

Fall. Beim Bor versagt auch die Bodländer-Abeggsche, noch jüngst von J. J. Thomson¹⁾ gestützte Regel, nach welcher die Summe der positiven und der negativen Höchstwertigkeit eines Elements acht sein soll.

448. H. Becker und A. Bistraycki: Über die α -Mercapto-diphenyl-essigsäure oder Thio-benzilsäure.

(Eingegangen am 13. November 1914.)

Kernkondensationen aromatischer Senföle sind, soweit uns bekannt, bisher nicht beschrieben worden. In der Absicht, eine solche auszuführen, haben wir die Einwirkung von Benzilsäure, deren alkoholisches Hydroxyl sehr beweglich ist, auf Phenylsenföl und die drei Tolylsenföle untersucht. Von vornherein war damit zu rechnen, daß die Benzilsäure, statt eine Kernkondensation einzugehen, sich als Alkohol einfach an die Seitenkette der Senföle addieren konnte. Aber andererseits lagern sich grade die freien aromatischen Alkohole (unter den bisher studierten Bedingungen) nicht an Senföle an²⁾, sondern nur ihre Natriumverbindungen³⁾, so daß eine Kondensationsreaktion der Benzilsäure doch sehr wohl möglich schien.

Der Versuch, in kalter, eisessig-schwefelsaurer Lösung angestellt, ergab ein Additionsprodukt der Komponenten, das sich jedoch zu unserer Überraschung nicht als Analogon des gewöhnlichen Phenylthiourethans (aus Phenylsenföl und Äthylalkohol) erwies. Für letzteres sind bekanntlich zwei Formeln aufgestellt worden⁴⁾:



Beide stellen *O*-Ester von Thiokohlensäure-Derivaten vor. Bei dem Additionsprodukt aus Benzilsäure und Phenylsenföl ist dagegen der Rest der Säure an den Schwefel des Senföls gebunden, da es beim Kochen mit einprozentiger Kalilauge glatt in Thio-benzilsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{SH}).\text{COOH}$, Anilin und Kohlendioxyd zerfällt, entsprechend der Formel (I): $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{CO}.\text{S}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2.\text{COOH}] = N$ -Phenyl-*S*-benzhydryl-thiocarbamat- α -carbonsäure.

¹⁾ Philos. Magazine [6] 27, 757 [1914].

²⁾ Orndorff und Richmond, Am. 22, 472 [1899].

³⁾ Roshdestwenski, C. 1910, I, 910.

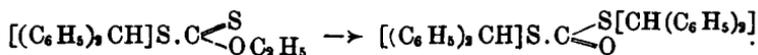
⁴⁾ A. W. Hofmann, B. 2, 120 [1869]. — C. Liebermann, A. 207, 142 [1881].

Es ist indessen nicht wahrscheinlich, daß sich ein so konstituierter Körper durch direkte Addition der Komponenten bilde. Wäre dies der Fall, so müßte sich der Alkohol Benzilsäure, HOR, in Form der Radikale HO + R angelagert haben, während sonstige Alkoholadditionen doch in Form von H + OR erfolgen. Wir vermuten vielmehr, daß das primäre Produkt der Addition ein gewöhnliches Thiourethan, also ein *O*-Ester, $C_6H_5.NH.CS.O[C(C_6H_5)_2.COOH]$, ist, der erst sekundär in den *S*-Ester I übergeht.

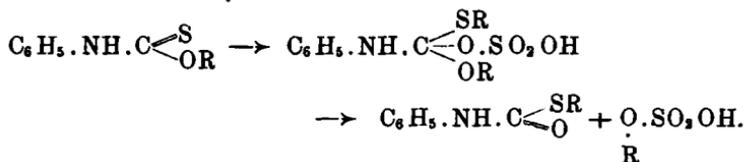
Derartige Umlagerungen sind neuerdings mehrfach beobachtet worden. Wird z. B. der *O*-Methylester der Phenyl-thiocarbaminsäure (aus Phenylsenföf + Methylalkohol) mit Methyljodid erwärmt, so lagert er sich leicht in den isomeren *S*-Ester um, was man durch eine Addition und Wiederabspaltung von Methyljodid erklären kann¹⁾:



Analog deutet Biilmann²⁾ die Einwirkung von Diphenyl-brommethan auf Kalium-xanthogenat in kochender benzolischer Lösung, wobei das intermediär gebildete (nicht faßbare) Diphenylmethyl-xanthogenat unter der Einwirkung eines zweiten Moleküls Diphenylbrommethan und Abspaltung von Äthylbromid sofort in Diphenylmethyl-dithiolcarbonat übergeht:



Die Umlagerung des oben erwähnten *O*-Esters in den isomeren *S*-Ester (I.) läßt sich ungezwungen erklären durch die Annahme, daß als Nebenprodukt eine Alkylschwefelsäure der Benzilsäure, $[(C_6H_5)_2C(CO_2H)].O.SO_2OH$, entsteht, die sich an den *O*-Ester ganz ähnlich anlagert und wieder abspaltet, wie das Methyljodid des obigen Beispiels ($R = [(C_6H_5)_2C.CO_2H]$):



Die oben erwähnte Entstehung von Thiobenzilsäure durch alkalische Spaltung der Additionssäure (I.) entspricht ganz der Bildung von Thioglykolsäure aus »Carbamin-thioglykolsäure«, $H_2N.CO.S.CH_2.COOH$, oder aus deren *N*-phenyliertem inneren Anhydrid, dem sogen-

¹⁾ Wheeler und Barnes, Am. 24, 71 [1900].

²⁾ A. 364, 317 und 326 [1909].

nannten Phenyl-senfölglykolid¹⁾. Bezüglich letzterer Säure sagt Claësson²⁾ nur kurz, daß sie von Alkalien langsam unter Bildung von Thioglykolsäure und Ammoniak zersetzt werde.

Eingehender berichtet Liebermann über die Spaltung des Phenyl-senfölglykolids, das beim Kochen mit Barytwasser Thioglykolsäure in nahezu quantitativer Ausbeute, ferner Anilin und Kohlendioxyd³⁾ oder auch *s*-Diphenyl-harnstoff⁴⁾ liefert.

Auch in unserem Falle gelingt es, den Diphenyl-harnstoff zu fassen, wenn man die Additionssäure (I.) statt mit kochender Kalilauge mit kalter verdünnter Sodalösung zerlegt. Hierbei dürfte zunächst Carbanilsäure gebildet werden, aus welcher der Diphenyl-harnstoff offenbar ganz ähnlich entstehen kann, wie aus Carbanil und Wasser⁵⁾.

Die Thiobenzilsäure ähnelt sowohl der Benzilsäure wie der Thioglykolsäure. Gleich ersterer⁶⁾ spaltet sie, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, nur die semimolekulare Menge Kohlenmonoxyd ab, gleich letzterer⁷⁾ gibt sie mit Ferrisalzen und Ammoniak eine schöne Farbenreaktion, wenn auch in etwas anderer Nuance.

Wie zu erwarten, läßt sich die Thiobenzilsäure mittels Dimethylsulfats dimethylieren und mit Ferrichlorid zu einer Disulfid-dicarbon-säure, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, oxydieren.

Da deren Löslichkeitsverhältnisse eine sichere ebullioskopische Bestimmung ihres Molekulargewichts nicht gestatteteten, wurde letztere mit dem Dimethylester ausgeführt.

Experimentelles.

N-Phenyl-*S*-benzhydryl-thiocarbamat- α -carbonsäure,
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{S}\cdot[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{COOH}]$.

4.5 g fein gepulverte Benzilsäure (1 Mol.) werden mit 3.2 g Phenylsenföl ($1\frac{1}{4}$ Mol.) innig verrieben, mit 4 ccm Eisessig vermischt, auf 0° abgekühlt, hierauf mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure ganz allmählich unter Umrühren versetzt und zunächst 2—3 Stunden in Eiswasser, endlich 20 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die anfangs breiige Masse wird dabei fester. Sie wird jetzt in Eiswasser eingetragen, wobei sich die quantitativ entstandene Säure

¹⁾ Jetzt 3-Phenyl-2.4-diketo-thiazolidin genannt. ²⁾ B. 10, 1350 [1877].

³⁾ C. Liebermann und A. Lange, A. 207, 126 [1881].

⁴⁾ C. Liebermann und Völtzkow, A. 207, 138 [1881].

⁵⁾ A. W. Hofmann, A. 74, 15 [1850].

⁶⁾ Klinger und Standke, B. 22, 1214 [1889].

⁷⁾ Andreasch, B. 12, 1391 [1879]; vergl. Claësson, B. 14, 411 [1881].

krystallinisch ausscheidet. Diese krystallisiert aus Benzol oder besser aus Methylalkohol auf Zusatz von etwas Wasser in farblosen, mikroskopischen, abgestumpften Prismen, die sich bei $140\frac{1}{2}^{\circ}$ unter bläulicher Färbung zersetzen. Leicht löslich in siedendem Methylalkohol oder kaltem Aceton, ziemlich schwer in kochendem Benzol.

0.2109 g Sbst.: 0.5393 g CO_2 , 0.0949 g H_2O . — 0.2098 g Sbst.: 0.5361 g CO_2 , 0.0930 g H_2O . — 0.1810 g Sbst.¹⁾: 0.4605 g CO_2 , 0.0805 g H_2O . — 0.2019 g Sbst.: 7.3 ccm N (16° , 721 mm). — 0.1742 g Sbst.: 0.1082 g BaSO_4 .
 $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{NS}$. Ber. C 69.42, H 4.68, N 3.86, S 8.82.
 Gef. » 69.74, 69.69, 69.39, » 5.04, 4.96, 4.98, » 4.01, » 8.53.

In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe, die bald in ein bräunliches Rot übergeht, unter geringer Gasentwicklung. Die Säure ist gegen Alkalien wenig beständig. Mit sehr verdünnten Alkalilauge gekocht, wird sie zu Thiobenzilsäure, Anilin und Kohlendioxyd verseift. Beim Verreiben mit einem geringen Überschuß von kalter, stark verdünnter Sodalösung wird sie zwar aufgenommen und kann aus dieser Lösung durch sofortiges Ansäuern mit Salzsäure wieder ausgefällt werden. Läßt man aber die Lösung längere Zeit stehen, z. B. im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten, so scheidet sich *s*-Diphenyl-harnstoff aus.

0.1956 g Sbst.: 0.5270 g CO_2 , 0.1028 g H_2O .
 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}_2$. Ber. C 73.55, H 5.70.
 Gef. » 73.48, » 5.88.

Beim Erwärmen mit Pyridin spaltet die Additionssäure überraschend leicht Kohlendioxyd ab. Durch Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Bleioxyd wird sie nicht entschweifelt.

α -Mercapto-diphenyl-essigsäure (Thio-benzilsäure),
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{SH})\text{COOH}$.

Erhitzt man 10 g der eben beschriebenen Säure mit 350 ccm 1-prozentiger Kalilauge 30 Minuten unter Rückfluß zum Sieden, kühlt ab, filtriert einen kleinen Rückstand ab und säuert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an, so fällt die gebildete Thiobenzilsäure aus. Erscheint sie harzig, so löst man sie nochmals in sehr verdünnter Alkalilauge und fällt sie wiederum vorsichtig aus. Oft scheidet sich die Säure anfänglich milchig aus und wird erst beim Reiben der Gefäßwandung fest. Ausbeute etwa 92 % der berechneten. Die

¹⁾ Diese Substanzprobe war aus Methylalkohol, die übrigen aus Benzol krystallisiert worden. Die Kohlenwasserstoffbestimmungen erfolgten im Platinschiffchen zwischen zwei Schichten von gekörntem Bleichromat.

Säure kann aus Toluol krystallisiert werden oder — mit geringeren Verlusten — aus 50-prozentiger Essigsäure. Farblose, mikroskopische Täfelchen, die bei 142° zu erweichen beginnen, aber erst bei 147 $\frac{1}{2}$ —149° schmelzen. Leicht löslich in kochendem Methylalkohol, sowie schon in der Kälte in Äthylalkohol, Äther, Eisessig, Aceton, Benzol, sehr schwer in siedendem Wasser. Wird von verdünnter, kalter Sodalösung ziemlich leicht aufgenommen.

0.2067 g Sbst. (aus Toluol): 0.5183 g CO₂, 0.0966 g H₂O. — 0.2082 g Sbst. (aus Toluol): 0.5264 g CO₂, 0.0984 g H₂O. — 0.1729 g Sbst. (aus Essigsäure): 0.4343 g CO₂, 0.0781 g H₂O. — 0.1774 g Sbst.: 0.1709 g BaSO₄.

C₁₄H₁₂O₂S. Ber. C 68.81, H 4.95, S 13.13.

Gef. = 68.39, 68.95, 68.51, = 5.23, 5.29, 5.06, = 13.23.

Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, geht die Thiobenzilsäure anfänglich mit gelber Farbe in Lösung, die aber schnell in Rot und beim Erhitzen in Rotbraun umschlägt. Dabei wird Kohlenoxyd abgespalten, dessen Entwicklung von etwa 55° an deutlich sichtbar wird.

0.2058 g Sbst.: 10.24 ccm CO (18°, 715 mm), Endtemperatur ca. 200°. — 0.2004 g Sbst.: 10.32 ccm CO (21°, 709 mm), Endtemperatur ca. 160°.

2 C₁₄H₁₂O₂S — CO. Ber. CO 5.73. Gef. CO 5.42, 5.48¹⁾,

Suspendiert man einige Milligramm der Säure in Wasser (indem man sie in einem Tropfen Ammoniakwasser löst, verdünnt und mit Salzsäure ausfällt), fügt einen Tropfen sehr verdünnter Ferrichloridlösung hinzu und macht schließlich mit einigen Tropfen Ammoniak alkalisch, so tritt eine intensive, rein violette Färbung auf, die bei längerem Stehen verblaßt. Thioglykolsäure gibt unter den gleichen Bedingungen eine dunkelrote Färbung, die nur einen violetten Stich aufweist (Andreasch, a. a. O.).

α -Methylmercapto-diphenyl-essigsäure-methylester
(α -Methyl-thiobenzilsäure-methylester),
(C₆H₅)₂C(SCH₃).COOCH₃.

2 g Thiobenzilsäure wurden mit 8 ccm Methylalkohol und 1.2 g gepulvertem Stangenkali so lange geschüttelt, bis die Säure in Lösung ging, und hierauf langsam mit 2.4 ccm Dimethylsulfat in kleinen Anteilen unter stetem Umschütteln versetzt, wobei das Gemisch ins Sieden geriet. Schließlich wurde es noch 15 Minuten lang stark durchgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Methylalkohols hinterbleibende Rückstand wurde mit sehr verdünnter Natronlauge verrieben, mit wenig Wasser gewaschen und aus kochendem Methylalkohol, in dem er leicht löslich ist, krystallisiert.

¹⁾ Diese beiden Entcarbonylierungen wurden von Hrn. B. Brenken freundlichst ausgeführt nach dem Verfahren von Bistrzycki und v. Siemradzki, B. 39, 53 [1906].

Mikroskopische, farblose, sechseckige, abgestumpfte Prismen. Schmp. $66\frac{1}{2}$ — $67\frac{1}{2}$ °. Leicht löslich in kaltem Benzol, sehr schwer in kochendem Petroläther. Wird von kalter konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlich-gelber Farbe gelöst, die sich bald, namentlich beim Erwärmen, in ein bräunliches Rot verwandelt.

0.2137 g Sbst.: 0.5502 g CO₂, 0.1219 g H₂O. — 0.1862 g Sbst.: 0.1625 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆O₂S. Ber. C 70.54, H 5.93, S 11.78.
Gef. » 70.92, » 6.38, » 11.98.

Dibenzhydryl-disulfid- α , α' -dicarbonsäure,
HO₂C.C(C₆H₅)₂.S.S.(C₆H₅)₂C.CO₂H.

Zu einer kochend gesättigten Lösung von 10 g Thiobenzilsäure in Eisessig wurde zunächst das gleiche Volumen kalten Eisessigs und hierauf allmählich unter Umschütteln eine Lösung von 6.7 g kristallisiertem Ferrichlorid in 33 ccm Wasser gegeben. Die dunkel gefärbte Mischung wurde dann noch 10 Minuten geschüttelt und endlich mit noch etwas Ferrilösung (10 % der ersten Menge) und 3 ccm 25-prozentiger Salzsäure versetzt. Hierbei schied sich ein Teil der gebildeten Disulfidsäure kristallinisch aus, der Rest erst auf Zusatz des gleichen Volumens Wasser. Ausbeute 9 g. Die Säure kristallisiert aus Eisessig + Wasser in farblosen, mikroskopischen, vierseitigen, flachen Prismen, die sich bei 174° unter Gasentwicklung zersetzen. Höher erhitzt, färbt sich die Schmelze bläulich. In der Hitze ziemlich leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig, sehr schwer in Äther oder Benzol. Beim Anwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wird die Verbindung mit roter Farbe gelöst.

0.2383 g Sbst.: 0.6011 g CO₂, 0.1034 g H₂O. — 0.1680 g Sbst.: 0.1618 g BaSO₄.

C₂₂H₂₂O₄S₂. Ber. C 69.09, H 4.56, S 13.19.
Gef. » 68.80, » 4.86, » 13.23.

Lösungen der Säure in Alkohol oder Aceton färben sich bei längerem Kochen bläulich, was auf eine Zersetzung hindeutet und die ebullioskopische Bestimmung des Molekulargewichts in diesen Lösungsmitteln unmöglich macht. Sie gelang jedoch mit dem Dimethylester. Darstellung analog der des Methylthio-benzilsäureesters unter Verwendung von 6 g der Disulfidsäure, 1.8 g Stangenkali, 4.8 ccm Dimethylsulfat, 24 ccm Methylalkohol. Ausbeute 6.2 g. Der Ester kristallisiert (mit großem Verlust) aus Methylalkohol in farblosen, mikroskopischen, kurzen, sechseckigen, abgestumpften Prismen. Schmp. $130\frac{1}{2}$ — $131\frac{1}{2}$ °. In der Hitze leicht löslich in Benzol, ziemlich

leicht in Äther, ziemlich schwer in Methylalkohol. Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure eine rote Färbung.

0.1731 g Sbst.: 0.4424 g CO₂, 0.0838 g H₂O.

C₂₀H₂₆O₄S₂. Ber. C 69.99, H 5.10.

Gef. » 69.70, » 5.42.

0.6448 g Sbst. in 13.56 g Benzol gaben 0.24° Siedepunktserhöhung¹⁾.

Ber. M 514. Gef. M 529.

Wir haben bereits eine Reihe weiterer Abkömmlinge der Additionsprodukte von Benzilsäure an aromatische Senföle dargestellt, worüber wir später berichten werden.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

444. Kurt H. Meyer und Friedrich Bergius: Über die Darstellung von Phenol aus Chlorbenzol.

(Eingegangen am 6. November 1914.)

Die Versuche über den Austausch aromatisch gebundenen Halogens sind älter als die Erkenntnis vom ringförmigen Bau der Benzol-derivate. Bald nach der Entdeckung der Halogenbenzole fand man ihre hohe Widerstandsfähigkeit gegen hydrolysierende Mittel und sah darin einen merkwürdigen Gegensatz zu anderen Halogenderivaten. Die ersten Versuche in dieser Richtung rühren wohl von Couper²⁾ her, dem Entdecker des Brombenzols, der seine neue Verbindung auf keine Weise in den zugehörigen Alkohol verwandeln konnte. Kurz darauf fand Riche³⁾ die gleiche Reaktionsträgheit beim Chlorbenzol auf; er konnte es, obwohl er es aus Phenol erhalten hatte, nicht wieder in Phenol verwandeln und änderte deshalb den bis dahin bestehenden Namen »Phenylchlorür« in Chlorbenzol um. Spätere Versuche von Fittig⁴⁾ bestätigten dies. Auch Kekulé geht in seiner berühmten Arbeit über die aromatischen Verbindungen⁵⁾ auf diese Tatsachen ein, die ihm vom Standpunkte seiner neuen Benzoltheorie aus geradezu selbstverständlich erschienen. Er fügte noch Versuche über das Jodbenzol hinzu, das er ebenfalls weder durch Lauge noch durch schmelzendes Ätzkali hydrolysieren konnte.

Alle späteren Untersucher bestätigten diese Angaben; nur in einer längeren Arbeit über Diphenylamin von Dusart und Bardy⁶⁾ findet

¹⁾ Nach dem Verfahren von Landsberger, B. 31, 458 [1898].

²⁾ A. 104, 225 [1857].

³⁾ A. 121, 358 [1862].

⁴⁾ A. 133, 49 [1865].

⁵⁾ A. 137, 162 [1866].

⁶⁾ C. r. 74, 1051 [1872].