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

(Eingegangen am 18. September 1931.)

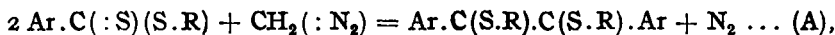
Es ist bisher niemals gelungen, aliphatische Diazoverbindungen auf Ester so zur Einwirkung zu bringen, daß diese auf die Gruppe $-\text{COOR}(\text{Ar})$ erfolgte. Solches galt bis vor kurzem auch für die Thio-ester hinsichtlich der Gruppe $-\text{C}(:\text{S})(\text{O} \cdot \text{R})(\text{Ar})$ resp. $-\text{C}(:\text{S})(\text{S} \cdot \text{R})(\text{Ar})$ resp. $-\text{C}(:\text{O})(\text{S} \cdot \text{R})(\text{Ar})$.

Vor einigen Monaten ist jedoch durch die Untersuchungen von A. Schönberg und L. v. Vargha²⁾ festgestellt worden, daß sich Diphenyl-trithio-kohlensäure-ester (V) mit Diphenyl-diazomethan umsetzt (Schema C). Wir haben diese Untersuchungen fortgesetzt und wollen unsere Beobachtungen über die Einwirkung von Verbindungen der Diazo-methan-Reihe

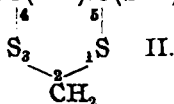
¹⁾ 2. Mitteil.: B. 63, 3102 [1930].

²⁾ A. 488, 176 [1930].

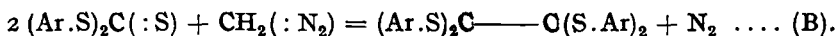
auf Thion-ester³⁾ wie folgt zusammenfassen: In einer Reihe von Fällen tritt keine Reaktion ein, z. B. reagiert Diphenyl-diazomethan nicht mit Thion-kohlensäure-diphenylester, $S:C(OC_6H_5)_2$. In anderen Fällen reagieren aliphatische Diazoverbindungen unter Bildung von Derivaten des Trimethylen-disulfids-(1.3) (vergl. II und IV), was sowohl bei den Thion-carbonsäure-estern, als auch bei den Thion-kohlensäure-estern festgestellt wurde; die Verbindungen II und IV sind thermolabil^{3a)}.



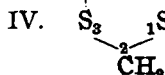
I.



II.



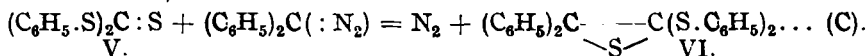
III.



IV.

Die Verbindungen gemäß IV sind aus folgendem Grunde bemerkenswert: Bisher ist es zwar möglich gewesen, je 6 Wasserstoff-, Halogen-, Kohlenstoff- oder Stickstoffatome um 2 Äthan-Kohlenstoffatome zu gruppieren⁴⁾; Analoges hinsichtlich 6 Sauerstoff-, Schwefel- oder Selenatomen hat sich aber bisher noch nicht bewerkstelligen lassen. In den Verbindungen gemäß IV sind nun 6 Schwefelatome um 2 Äthan-Kohlenwasserstoffatome gruppiert. Derartige Verbindungen werden von uns zur Zeit untersucht, um festzustellen, ob ihr thermischer Zerfall primär über ein Biradikal (Sprennung der Äthan-Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 4 und 5 unter Bildung einer Verbindung mit zwei 3-wertigen Kohlenstoffatomen) verläuft.

Daß Verbindungen der Diazo-methan-Reihe mit Thion-estern unter Bildung von Äthylensulfid-Derivaten reagieren, ist schon an einigen Beispielen bekannt⁵⁾:



V.

VI.

Analog C verläuft auch die Einwirkung von Diazo-äthan^{5a)} auf den Diphenyl-ester der Trithio-kohlensäure (V), hier also unter Bildung von 1.1-Diphenyl-2-methyl-äthylensulfid (VI a), $(C_6H_5)_2C - C \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$; Diazo-methan dagegen wirkt auf denselben Ester V

³⁾ Es wurden bisher nur Thion-ester der aromatischen Reihe untersucht, da ein Arbeiten mit den entsprechenden aliphatischen Verbindungen wegen ihres unerträglichen Geruches sich als kaum durchführbar erwies.

^{3a)} Die Einwirkung von Diazo-methan auf Trithio-kohlensäure-diphenylester verläuft analog der Einwirkung von Diazo-methan auf Thio-benzophenon. — Hr. E. Bergmann hat diesbezüglich liebenswürdigerweise uns mitgeteilt, daß das von ihm B. 63, 2576 [1930] beschriebene Einwirkungsprodukt nicht den dort angegebenen Schmp. 166—167° besitzt, sondern identisch ist mit dem von A. Schönberg und Mitarbeiter, B. 64, 2577 [1931], beschriebenen Produkt vom Schmp. 199° (unt. Zers.). (Nachtrag bei der Korrektur.)

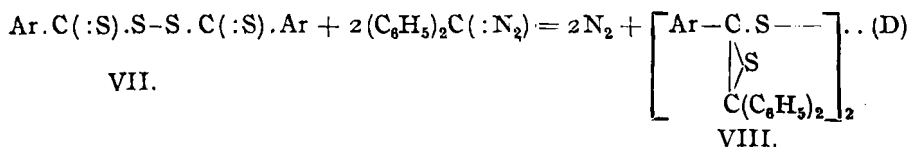
⁴⁾ vergl. $(H_3C)_2$, $(Cl_3C)_2$, $(Br_3C)_2$, $[(NO_2)_3C]_2$ und $[(CH_3)_3C]_2$.

⁵⁾ vergl. A. Schönberg u. L. v. Vargha, A. 483, 176 [1930].

^{5a)} Nach Versuchen von W. Urban.

unter Bildung des Trimethylensulfid-Derivates IV ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) ein. Wie uns scheint, ist ein derartiges unterschiedliches Verhalten von Diazo-methan und Diazo-äthan bisher niemals beobachtet worden.

Nach Schema C reagieren auch²⁾ die Ester der Chlor-thion-kohlensäure $\text{Ar} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(:\text{S}) \cdot \text{Cl}$ und Chlor-dithio-kohlensäure, $\text{Ar} \cdot \text{S} \cdot \text{C}(:\text{S}) \cdot \text{Cl}$. Auch die Thio-acyldisulfide reagieren, wie wir fanden, mit Diphenyl-diazomethan, und zwar, wie wir vermuten, unter Bildung von Verbindungen, welche den Äthylensulfid-Ring 2-mal enthalten:



VII.

VIII.

Was die Darstellung der Thio-acyldisulfide angeht, so werden sie, wie J. Houben⁶⁾ gezeigt hat, durch Dehydrierung der Dithio-carbonsäuren (Carbithiosäuren) erhalten. Letztere lassen sich nicht nur (in Gestalt ihrer Salze) durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Grignard-Verbindungen, sondern, wie wir fanden, auch durch Einwirkung alkalimetall-organischer Verbindungen auf Schwefelkohlenstoff erhalten: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Li} + \text{CS}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{S}) \cdot \text{S} \cdot \text{Li}$.

Überblickt man, wie unterschiedlich das Verhalten von aliphatischen Diazoverbindungen auf Thion-ester ist, so drängen sich zwei Fragen auf, deren Lösung wichtig zu sein scheint: Einmal will man wissen, warum einige Thion-ester gegen Verbindungen der Diazo-methan Reihe so widerstandsfähig sind, während andere stürmisch reagieren. Diesbezüglich sei auf eine Bemerkung von Meerwein, Bersin und Burneleit verwiesen⁷⁾: „Der Umstand, daß das Thio-benzophenon nach Beobachtungen von Staudinger im Gegensatz zum Benzophenon auch bei Abwesenheit von Katalysatoren mit aliphatischen Diazoverbindungen reagiert, kann in der Weise gedeutet werden, daß die Thio-carbonyl-Verbindungen ebenso wie die übrigen Schwefelverbindungen weit leichter polarisierbar sind als die entsprechenden Sauerstoffverbindungen.“ Wir glauben, daß diese Hypothese an Wahrscheinlichkeit gewinnen würde, wenn sie imstande wäre, auch das unterschiedliche Verhalten der Thion-ester gegen Verbindungen der Diazo-methan-Reihe richtig zu deuten.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, daß es sehr bemerkenswert ist, daß Diazo-methan auf ein und denselben Thion-ester, z. B. Diphenyl-trithio-kohlensäure-ester (V), ganz anders wirkt als Diazo-äthan. Hierzu sei bemerkt, daß Analoges auch hinsichtlich der Einwirkung von Diazo-methan resp. Diphenyl-diazo-methan auf Thio-benzophenon gefunden wurde. Hier ist es gelungen⁸⁾, den inneren Grund für das unterschiedliche Verhalten aufzufinden, und es darf die Vermutung ausgesprochen werden, daß bei den Thion-estern die Verhältnisse entsprechend sind.

⁶⁾ J. Houben u. Kesselkaul, B. **35**, 3696 [1902]; J. Houben, B. **39**, 3219 [1906].

⁷⁾ B. **62**, 1000 [1929].

⁸⁾ A. Schönberg, D. Černik u. W. Urban, B. **64**, 2577 [1931].

Thermochromie der Thion-ester^{8a)}.

Wir fanden, daß die Lösungen einer Reihe von Thion-estern (Beispiele siehe Versuchs-Teil) ausgesprochen thermochrome Lösungen liefern, d. h. Lösungen, deren Farbton sehr von der Temperatur abhängt. Über die inneren Ursachen dieser Thermochromie können wir in diesem Falle nichts aussagen. Es ist bedauerlich, daß optische Untersuchungen an thermochromen Lösungen bisher vollkommen fehlen; erst wenn solche vorliegen und ausgewertet sind — dabei wäre zu berücksichtigen, daß man auch, was bisher nicht geschehen ist, das ultraviolette und ultrarote Gebiet untersuchen müßte —, wird man sichere Schlüsse hinsichtlich der Zusammenhänge zwischen Konstitution und Thermochromie ziehen können.

Thermochromie-Erscheinungen bei Lösungen der Diaryldisulfide sind schon seit längerer Zeit bekannt⁹⁾. In diesem Zusammenhang sei mitgeteilt, daß nach unseren Beobachtungen auch die Lösungen der Diaryldiselenide (z. B. von Diphenyldiselenid) stark thermochrom sind.

Beschreibung der Versuche.

Trithio-kohlensäure-diphenylester und Diazo-methan.

Zu einer ätherischen Diazo-methan-Lösung wurde portionsweise so lange fein gepulvertes Diphenyl-dithio-thioncarbonat (III; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) zugegeben, bis die lebhafte Stickstoff-Entwicklung aufhörte; Kühlung mit Eiswasser, wenn die Stickstoff-Entwicklung zu heftig wurde. Während der Umsetzung schied sich allmählich ein farbloser Niederschlag aus; zur Reinigung löste man das so entstandene 4.4.5.5-Tetraphenylmercapto-trimethylen-disulfid-(I.3) (IV; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) in Chloroform von Zimmer-Temperatur und fällte durch Zugabe von Petroläther aus. Farblose Krystalle, leichtlöslich in Chloroform, Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Benzin. Die Substanz hat keinen scharfen Schmp., Zers.-Pkt. bei schnellem Erhitzen etwa 140° , die Schmelze färbt sich in der Wärme rot. Eine Lösung der Substanz wurde bei Zimmer-Temperatur der Einwirkung des Lichtes einer Hg-Lampe ausgesetzt (Innenkühlung). Die ursprünglich farblose Lösung nahm nach einigen Stunden eine rotbraune Farbe an.

4.813 mg Sbst.: 10.555 mg CO_2 , 1.88 mg H_2O . — 12.090 mg Sbst.: 30.955 mg BaSO_4 . — 0.4442 g Sbst. in 24.15 g Benzol: $\Delta = 0.175^\circ$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{S}_8$. Ber. C 60.15, H 4.12, S 35.73, Molgew. 538.

Gef. „ 59.94, „ 4.37, „ 35.17, „ 52.3.

Trithio-kohlensäure-diphenylester und Diazo-äthan.

Zu einer ätherischen Lösung (40 ccm) von Diazo-äthan (aus 10 ccm Nitroso-äthylurethan) wurden in kleinen Portionen 7 g des Esters (fein gepulvert) hinzugegeben; man kühlte von außen mit Eis. Es trat heftige N_2 -Entwicklung ein; nachdem der Ester hinzugefügt war, ließ man noch 20 Stdn. in Eisschrank stehen. Es hatte sich eine reichliche Menge farbloser Krystalle abgeschieden, welche isoliert und zur Reinigung in Chloroform von Zimmer-Temperatur gelöst und mit Petroläther gefällt wurden (3.6 g). Das 1.1-Diphenylmercapto-2-methyl-äthylensulfid (VIa) wurde so

^{8a)} vergl. hierzu A. Hantzsch u. W. Bucerius, B. 59, 793 [1926].

⁹⁾ vergl. H. Lecher, B. 48, 525 [1915].

in farblosen Krystallen erhalten, leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther und Petroläther. Schmp. 64–67° (trübe Schmelze).

4.560 mg Sbst.: 10.350 mg CO₂, 1.970 mg H₂O. — 12.341 mg Sbst.: 29.575 mg BaSO₄. — 0.4802 g Sbst. in 23.911 g Benzol: $\Delta = 0.365^\circ$.

C₁₈H₁₄S₃. Ber. C 62.00, H 4.86, S 33.14, M.-G. 290.3

Gef. „ 61.90, „ 4.84, „ 32.91, „ 280.6.

α -Naphthyl-carbithiosäure-methylester und Diazo-methan.

Eine ätherische Diazo-methan-Lösung aus 2 ccm Nitroso-methylurethan (25 ccm Äther), wurde portionsweise mit 2 g des Thio-esters (vergl. I, Ar = C₆H₅, R = CH₃) versetzt. Der Ester löste sich im Äther, und unter N₂-Entwicklung verlor die ursprünglich rotgelbe Lösung an Farbtintensität. Beim Stehen im Eisschrank krystallisierte das Umsetzungsprodukt in hellgelben, sternartig zusammengewachsenen Nadeln aus. Zur Reinigung löste man in 30 ccm Benzol bei Raum-Temperatur und fällte mit 50 ccm Äther und 20 ccm Alkohol. Das 4.5-Di- α -naphthyl-4.5-dimethylmercapto-trimethylendisulfid-(1.3) (II, Ar = α -C₁₀H₇, R = CH₃) ist leichtlöslich in kaltem Chloroform und Benzol, Die benzolische Lösung zersetzt sich schon bei Zimmer-Temperatur (Orangefärbung nach einigen Tagen). Schwerlöslich in kaltem Äther, sowie in kaltem und heißem Alkohol. Schmp. etwa 140° (unscharf, unt. Zers.).

4.930 mg Sbst.: 11.995 mg CO₂, 2.16 mg H₂O. — 10.459 mg Sbst.: 21.750 mg BaSO₄.

C₂₃H₂₂S₄ (450.46). Ber. C 66.60, H 4.92, S 28.48.

Gef. „ 66.36, „ 4.90, „ 28.56.

Thermochromie-Versuche.

1) α -Naphthyl-carbithiosäure-methylester (I, Ar = C₁₀H₇, R = CH₃): 0.05 g des Esters wurden in 0.60 g Benzoesäure-äthylester (Sdp. 213°) gelöst; man erhielt eine helle, gelborange Lösung (Schichtdicke 0.7 cm). Beim Erwärmen in einer N₂-Atmosphäre wurde die Farbe der Lösung rotorange und nahm nach Abkühlen die ursprüngliche Farbe wieder an.

2) Phenylester der Diphenyl-dithio-essigsäure¹⁰), (C₆H₅)₂CH.C(:S).S.C₆H₅: Man arbeitete wie oben angegeben mit einer Lösung von 0.051 g Ester in 1.5 g Xylol und bemerkte beim Aufkochen eine reversible Farbänderung orange → braunrot.

3) Diphenylester der Trithio-kohlensäure (III, Ar = C₆H₅): 0.03 g in 3 ccm Benzoesäure-äthylester, Schichtdicke: 1.3 cm. Die ursprünglich gelbe Lösung wurde beim Aufkochen orange und nahm beim Erkalten wieder die ursprüngliche Farbe an (N₂-Atmosphäre). — 0.03 g in 3 ccm Phthalsäure-diäthylester (Sdp. 298°), sonst wie oben. Die gelbe Lösung nahm in der Siedehitze eine rotbraune Farbe an. Um thermische Zersetzung zu vermeiden, kochte man nur kurz auf. Beim Abkühlen wieder ursprüngliche Farbe.

4) Diphenyldiselenid: Reversible Farbänderung gelb → orange (Lösungsmittel: z. B. Toluol).

¹⁰) Darstellung: A. Schönberg, L. v. Vargha u. H. Kaltschmidt, B. 64, 2582 [1931].