

Rückfluß 80 Min. zum Sieden, filtriert nach Erkalten den ausgeschiedenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und löst in verd. Natronlauge. Nach Abfiltrieren des Unlöslichen fällt man das Dilacton IV mit verd. Salzsäure und trocknet. Das Rohprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln, die sich ab 360° braun färben und sich bei 380° zersetzen. Ausb. 11.9 g (42.5% d. Th.).

$C_{20}H_{14}O_6$ (350.3) Ber. C 68.57 H 4.30 Gef. C 68.50 H 4.10

5.5'-[2.5-Dicarboxy-*p*-phenylen]-bis-[4-oxo-pentan-carbonsäure-(1)] (V): 120 g krist. Bariumhydroxyd werden in 260 ccm Wasser heiß gelöst und filtriert. Nach Zugabe von 6.0 g des Dilactons IV erhitzt man 42 Stdn. unter Rückfluß. Eine vollständige Lösung tritt dabei erst nach etwa 12 Stdn. ein. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei II. Aus Eisessig erhält man nadelförmige Kristalle, die bei 242° unter Gasentwicklung schmelzen. Bei weiterem Erhitzen erstarrt die Schmelze bei 245° wieder kristallin und schmilzt dann erneut bei 295°. Ausb. 3.8 g (53% d. Th.).

$C_{20}H_{20}O_{10}$ (422.4) Ber. C 56.87 H 5.25 Gef. C 57.05 H 5.40

5.5'-[2.5-Dicarboxy-*p*-phenylen]-bis-[pentan-carbonsäure-(1)] (VI): Zu einer unter leichtem Erwärmen hergestellten Lösung von 8.0 g feingepulvertem Natriumhydroxyd in 60 ccm Diäthylenglykol gibt man 4.2 g der Ketocarbonsäure V, erhitzt $1\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad zu klarer Lösung, fügt 4 ccm 85-proz. Hydrazinhydrat zu und stellt die Siedetemperatur durch Zugabe von wenig Methanol auf ca. 125° ein. Nach 6stdg. Kochen unter Rückfluß destilliert man Methanol, Wasser und überschüss. Hydrazinhydrat ab, bis die Temperatur der siedenden Lösung 195° beträgt, und erhitzt weitere 20 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen säuert man mit Salzsäure an. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und aus Ameisensäure umkristallisiert. Ausb. 3.0 g (76% d. Th.), Schmp. 254°.

$C_{20}H_{26}O_8$ (394.4) Ber. C 60.90 H 6.65 Gef. C 61.04 H 6.51

173. Dieter Klamann*) und Helmuth Bertsch: Friedel-Crafts-Reaktionen einiger β -Chloräthyl-Verbindungen

[Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien u. dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 21. April 1955)

Bei der Reaktion von aliphatischen und aromatischen [β -Chloräthyl]-sulfiden und -äthern mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bilden die Sulfide hauptsächlich die jeweiligen β -Phenyl-Verbindungen neben geringen Mengen an 1.2-Bis-arylmecapto-äthanen, während die Äther nicht kondensieren, sondern unter Chlorwasserstoff-Elimination nur die entsprechenden Vinyl-Verbindungen als definierte Substanzen liefern; die Reaktionsbereitschaft nimmt bei beiden Typen in der Reihe *p*-Tolyl- > *n*-Butyl- > Phenyl-Derivat ab. Das [β -Chlor-äthyl]-*p*-tolyl-sulfon reagiert etwa im gleichen Maß wie das Phenylsulfid. Beim β -Chlor-äthan- α -sulfonsäure-chlorid werden dagegen die Sulfogruppe und das β -Chloratom unter Bildung von Styrol und Dibenzyl abgespalten.

Wohl sind zahlreiche Arbeiten über die Reaktionsfähigkeit aliphatisch gebundenen β -ständigen Halogens unter Berücksichtigung des Charakters von Schlüsselatomen bekannt, doch handelt es sich fast ausschließlich um kineti-

*) Neue Anschrift der Verfasser: Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg.

sche Untersuchungen der Verseifungsreaktion und des Austausches von Chlor gegen Jod, neben einigen Arbeiten über Umsetzungen mit Metallen, wie Natrium, Magnesium und Zink, oder mit Aminen.

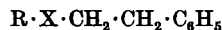
Wir beabsichtigten daher, auch andere Umsetzungen dieser Verbindungen – und zwar zunächst die Friedel-Crafts-Reaktion – zu untersuchen, da uns interessant schien, die Reaktionsfähigkeit aliphatisch gebundenen Halogens in Abhängigkeit von der Natur des Schlüsselatoms und der weiteren, an diesem haftenden organischen Reste bei verschiedenen Reaktionen zu studieren. Wir hoffen hierbei, aus der Übertragbarkeit der bei Umsetzungen obengenannter Art gefundenen Reaktionsfähigkeitsreihen auf die untersuchten, weniger übersichtlichen Reaktionen einen Einblick in den Mechanismus der letzteren zu gewinnen sowie die Kenntnisse über die gegenseitige Beeinflussung zweier Schlüsselatome zu erweitern.

Das [β -Chlor-äthyl]-*p*-tolyl-sulfid (I) ließ sich mit Benzol bei einem Mol.-Verh. von 18:1 in Gegenwart einer äquimolaren Menge Aluminiumchlorids in 87-proz. Ausbeute zum β -Phenäthyl-*p*-tolyl-sulfid (VIII) kondensieren, das bisher nicht bekannt war und deshalb durch Oxydation zum entsprechenden bekannten Sulfon XI identifiziert wurde. Gleichzeitig wurde hierdurch bewiesen, daß ausschließlich die β -Verbindung entstanden war, da sich die Schmelzpunkte des β - und des *racem.*- α -Phenäthyl-*p*-tolyl-sulfons stark unterscheiden (75° bzw. 133–134°). Demgegenüber konnte bei Anwendung katalytischer Aluminiumchlorid-Mengen (10 % der Äquimolarität) selbst bei höherer Konzentration keine Umsetzung erzielt werden; neben etwas Harz wurden ca. 90–95 % des eingesetzten Sulfids rückgewonnen (vergl. Tafel 2).

Bei der Reaktion des *p*-Tolylsulfids I mit 20 % der äquimolaren Menge Aluminiumchlorids konnten wir neben ebenfalls nur sehr geringen Mengen an VIII und 80 % des unveränderten Sulfids eine weitere destillierbare Fraktion isolieren, die bei Raumtemperatur erstarrte und deren Analyse die Summenformel $C_{16}H_{18}S_2$ errechnen ließ. Auf Grund der physikalischen Konstanten und der Identität mit einem aus I und *p*-Thiokresol hergestellten Präparat wurde diese Substanz eindeutig als 1.2-Bis-*p*-tolylmercapto-äthan (XII) identifiziert, so daß eine Abspaltung des Alkylrestes vom Schwefel des Chlor-äthyl-sulfids I erfolgt sein mußte.



- | | |
|--|---------------------|
| I: R = (<i>p</i>)-CH ₃ ·C ₆ H ₄ ; | X = S |
| II: R = C ₆ H ₅ ; | X = S |
| III: R = <i>n</i> -C ₄ H ₉ ; | X = S |
| IV: R = (<i>p</i>)-CH ₃ ·C ₆ H ₄ ; | X = O |
| V: R = C ₆ H ₅ ; | X = O |
| VI: R = <i>n</i> -C ₄ H ₉ ; | X = O |
| VII: R = (<i>p</i>)-CH ₃ ·C ₆ H ₄ ; | X = SO ₂ |



- | | |
|---|---------------------|
| VIII: R = (<i>p</i>)-CH ₃ ·C ₆ H ₄ ; | X = S |
| IX: R = C ₆ H ₅ ; | X = S |
| X: R = <i>n</i> -C ₄ H ₉ ; | X = S |
| XI: R = (<i>p</i>)-CH ₃ ·C ₆ H ₄ ; | X = SO ₂ |



- | |
|--|
| XII: R = (<i>p</i>)-CH ₃ ·C ₆ H ₄ |
| XIII: R = C ₆ H ₅ |
| XIV: R = <i>n</i> -C ₄ H ₉ |



- | |
|---|
| XV: R = (<i>p</i>)-CH ₃ ·C ₆ H ₄ |
| XVI: R = <i>n</i> -C ₄ H ₉ |

Unter ähnlichen Bedingungen wie beim *p*-Tolylsulfid I lieferte [β -Chlor-äthyl]-phenyl-sulfid (II) nur 10.6 % β -Phenäthyl-phenyl-sulfid (IX), neben sehr wenig 1.2-Bis-phenylmercapto-äthan (XIII) und großen Mengen Harz, dessen Analyse keinerlei weitere Schlüsse zuließ. Beim Eintropfen des Sulfids ballte sich in diesem Falle das Aluminiumchlorid unter Farbänderung zusammen; da die Benzolphase hierbei klar und ohne Färbung blieb, hatte sich offenbar eine in Benzol schwer lösliche Anlagerungsverbindung aus Aluminiumchlorid und dem Sulfid II gebildet. Die Zersetzung des Reaktionsgemisches verlief relativ träge.

Tafel 1. Umsetzungen der [β -Chlor-äthyl]-Schwefelverbindungen mit Benzol und Aluminiumchlorid

Vers.-Nr.		Mol	Mol.-Verh. $C_6H_6:RCl:AlCl_3$	Zeit Stdn.	zu erwar- tendes Kond.- Produkt % d. Th.	weitere definierte Rk.- Produkte % d. Th.	rück- gewonnenes Chlorid % des Einsatzes
1	[β -Chlor-äthyl]- <i>p</i> -tolyl-sulfid	0.1	18:1:1	2.5	87.2	—	—
2	„	0.1	11:1:0.2	8.5	0.57	8.0 XII	79.2
3	[β -Chlor-äthyl]- <i>n</i> -butyl-sulfid	0.1	11:1:1	8.5	37.6	XIV (?)	8.5
4	[β -Chlor-äthyl]-phenyl-sulfid	0.05	11:1:1	8.5	10.6	0.8 XIII	14.6
5	[β -Chlor-äthyl]- <i>p</i> -tolyl-sulfon	0.05	11:1:1	8.0	16.15	—	79.5
6	„	0.05	22:1:1	3.5	9.6	—	88.4
7	β -Chlor-äthan- α -sulfonsäure-chlorid	0.1	11:1:2	2.25	0.0	Styrol, Äthylen	0.0
8	„	0.1	17:1:2	2	0.0	32.7 Dibenzyl, Äthylen	0.0

[β -Chlor-äthyl]-*n*-butyl-sulfid (III) gab unter optimalen Bedingungen neben einer Reihe von Nebenprodukten (1.2-Bis-*n*-butylmercapto-äthan XIV ?) und wenig Harz 37.6 % d.Th. *n*-Butyl- β -phenäthyl-sulfid (X), dessen physikalische Konstanten mit einem aus β -Phenyl-äthylchlorid und *n*-Butylmercaptan dargestellten Präparat völlig übereinstimmten. Demnach war auch hier ausschließlich die β -Verbindung entstanden. Eine Bildung von Schwefelwasserstoff oder von Mercaptan war in keinem Falle nachzuweisen.

Am Beispiel des [β -Chlor-äthyl]-*p*-tolyl- und -*n*-butyl-sulfids wurde der Einfluß der Reaktionsbedingungen studiert. Hierbei zeigte sich, daß nur mit äquimolaren Mengen Aluminiumchlorid eine nennenswerte Umsetzung erzielt werden konnte; interessanterweise wirkte aber nicht nur ein Unterschuß sondern auch ein Überschuß an Aluminiumchlorid hemmend. Die Kondensation selbst erfolgte offenbar sehr langsam; die Ausbeuten waren stark von der Reaktionszeit und der Konzentration abhängig (Tafel 2).

Tafel 2. Umsetzungen des $[\beta$ -Chlor-äthyl]-*p*-tolyl- und -*n*-butyl-sulfids unter Variation der Bedingungen

(Einsatz 0.1 Mol)

Vers.-Nr.		Mol.-Verh. $C_6H_5:RCl:AlCl_3$	Zeit Stdn.	zu erwartendes Kond.- Produkt % d. Th.	rück- gewonnenes Chlorid % des Einsatzes
1	$[\beta$ -Chlor-äthyl]- <i>p</i> -tolyl-sulfid	18:1:1	2.5	87.2	—
2	"	11:1:0.2	8.5	0.57	79.2
9	"	18:1:0.1	2.5	0.0	94.5
10	"	11:1:0.1	2.5	0.0	89.2
3	$[\beta$ -Chlor-äthyl]- <i>n</i> -butyl-sulfid	11:1:1	8.5	37.6	8.5
11	"	11:1:1	3.5	29.8	11.1
12	"	18:1:1	5.5	17.8	42.3
13	"	11:1:1.5	8.5	4.4	46.8

Während bei den Reaktionen des Tollylsulfids I praktisch keine Verharzungs- oder sonstigen Nebenprodukte auftraten, nahmen diese beim *n*-Butylderivat III und noch mehr beim Phenylsulfid II zu. Dementsprechend verhielten sich auch die wiedergewinnbaren Mengen an Ausgangsmaterial.

Die in Tafel 1 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen eindeutig, daß sich die Sulfide gemäß ihrer Kondensationsfähigkeit mit Benzol hinsichtlich ihres Restes R in $R \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ folgendermaßen ordnen lassen:

p-Tolyl- > *n*-Butyl- > Phenyl-

In Bezug auf die Nebenreaktionen (Verharzungen) gilt die entgegengesetzte Reihenfolge.

Entsprechend den drei Sulfiden wurden der $[\beta$ -Chlor-äthyl]-*p*-tolyl-, -phenyl- und -*n*-butyl-äther (IV, V und VI) untersucht. Bei allen drei Äthern trat die beabsichtigte Kondensation mit Benzol überhaupt nicht ein. Am reaktionsträgststen erwies sich die Phenylverbindung, von der stets über 80 % der Einsatzmenge wiedergewonnen wurden (vergl. Tafel 3). Neben sehr geringen Mengen schwer trennbarer und daher nicht näher untersuchter Substanzgemische konnte diesfalls ein bei 50–51° schmelzender Kohlenwasserstoff erhalten werden, dessen Analyse die Summenformel $C_{16}H_{18}$ errechnen

Tafel 3. Umsetzungen der $[\beta$ -Chlor-äthyl]-äther mit Benzol und Aluminiumchlorid

(Reaktionszeit 8.5 Stdn.)

Vers. Nr.		Mol	Mol.-Verh. $C_6H_5:RCl:AlCl_3$	Vinyl- äther % d. Th.	rück- gewonnenes Chlorid % des Einsatzes
14	$[\beta$ -Chlor-äthyl]- <i>p</i> -tolyl-äther .	0.05	11:1:1	27.6	46.4
15	$[\beta$ -Chlor-äthyl]- <i>n</i> -butyl-äther .	0.05	11:1:1	24.0	58.4
16	$[\beta$ -Chlor-äthyl]-phenyl-äther .	0.1	11:1:1	—	83.8

ließ, und dessen physikalische Konstanten auf 1.4-Diphenyl-butan hiniessen. Die Entstehung dieses Kohlenwasserstoffes und die nachstehend erwähnte Bildung der Vinylprodukte setzen einerseits eine Spaltung der Sauerstoffbrücke und andererseits eine Chlorwasserstoff-Elimination voraus, die bei den von H. A. Bruson und J. W. Eastes¹⁾ angewandten, milderen Bedingungen anscheinend nicht zu beobachten waren.

Gegenüber dem Phenyläther V konnte beim *p*-Tolyl- und *n*-Butyläther jeweils nur die Hälfte der eingesetzten Menge wiedergewonnen werden (vergl. Tafel 3). Neben Harzen und sonstigen undefinierbaren Substanzen ließen sich lediglich die entsprechenden Vinyläther XV und XVI nachweisen; also waren offenbar nur Chlorwasserstoff-Abspaltung und teilweise anschließende Polymerisation eingetreten. Diese Reaktion scheint jedoch von den Resten R in den Äthern $R \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ ähnlich beeinflusst zu werden wie die Kondensationsreaktion bei den Sulfiden, da sie ebenfalls in der Reihenfolge

p-Tolyl- > *n*-Butyl- > Phenyl-Verbindung

abnimmt.

[β -Chlor-äthyl]-*p*-tolyl-sulfon (VII) reagierte wesentlich schlechter als das entsprechende Sulfid I und lieferte je nach Konzentration ca. 10–16 % d. Th. an β -Phenäthyl-*p*-tolyl-sulfon (XI) (vergl. Tafel 1).

β -Chlor-äthan- α -sulfonsäure-chlorid gab bei Reaktion mit Benzol und Aluminiumchlorid bei einem Mol.-Verh. von 1:11 neben größeren Mengen Harz (mit Schwefel- und Chlorgehalt), Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff und Äthylen nur Styrol als definiertes Produkt. Bei einer geringeren Konzentration (1:17) dagegen konnten neben diesen Produkten auch 32.7 % Dibenzyl isoliert werden. Es trat also in beiden Fällen sowohl eine Eliminierung der Sulfogruppe als auch des Chloratoms ein, was dem sonstigen Verhalten des Chloräthan-sulfochlorids entspricht²⁾.

Obwohl die negativen Ergebnisse der Versuche mit katalytischen Mengen Aluminiumchlorid vermuten ließen, daß auch in Gegenwart von bromaktiviertem Aluminium³⁾ keine Friedel-Crafts-Reaktion eintreten würde, haben wir doch sowohl mit dem *p*-Tolyl-sulfid I und dem *p*-Tolyl-äther IV als auch mit dem β -Chlor-äthan- α -sulfonsäure-chlorid derartige Umsetzungen versucht, um eine etwaige Spaltwirkung des Aluminiums festzustellen. In allen Fällen konnten jedoch 93–96 % der eingesetzten Verbindungen unverändert wiedergewonnen werden. Andererseits wurde aber die Reaktion von Isopropylchlorid mit Benzol in Gegenwart von aktiviertem Aluminium durch Anwesenheit der äquimolaren Menge an *p*-Tolyl-sulfid I nicht gestört, so daß auch keinerlei „Vergiftung“ des Katalysators durch dieses Sulfid beobachtet werden konnte.

Die von uns aufgefundene Reihung bezüglich der Reaktionsfähigkeit für die normale Kondensation der Sulfide weist nach den Arbeiten von G. M. Bennett und Mitarbb.⁴⁾, die teilweise durch die Untersuchungen von Th. P. Daw-

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **60**, 2502 [1938].

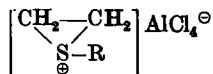
²⁾ Vergl. z. B. D. Klamann u. H. Bertsch, Chem. Ber. **88**, 202 [1955].

³⁾ V. Prey, B. Metzner u. H. Berbalk, Mh. Chem. **81**, 760 [1950].

⁴⁾ G. M. Bennett u. W. A. Berry, J. chem. Soc. [London] **1927**, 1676; G. Baddeley u. G. M. Bennett, ebenda, **1933**, 261.

son⁵⁾ bestätigt werden, auf einen Reaktionsweg hin, für den die negative Polarisierung des Chloratoms oder eine analoge induktive Wirkung des Substituenten R auf das Brückenatom maßgeblich sein sollte.

Die Tatsache, daß einerseits die Kondensation der Sulfide nur mit äquimolaren Aluminiumchlorid-Mengen erfolgt, und daß hierbei keinerlei Isomerisierung eintritt, andererseits bei den Äthern das Chlor wohl als Chlorwasserstoff eliminiert wird, aber keine normale Kondensation erfolgt, ließe darauf schließen, daß die Kondensationsreaktion der Sulfide nicht nach einem Carboniumionen-Mechanismus, sondern über einen Äthylensulfonium-Komplex verläuft, der sich unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids zu bilden imstande ist⁶⁾. Im Falle eines an den Ring-C-Atomen unsubstituierten Äthylensulfonium-Restes entsteht daraus bei der Reaktion mit Aromaten stets nur eine β -Äthylsulfid-Verbindung, gleichgültig, welche der beiden S-C-Bindungen gelöst wird.



Da die Energie des Übergangszustandes durch einen +I-Effekt des am Schwefel haftenden Substituenten herabgesetzt wird, wäre unter vergleichbaren Bedingungen eine in der Reihenfolge *p*-Tolyl-, *n*-Butyl-, Phenyl- abnehmende Ausbeute an Benzolkondensationsprodukt zu erwarten. Weiterhin müßte der Komplex der Phenylverbindung II auf Grund seines stärker polaren Charakters schwerer in Benzol löslich sein.

Die vor allem bei der Umsetzung des *p*-Tolylsulfids I mit einer katalytischen Menge Aluminiumchlorid auftretende Bildung von 1.2-Bis-arylmercaptoäthanen wäre nach vorstehendem so zu erklären, daß zwei Moleküle [β -Chloräthyl]-sulfid, von denen eines als Sulfoniumkomplex vorliegt, unter Ausbildung einer C-S-Bindung reagieren, während gleichzeitig der eine β -Chloräthylrest abgespalten wird. Wie für die Sulfoniumkomplex-Bildung stellt auch hier der Schwefel im *p*-Tolylderivat I seine einsamen Elektronenpaare am leichtesten zur Verfügung.

Die von uns aufgefundenen experimentellen Ergebnisse der Umsetzungen der [β -Chloräthyl]-sulfide mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid lassen sich zwanglos in den Rahmen der diskutierten Mechanismen einordnen.

Bei den Äthern ist das Nichteintreten der normalen Kondensation auf den induktiven Effekt des Sauerstoffatoms auf die C-Cl-Bindung zurückzuführen.

Beschreibung der Versuche⁷⁾

Die Herstellung der β -Chloräthyl-Verbindungen erfolgte wie kürzlich beschrieben⁸⁾.

Allgemeine Arbeitsweise bei den Umsetzungen nach Friedel-Crafts: Zu der kräftig gerührten Mischung von Benzol und Aluminiumchlorid ließ man die Lösung

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 55, 2070 [1933].

⁶⁾ Über analoge Annahmen bei anderen Reaktionen vergl. R. C. Fuson, Ch. C. Price u. D. M. Burness, J. org. Chemistry 11, 477 [1946]; S. Winstein, E. Grunwald, R. E. Buckles u. C. Hanson, J. Amer. chem. Soc. 70, 816 [1948]; K. D. Gundermann, Liebigs Ann. Chem. 588, 167 [1954].

⁷⁾ Der Hauptteil der Versuche ist der Diplomarb. H. Bertsch, Technische Hochschule Wien (1953), Institut für organisch-chemische Technologie, entnommen. — Sämtliche Schmelzpunkte wurden mit dem Schmelzpunktsapparat nach Kofler bestimmt.

⁸⁾ D. Klamann u. H. Bertsch, Chem. Ber. 88, 201 [1955].

des jeweiligen β -Chlorderivats in ca. 25–30% der Gesamtmenge Benzol und anschließend die restlichen 15–20% der Gesamtmenge Benzol zutropfen. Nach Zugabe von etwa $\frac{1}{3}$ der Chloridlösung wurde auf 60° erwärmt und die Temperatur während des weiteren Zutropfens der Restlösung allmählich zum Sieden gesteigert. Unter Rühren wurde bis zur angegebenen Gesamtzeit im Sieden gehalten, nach Erkalten mit Eis zersetzt, mit Salzsäure versetzt, die Benzolschicht abgetrennt und die wäßrige Phase mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzolextrakte wurden gewaschen, getrocknet und die Reaktionsprodukte im allgemeinen durch atmosphärische Destillation, Vakuumdestillation und Redestillation (teilweise über eine Drehbandkolonne der Fa. W. Feddeler, Essen, 12 theoret. Böden) getrennt. Einzelne Fraktionen wurden gegebenenfalls durch fraktionierte Kristallisation getrennt.

p-Tolyl- β -phenäthyl-sulfid (VIII): Mit [β -Chlor-äthyl]-*p*-tolyl-sulfid (I) gemäß Tafel 1 und 2; Sdp.₁₁ 182–185°; n_D^{20} 1.6001; Oxydation mit 10 Tln. 30-proz. Wasserstoffperoxyd in 10 Tln. Eisessig während 8 Stdn. auf dem Wasserbad lieferte *p*-Tolyl- β -phenäthyl-sulfon (XI); Nadeln aus Methanol; Schmp. 75°⁹⁾.

1,2-Bis-*p*-tolylmercapto-äthan (XII): Bei Reaktion von I mit Benzol und Aluminiumchlorid, Versuch 2; Blättchen aus Alkohol; Schmp. und Misch-Schmp. 79.5°.

C₁₆H₁₈S₂ (274.4) Ber. C 70.02 H 6.61 S 23.36 Gef. C 70.37 H 6.65 S 23.15

Phenyl- β -phenäthyl-sulfid (IX): Mit [β -Chlor-äthyl]-phenyl-sulfid (II) gemäß Tafel 1; Sdp.₁₁ 178–181°; n_D^{20} 1.6060.

1,2-Bis-phenylmercapto-äthan (XIII): Bei Reaktion von II mit Benzol und Aluminiumchlorid, Versuch 4; Blättchen aus Äther; Schmp. 64°.

n-Butyl- β -phenäthyl-sulfid (X): Mit [β -Chlor-äthyl]-*n*-butyl-sulfid (III) gemäß Tafel 1 und 2; Sdp.₁₀ 138–139°; Sdp.₁₈ 145°; n_D^{20} 1.5278.

C₁₂H₁₈S (194.3) Ber. C 74.16 H 9.34 S 16.50 Gef. C 74.24 H 9.37 S 16.66

Vinyl-*p*-tolyl-äther (XV): Aus [β -Chlor-äthyl]-*p*-tolyl-äther (IV), Versuch 14; Sdp.₇₅ 177–180°; starke Bromaddition.

n-Butyl-vinyl-äther (XVI): Aus [β -Chlor-äthyl]-*n*-butyl-äther (VI), Versuch 15; Sdp. 93–94°; Flüssigkeit mit fruchtartigem Geruch; starke Bromaddition.

1,4-Diphenyl-butan: Bei Reaktion von [β -Chlor-äthyl]-phenyl-äther (V) mit Benzol und Aluminiumchlorid, Versuch 16; Schmp. 50–51°.

C₁₆H₁₈ (210.3) Ber. C 91.37 H 8.63 Gef. C 90.66 H 8.02

Bei den Umsetzungen des [β -Chlor-äthyl]-*p*-tolyl-sulfons (VII) wurde wegen dessen geringer Löslichkeit in kaltem Benzol abweichend von der oben beschriebenen Arbeitsweise verfahren; VII und Aluminiumchlorid wurden zu den angegebenen Mengen Benzol hinzugefügt und unter Rühren erwärmt, wobei Lösung erfolgte. Das unveränderte Ausgangsprodukt wurde bei diesen Versuchen in seiner Mischung mit dem gebildeten *p*-Tolyl- β -phenäthyl-sulfon (XI) durch quantitative Verseifung des Chlors mit 0.5 *n* alkohol. Kalilauge und Titration bestimmt.

Bei den Reaktionen des β -Chlor-äthan- α -sulfonsäure-chlorids wurde reines Kohlendioxyd durch das Gemisch und dann durch eine Vorlage mit 50-proz. Kalilauge geleitet; das nicht absorbierte Gas wurde in einem Gasometer aufgefangen und erwies sich als Äthylen. In der Lauge konnten Sulfid, Sulfit und Chlorid nachgewiesen werden.

Styrol wurde in das Dibromid übergeführt (Schmp. 74°).

Dibenzyl hinterblieb bei der Wasserdampfdestillation der Benzolphase und kristallisierte aus Alkohol, Schmp. 52.5°.

1,2-Bis-*p*-tolylmercapto-äthan (XII): Eine Lösung von 2.48 g (0.02 Mol) *p*-Thio-kresol in wäßr. Natronlauge wurde mit 3.73 g (0.02 Mol) [β -Chlor-äthyl]-*p*-tolyl-sulfid (I) 3 Stdn. gekocht und das in der Kälte erstarrte Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 79.5°; Ausb. 4.34 g (79% d.Th.).

⁹⁾ E. P. Kohler u. H. Potter, J. Amer. chem. Soc. 57, 1316 [1935]; Schmp. 75°.

n-Butyl- β -phenäthyl-sulfid (X): Zu einer Lösung von 1.2 g Natrium in Alkohol wurden unter Rühren zunächst 4.54 g (0.05 Mol) *n*-Butylmercaptan¹⁰⁾ und dann 7.03 g (0.05 Mol) β -Phenyl-äthylchlorid zugetropft und 30 Min. zum Sieden erhitzt. Danach gab man 5 ccm 20-proz. Natronlauge zu und kochte weitere 15 Min. Nach Erkalten wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, gewaschen, getrocknet, eingeeengt und i. Vak. destilliert und redestilliert. Sdp.₁₂ 145°; n_D^{20} 1.5278; Ausb. 8.0 g (82.4% d. Th.).
C₁₂H₁₈S (194.3) Ber. C 74.16 H 9.34 S 16.50 Gef. C 74.29 H 9.30 S 16.58

174. Hans Beyer, Carl-Friedrich Kröger und Maximilian Zander: Über Thiazole, XXV. Mitteil.¹⁾: Die Grignard-Reaktion der 2-Phenylazo-thiazole

[Aus dem Institut für organische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald]

(Eingegangen am 25. April 1955)

Substituierte 2-Phenylazo-thiazole reagieren schon bei Raumtemperatur mit Phenylmagnesiumbromid in ätherischer Lösung. Bei der Hydrolyse der mit Petroläther fällbaren Zwischenprodukte werden die entsprechend substituierten *N,N*-Diphenyl-*N'*-(thiazolyl-(2))-hydrazine erhalten, deren Konstitution durch Kondensation von 1.1-Diphenyl-thiosemicarbazid mit den betreffenden α -Halogenketonen gesichert wurde.

Ferner wird die Synthese des 4.4'.5.5'-Tetramethyl-[2.2'-azothiazols] beschrieben.

In Fortführung der Arbeiten über die 2-Phenylazo-thiazole²⁾ haben wir jetzt auch das Verhalten dieser Verbindungsklasse gegenüber Grignard-Reagens in den Kreis unserer Untersuchungen einbezogen.

Die Grignard-Reaktion der Azogruppe ist bisher nur Gegenstand von relativ wenigen Untersuchungen gewesen³⁾. Abgesehen von einigen komplizierteren Reaktionen, lassen sich zwei grundlegende Typen herausstellen: Während das Azobenzol mit 2 Moll. Phenylmagnesiumbromid unter symmetrischer Addition als Endprodukt Hydrazobenzol liefert⁴⁾, reagiert das unsymmetrische Benzoyl-phenyl-diimid mit nur 1 Mol. Phenylmagnesiumbromid unter 1.4-Addition zum *N,N*-Diphenyl-*N'*-benzoyl-hydrazin⁵⁾.

Eine solche Untersuchung schien uns u. a. auch deshalb von Interesse zu sein, weil man durch eindeutige Zuordnung zu einem der beiden angeführten Reaktionstypen evtl. Rückschlüsse auf die Reaktionsfähigkeit der in den Thiazolkern eingebauten C=N-Doppelbindung ziehen kann.

¹⁰⁾ Gewonnen aus *S-n*-Butyl-isothioharnstoff-*p*-toluolsulfonat nach D. Klamann u. F. Drahowzal, Mh. Chem. 83, 463 [1952].

¹⁾ XXIV. Mitteil.: H. Beyer u. T. Pyl, Chem. Ber. 87, 1505 [1954]; vergl. M. Zander, Diplomarb., Greifswald 1953, u. C. F. Kröger, Diplomarb., Greifswald 1954. Vorgetragen von H. Beyer auf der Hauptjahrestagung der Chemischen Gesellschaft in der DDR in Leipzig am 23. X. 1954.

²⁾ H. Beyer u. G. Henséke, Chem. Ber. 83, 247 [1950]; H. Beyer u. G. Wolter, Chem. Ber. 85, 1077 [1952].

³⁾ Eine Zusammenstellung der Literatur findet man bei F. Runge, Organometallverbindungen, S. 398f., 580f., Wiss. Verlagsges., Stuttgart 1944. Darüber hinaus ist uns seitdem nur eine Arbeit von F. Klages u. W. Mesch, Chem. Ber. 88, 388 [1955], bekanntgeworden.

⁴⁾ H. Gilman u. R. M. Pickens, J. Amer. chem. Soc. 47, 2406 [1925]; H. Rheinboldt u. R. Kirberg, J. prakt. Chem. [2] 118, 1 [1928].

⁵⁾ R. Stollé u. W. Reichert, J. prakt. Chem. [2] 122, 344 [1929].