

	[1 0 0]		[1 0 1] ( $x = x' + z$ )		[0 1 0]		Mean values		
	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x'</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C <sub>1</sub>	0.124	0.076	-0.081	0.124	-0.007	0.076	-0.006	0.124	0.076
C <sub>2</sub>	0.175	0.145	0.129	0.177	0.275	0.144	0.274	0.176	0.145
C <sub>3</sub>	0.327	0.111	0.206	0.330	0.319	0.114	0.319	0.328	0.112
C <sub>4</sub>	0.339	-0.025	0.267	0.337	0.243	-0.024	0.243	0.338	-0.025
C <sub>5</sub>	0.289	-0.094	0.056	0.287	-0.040	-0.094	-0.039	0.288	-0.094
C <sub>6</sub>	0.136	-0.062	-0.034	0.137	-0.094	-0.064	-0.096	0.136	-0.063
C <sub>7</sub>	0.028	-0.109	0.162	0.027	0.055	-0.108	0.054	0.028	-0.109

where the hydrogen atoms were included are as follows:

»Reliability factors» for the three projections are 0.09, 0.06, and 0.08, respectively. The C-C bond distances computed from these coordinates range from 1.49 to 1.56 (Å); mean value 1.54 Å.

The C-C-C bond angles range from 109° to 114°; mean value 112°. Shortest intermolecular C-C distance 3.83 Å.

We thank Professor H. B. Henbest for the substance placed at our disposal in 1958. Thanks are also due to Professor O. Hassel for his interest and advice throughout this work.

1. Bog, S., Hassel, O. and Vihovde, E. H. *Acta Chem. Scand.* **7** (1953) 1308.
2. Hill, R. K. and Martin, J. G. *Proc. Chem. Soc.* **1959** 390.
3. Hassel, O. and Davis, M. *To be published.*

Received July 11, 1960.

## Die Umsetzung des Trichlormethylphenylsulfids mit Grignardreagenz

ALEXANDER SENNING und  
SVEN-OLOV LAWESSON

Laboratorium für Organische Chemie, Chemisches Institut der Universität Uppsala, Uppsala, Schweden

Die von Sanna<sup>1</sup> beschriebene Darstellung von Trichlormethylphenylsulfid durch Umsetzung von Trichlormethansulfenylchlorid mit Phenylmagnesiumbromid ist u.a. von Egen<sup>2</sup> und Böhme<sup>3</sup> widerlegt worden, wird aber andererseits in neueren

Übersichten, wie denen von Schöberl und Wagner<sup>4</sup>, Sosnovsky<sup>5</sup> und Reid<sup>6</sup> ohne Kritik zitiert. Egen und Böhme bezweifelten die Angaben Sannas auf Grund der physikalischen Eigenschaften seines Produkts (und der von ihm als Trichlormethylphenylsulfon beschriebenen Verbindung), die mit denen des von ihnen auf anderem Wege dargestellten Trichlormethylphenylsulfids (bzw. Trichlormethylphenylsulfons) in keiner Weise übereinstimmten. Dagegen ist Sannas Artikel unseres Wissens noch nicht nachgearbeitet worden. Wir haben diese Nacharbeitung durchgeführt und festgestellt, dass bei dieser Reaktion keine definierten Produkte zu erhalten sind. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass das Trichlormethylphenylsulfid, das 1951 von Egen und 1953 von Böhme dargestellt und als neue Verbindung beschrieben wurde, bereits 1938 in einem amerikanischen<sup>7</sup> und einem gleichlautenden französischen<sup>7</sup> Patent als Ausgangsmaterial für ein technisches Verfahren genannt wird, allerdings ohne nähere Angaben.

Zwei in der Literatur beschriebene Umsetzungen organischer Schwefelverbindungen mit Grignardreagenz liessen vermuten, dass Trichlormethylphenylsulfid mit Grignardreagenz reagiert und es erschien von Interesse zu untersuchen, welcher der beiden denkbaren Reaktionswege beschränkt wird. Adams und Mitarbeiter<sup>8</sup> erhielten bei der Umsetzung organischer Rhodanide mit Grignardreagenz Merkaptane und/oder Sulfide in wechselnden Ausbeuten, während Brintzinger<sup>9</sup> aus Chlormethansulfenylchlorid und Phenylmagnesiumbromid in 55 %iger Ausbeute Phenylbenzylsulfid darstellen konnte.

Wir setzten Trichlormethylphenylsulfid mit Phenyl- bzw. 1-Naphthylmagnesiumbromid um und erhielten Diphenylsulfid bzw. 1-Naphthylphenylsulfid in 47 bzw. 33 % Ausbeute.

## VERSUCHE

*Trichlormethansulfenylchlorid und Phenylmagnesiumbromid.* Die beiden Verbindungen wurden in Ätherlösung in wechselnden Mengenverhältnissen bei Temperaturen zwischen  $-70^{\circ}$  und  $+34^{\circ}$  miteinander umgesetzt. Die stark exotherme Reaktion lieferte keine definierten Produkte.

*Trichlormethylphenylsulfid und Phenylmagnesiumbromid.* Zu einer Lösung von 20,0 g (0,088 Mol) Trichlormethylphenylsulfid in Äther wurden unter Rühren in Stickstoffatmosphäre 148 ml einer 1,78-molaren ätherischen Phenylmagnesiumbromidlösung (0,264 Mol) zugegeben. Anschliessend wurde noch 2 Stunden gekocht, mit Eiswasser und Salzsäure zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Zwischen  $80^{\circ}/0,4$  mm und  $96^{\circ}/0,4$  mm gingen 7,8 g (47 % der Theorie) Diphenylsulfid über.  $n_D^{20} = 1,6236$  (Literatur 1,6312). Das Sulfon schmolz zwischen  $122^{\circ}$  und  $127^{\circ}$  (Literatur  $128^{\circ}$ ), der Mischschmelzpunkt mit authentischem Diphenylsulfon (F:  $127^{\circ}$ ) war  $123^{\circ}$ – $127^{\circ}$ . Das Produkt war mit Diphenyl (von der Bereitung des Grignardreagenz) verunreinigt, das sich nicht vollständig abtrennen liess.

*Trichlormethylphenylsulfid und 1-Naphthylmagnesiumbromid.* Die Umsetzung wurde wie oben durchgeführt, zur besseren Lösung der Grignardverbindung wurde etwas Benzol zugesetzt. Zwischen  $211^{\circ}/11$  mm und  $225^{\circ}/11$  mm gingen 7,0 g (33 % der Theorie) 1-Naphthylphenylsulfid über. Die Substanz schmolz nach Umkristallisieren aus Alkohol zwischen  $37^{\circ}$  und  $39^{\circ}$  (Literatur  $41,8^{\circ}$ ). Das Sulfon schmolz zwischen  $97^{\circ}$  und  $99^{\circ}$  (Literatur  $99,5^{\circ}$ – $100,5^{\circ}$ ). Das Produkt war mit Dinaphthyl-(1,1') verunreinigt.

Wir danken Herrn Professor A. Fredga für das Interesse, das er unserer Arbeit entgegengebracht hat. Wir sind Herrn Professor A. Fredga für die Überlassung des Arbeitsplatzes und *Jordbrukets Forskningsråd* für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit zu Dank verpflichtet.

1. Sanna, G. und Stefano, S. *Gazz. chim. ital.* **72** (1942) 305.
2. Egen, R. *Dis.* Erlangen 1951.
3. Böhme, H. und Gran, H.-J. *Ann.* **581** (1953) 133.
4. Schöberl, A. und Wagner, A. *Houben-Weyl* **9** (1955) 139.
5. Sosnovsky, G. *Chem. Revs.* **58** (1958) 509.
6. Reid, E. *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, I (1960) 290.

7. US Pat. 2108606, Frz. Pat. 820796, vgl. Scherer, *Angew. Chem.* **52** (1939) 457.
8. Adams, R., Bramlet, H. B. und Tendick, F. H. *J. Am. Chem. Soc.* **42** (1920) 2369.
9. Brintzinger, H. und Schmahl, H. *Ber.* **87** (1954) 314.

Eingegangen am 8. September 1960.

## Studies on Peroxy Compounds VI.\* A Novel Method for the Preparation of Acyloins

SVEN-OLOV LAWESSON and  
SUSANNE GRÖNWALL

*Department of Organic Chemistry, Chemical Institute, University of Uppsala, Uppsala, Sweden*

In connection with our current studies of the reaction between benzoyl peroxide and sodium compounds of so called active methylene compounds<sup>1</sup>, we have recently completed a project on ethyl acetoacetate and ethyl benzoylacetate. Inspired by the work of Treibs and Hintermeier<sup>2</sup> we directed our attention to *t*-butyl acetoacetate which is easily prepared in high yields from *t*-butyl alcohol and diketene. First we synthesized a series of  $\alpha$ -alkyl and  $\alpha$ -aralkyl substituted homologues of *t*-butyl acetoacetate with sodium ethoxide in ethanol as condensation agent. The benzoyloxy group is then easily introduced into the  $\alpha$ -position of the ester by reacting its sodium compound with benzoyl peroxide in an inert solvent at  $0$ – $4^{\circ}\text{C}$ . The benzoate, however, decomposes upon distillation. By reacting the crude ester with a catalytic amount of *p*-toluenesulphonic acid (TS) the carbo *t*-butoxy group is eliminated, and a benzoyl derivative of the corresponding acyloin is obtained. Hydrolysis may then give the acyloin according to the following formulas.

With certain limitations, it would be possible to prepare *t*-butyl esters of different  $\beta$ -keto acids according to well-known methods, and therefore the synthetic route outlined above appears to be general for the preparations of acyloins. As a full paper will be published at a later date,

\* Part V: *Acta Chem. Scand.* **14** (1960) 944.