

löslichen Dimethoxysäure aus. Deshalb wurde mit Magnesia-Mischung in der Hitze das Gemisch der Magnesiumsalze gefällt, mit wenig Wasser angeteigt und mit Salzsäure angesäuert. Hierbei fiel eine geringe Menge einer schwer löslichen Arsinsäure aus, die, aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, den Schmp. 222° zeigte. Nach nochmaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt der in schönen Nadelchen erhaltenen Substanz auf 231°. Eine Mischprobe mit bei 242—243° schmelzender Dimethoxyphenyl-arsinsäure schmolz bei 234°. Die Substanz stellt also höchstwahrscheinlich eine etwas verunreinigte Dimethoxyphenyl-arsinsäure dar.

67. H. Lecher: Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels.

[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 19. März 1915.)

Die aromatischen Disulfide sind die formellen Analoga der Hexaaryl-äthane:

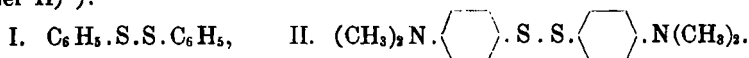


Die interessante Eigentümlichkeit dieser Äthane ist bekanntlich ihr Dissoziationsvermögen in freie Radikale. Die Dissoziation hat ihre Ursache in einer merkwürdigen Valenzverteilung: die vierte Valenz der Äthan-Kohlenstoffe wird durch die Nachbarschaft der Arylgruppen außerordentlich geschwächt.

Zweck der folgenden Untersuchung ist die Feststellung, ob die Arylgruppen in aromatischen Disulfiden einen ähnlichen Einfluß auf die zweite Valenz des Schwefels ausüben.

Nachdem Wieland¹⁾ Dissoziation bei einem Tetraaryl-hydrazin nachgewiesen, Pummerer²⁾ eine solche bei aromatischen Peroxyden wahrscheinlich gemacht hat, erschien es nicht uninteressant, das Verhalten eines so valenzkräftigen Elementes, wie es der Schwefel ist, in der angedeuteten Richtung zu prüfen.

Untersucht wurden vorläufig das Phenyldisulfid (Formel I) und das 1.1'-Bis-dimethylamino-diphenyl-4.4'-disulfid (Formel II)³⁾:



¹⁾ Wieland und Lecher, B. 45, 2600 [1912]. — Wieland und Müller, A. 401, 233 [1913].

²⁾ Pummerer und Cherbuliez, B. 47, 2957 [1914].

³⁾ Merz und Weith, B. 19, 1571 [1886]. Dieses Disulfid soll in der folgenden Arbeit kurz *p*-Dimethylanilino-disulfid genannt werden.

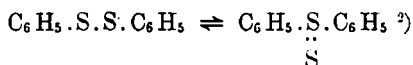
Die Farbe.

Das farblose Phenyldisulfid löst sich in allen indifferenten Lösungsmitteln mit schwach gelber Farbe. Diese Färbung ist bisher scheinbar übersehen worden, da sie erst bei konzentrierten Lösungen auffallend wird¹⁾.

Die Schmelze des Phenyldisulfids (Schmp. 60—62°) ist ebenfalls gelb. Sie läßt sich unschwer auf Zimmertemperatur unterkühlen und ist auch dann gelb. Aus der gelben Schmelze krystallisiert wieder farbloses Disulfid aus.

Die schwach gelben Lösungen des Phenyldisulfids in indifferenten Solvenzien färben sich beim Erhitzen stärker gelb. Beim Erkalten geht die Farbe wieder völlig auf den ursprünglichen Ton zurück. Der Versuch kann mit derselben Lösung oft wiederholt werden. Auch die Schmelze des Disulfids ist bei höherer Temperatur stärker gefärbt.

Diese Erscheinungen machen den Eindruck eines Gleichgewichts zwischen einer farblosen und gelben Modifikation. Man denkt an eine Tautomerie im Sinne der Gleichung:



oder an eine Dissoziation:



Die letztere Möglichkeit läßt sich nun experimentell prüfen, indem untersucht wird, ob das Beersche Gesetz³⁾ für die Lösungen des Phenyldisulfids gilt. J. Piccard⁴⁾ hat bekanntlich durch eine glückliche Kombination des Beerschen Gesetzes mit dem Massenwirkungsgesetz experimentell und theoretisch gezeigt, daß Dissoziationsgleichgewichte gefärbter Stoffe in farblosen Lösungsmitteln an der Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes erkannt werden können.

J. und A. Piccard⁵⁾ haben auch ein Colorimeter speziell zu derartigen Untersuchungen konstruiert, das mir zur Verfügung stand⁶⁾. Leider läßt sich dieser schöne Apparat nur bei Zimmertemperatur verwenden. Für Untersuchungen bei höheren Temperaturen war ich auf primitivere Vorrichtungen angewiesen.

¹⁾ Dagegen erwähnt K. A. Hofmann, B. 27, 2813 [1894], gelegentlich der Beschreibung des 1.1'-Diamino-diphenyl-4.4'-disulfids, daß sich dieses farblose Disulfid in Alkohol gelb löst; vielleicht handelt es sich dabei um eine verwandte Erscheinung.

²⁾ Über diese Formel vergl. z. B. Deuss, R. 28, 137 [1909].

³⁾ Pogg. Ann. 86, 78 [1852]. ⁴⁾ A. 381, 347 [1911].

⁵⁾ J. F. Piccard, Habilitationsschrift, München 1914, S. 68.

⁶⁾ Wofür ich Hrn. J. Piccard meinen verbindlichsten Dank sage.

Ich habe nun festgestellt, daß für die Lösungen des Phenyl-disulfids das Beersche Gesetz gilt. Untersucht wurde eine benzolische Lösung bei Zimmertemperatur und eine Xylollösung nahe dem Siedepunkte.

Aus der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes folgt, daß die Annahme eines Dissoziationsgleichgewichtes nicht zulässig ist. Dieses Versuchsergebnis entsprach meinen Erwartungen; denn Phenyl-disulfid ist ein sehr beständiger Körper, der sich im Vakuum¹⁾ und teilweise sogar bei gewöhnlichem Drucke²⁾ unzersetzt destillieren läßt.

Das *p*-Dimethylanilino-disulfid (Formel II) ist schon in festem Zustande gelb. Auch seine gelben Lösungen oder Schmelzen werden beim Erhitzen kräftiger gelb, beim Erkalten hell wie zuvor. Das Beersche Gesetz gilt für die Lösungen dieses Disulfids. Auch hier wurde eine Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur und eine Xylollösung nahe dem Siedepunkte geprüft.

Dieses *p*-Dimethylanilino-disulfid zeigt nun jene Farbänderung auch beim Erhitzen der festen Substanz: das gelbe Pulver ist bei etwa 100° sehr deutlich dunkler und verblaßt beim Wiedererkalten bis zum ursprünglichen Ton. Bei — 50° ist die Substanz heller als bei Zimmertemperatur.

Diese Farbänderung der festen Substanz spricht wohl gegen die Annahme eines Gleichgewichtes.

Da es sich bei beiden Disulfiden sicher um die analoge Erscheinung handelt, dürften sich also die geschilderten Farbwechsel ohne Veränderung der Atomfolge und Molekulargröße vollziehen. Dagegen nehme ich an, daß parallel mit dem allmählichen Stärkerwerden der Farbe beim Erwärmen eine allmähliche Verschiebung der Valenzverteilung stattfindet. Diese Hypothese ist wohl nicht zu gewagt, da es ja bekannt ist, daß einerseits die Farben von der Valenzverteilung, andererseits die Valenzkräfte von der Temperatur enorm beeinflußt werden³⁾.

Sind die aromatischen Disulfide in puncto Valenzverteilung wirklich den Hexaaryl-äthanen analog, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß jene Modifikation der Valenzverteilung beim Erhitzen in einer zunehmenden Schwächung der zweiten Schwefelvalenz, in einer Auflockerung der Schwefel-Schwefel-Bindung bestehen wird. Jene

¹⁾ Sdp.₃₅ 190—192°. Krafft und Vorster, B. 26, 2815 [1893].

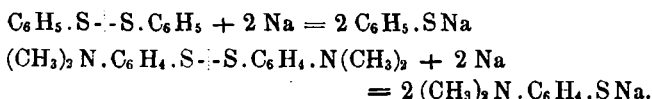
²⁾ Sdp. 310°. Graebe, A. 174, 189 [1874].

³⁾ Eine ähnliche Annahme machte kürzlich H. Wieland, um eine Farbverstärkung zu erklären, welche Diphenylketen beim Erhitzen zeigt. Nach Wieland soll es sich hierbei um einen Übergang von $(C_6H_5)_2C:C:O$ in $(C_6H_5)_2C:C:O$ handeln. A. 401, 243 [1913].

Disulfide müßten daher in der Wärme leicht an dieser Stelle des Moleküls gespalten werden. Dies ist in der Tat der Fall.

Die Spaltungen.

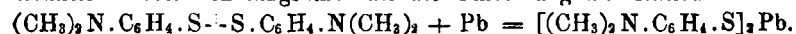
Wird eine Xylollösung des Phenyldisulfids oder des *p*-Dimethylanilino-disulfids mit metallischem Natrium¹⁾ gekocht, so tritt glatte Umwandlung ins Natriummercaptid ein:



Von präparativer Bedeutung ist diese Reaktion natürlich nur in den Fällen, in welchen das Disulfid leichter zugänglich ist als das entsprechende Thiophenol. Dies ist z. B. der Fall beim *p*-Dimethylanilino-disulfid, das leicht aus Dimethylanilin und Chlorschwefel in Gasolin erhalten wird²⁾.

Diese Umsetzung der genannten Disulfide mit Alkalimetall in indifferenten Lösungsmitteln verläuft erst bei ca. 125° glatt. Phenyldisulfid reagierte weder bei zehntägigem Schütteln seiner Lösung mit flüssiger Kalium-Natrium-Legierung³⁾ in nennenswertem Betrage, noch beim Kochen einer Ligroinlösung (Sdp. ca. 80°) mit Natriumpulver.

Auch gewisse Schwermetalle reagieren mit den Disulfiden. So entsteht aus *p*-Dimethylanilino-disulfid und flüssigem Bleiamalgam in kochendem Xylol das Bleimercaptid, doch vollzieht sich diese Reaktion wesentlich langsamer als die Umsetzung mit Natrium:



Mit Quecksilber dagegen reagiert das gleiche Disulfid in kochendem Xylol nicht.

Mit Sauerstoff reagiert weder Phenyldisulfid noch *p*-Dimethylanilino-disulfid in siedendem Xylol.

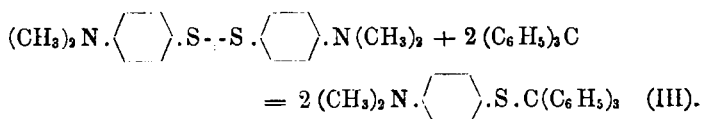
Am interessantesten ist die leichte Umsetzung mit Triphenylmethyl. Eine Lösung von Hexaphenyläthan und *p*-Dimethylanilino-

¹⁾ Über Natrium-Additionen an ungesättigte Körper vergl. W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael und A. Thal, B. 47, 473 [1914]; W. Schlenk und E. Marcus, B. 47, 1664 [1914].

²⁾ Merz und Weith, loc. cit.

³⁾ Diese Legierung gerät beim Schütteln in äußerst feine Verteilung und würde sich vielleicht in ähnlichen Fällen mit Erfolg anwenden lassen, wenn nämlich Alkalimetall bei gewöhnlicher Temperatur zu einem unlöslichen Reaktionsprodukt umgesetzt werden soll. Wie ich nachträglich erfuhr, ist diese Anwendung der Legierung nicht neu, sondern im Münchener Laboratorium schon vor längerer Zeit versucht, aber anscheinend nicht publiziert worden.

lino-disulfid in Xylol verliert schon nach nicht ganz viertelstündigem Sieden die rote Farbe der heißen Triphenylmethyl-Lösungen. Auch bei dieser Reaktion wird die Schwefel-Schwefel-Bindung des Disulfids gesprengt, und es entsteht das 1-Dimethylamino-phenyl-4-triphenylmethyl-sulfid (Formel III):



Diese Umsetzung erfolgt auch noch langsam in siedendem Toluol. Das Reaktionsprodukt wird in guter Ausbeute erhalten.

Leider ist die Untersuchung über die Einwirkung von Triphenylmethyl auf Phenyldisulfid noch nicht abgeschlossen, doch habe ich nach einem Vorversuche Grund zur Annahme, daß sie in gleicher Weise verläuft. Hierüber wird später berichtet werden.

Die Aryl-triphenylmethyl-thioäther.

Das Phenyl-triphenylmethyl-sulfid (Formel IV) ist von E. v. Meyer und P. Fischer¹⁾ durch Erhitzen von Thiophenol mit Triphenyl-chlor-methan in benzolischer Lösung erhalten worden:



Da nun Hexaphenyl-äthan durch Chlorwasserstoff leicht zu *p*-Benzhydryl-tetraphenyl-methan umgelagert wird und auch andere Triphenylmethyl-Derivate, z. B. das Triphenylmethyl-anilin²⁾, analoge Umlagerungen erleiden, lag eine ähnliche Veränderung des Thioäthers bei der Meyerschen Synthese im Bereich der Möglichkeit.

Aus diesem Grunde habe ich das Phenyl-triphenylmethyl-sulfid aus Thiophenol-natrium und Triphenyl-chlor-methan bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt:



Das Produkt war jedoch mit dem Meyerschen Sulfid identisch.

Der Konstitutionsbeweis für das oben erwähnte 1-[Dimethylamino-phenyl]-4-triphenylmethyl-sulfid (Formel III) ließ sich durch die Spaltung mit konzentrierter Schwefelsäure erbringen.

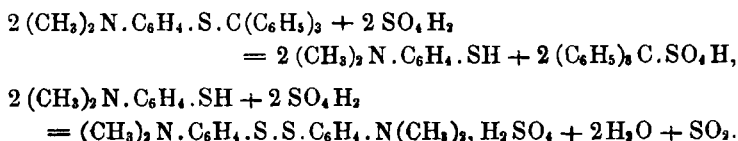
Die Aryl-triphenylmethyl-sulfide verhalten sich gegen Schwefelsäure wie Triphenylmethyl-Salze des betreffenden Thiophenols: die Schwefelsäure verdrängt die Thiophenole und bildet Triphenyl-car-

¹⁾ J. pr. [2] 82, 525 [1910].

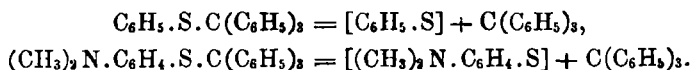
²⁾ Ullmann und Münzhuber, B. 36, 404 [1903].

binolsulfat. Die Thiophenole werden dann sekundär durch die Schwefelsäure oxydiert.

So liefert das 1-Dimethylamino-phenyl-4-triphenylmethyl-sulfid mit konzentrierter Schwefelsäure die Sulfate von Triphenylcarbinol und *p*-Dimethylanilino-disulfid:



Die Aryl-triphenylmethyl-sulfide zersetzen sich in der Hitze in interessanter Weise; sowohl das Phenyl-triphenylmethyl-sulfid als auch das 1-Dimethylamino-phenyl-4-triphenylmethyl-sulfid dissoziiert bei etwa 200° unter Bildung von Triphenylmethyl:



Werden die farblosen Lösungen dieser Thioäther in Naphthalin oder Benzoesäureäthylester zum Sieden erhitzt, so färben sie sich stark gelb. Diese gelben Lösungen zeigen das Absorptionsspektrum des Triphenylmethyls und lassen sich durch Schütteln an der Luft entfärben. Bei neuerlichem Anwärmen dissoziiert eine neue Menge des Thioäthers, die Lösungen färben sich wieder gelb und zeigen wieder das Triphenylmethyl-Spektrum, welches beim Schütteln verschwunden war.

Der Schüttelversuch kann beim Phenyl-Derivat oft, beim Dimethylanilino-Derivat einige Male wiederholt werden. Das letztere scheint stärker zu dissoziieren.

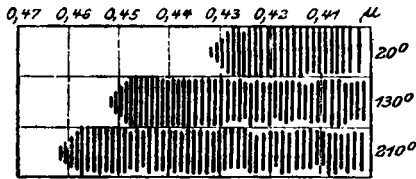
Durch diese Versuche ist die Bildung von Triphenylmethyl und damit eine Dissoziation im Sinne obiger Gleichungen bewiesen. Als Gegenstück zum Triphenylmethyl muß also zunächst ein Radikal ArS auftreten, womit aber über das weitere Schicksal dieses Radikals (Polymerisation oder Selbstzersetzung) noch nichts gesagt ist. Diese Frage hängt mit der thermischen Zersetzung der Aryldisulfide zusammen, die demnächst einer neuen Untersuchung unterzogen werden soll.

Auch Reaktionen diverser ungesättigter, anorganischer und organischer Verbindungen mit den aromatischen Disulfiden stehen auf dem Programm meiner Arbeit.

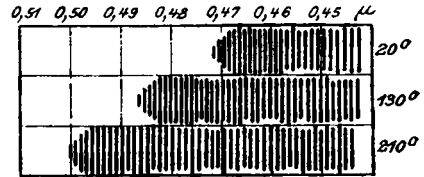
Experimenteller Teil.

Farbe der Disulfid-Lösungen.

Die Lösungen der untersuchten Disulfide zeigen kein charakteristisches Absorptionsspektrum. Sie absorbieren das kurzwellige Ende des Spektrums. Beim Erhitzen rückt die Grenze dieser Absorption gegen die längeren Wellen hin vor.



Phenyldisulfid
10-proz. Lösung in Benzoesäure-äthylester
Schichtdicke 2 cm.



p-Dimethylanilino-disulfid
2-proz. Lösung in Benzoesäure-äthylester
Schichtdicke 2 cm.

Mit Lösungen dieser Konzentrationen in Benzoesäureester lassen sich die im theoretischen Teil geschilderten Farberscheinungen am besten zeigen.

Versuche über die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes.

1. Im Piccardschen Apparat (l. c.) bei Zimmertemperatur. In jede der beiden Röhren kommt die gleiche Menge einer Lösung; dann wird durch Niveaushöhenverschiebung auf Farbhelligkeit eingestellt. In dem einen Rohr wird verdünnt und durch Niveaushöhenverschiebung auf Farbhelligkeit mit dem Vergleichsrohr eingestellt.

Phenyldisulfid, 18-proz. Lösung in Benzol; zunächst in			
jedes Rohr	25 ccm	Niveauhöhe im Versuchsrohr .	2.5
Lösung im Versuchsrohr	$\left\{ \begin{array}{l} 50 \text{ »} \\ 100 \text{ »} \\ 200 \text{ »} \end{array} \right.$	Niveauhöhe im Versuchsrohr	$\left\{ \begin{array}{l} 4.9 \\ 9.8 \\ 19.5 \end{array} \right.$
verdünnt auf			

Die starke Konzentration mußte gewählt werden, da sonst die Farbe zu schwach ist.

p-Dimethylanilino-disulfid, 2-proz. Lösung in Benzol; zunächst in			
jedes Rohr	25 ccm	Niveauhöhe im Versuchsrohr .	2.0
Lösung im Versuchsrohr	$\left\{ \begin{array}{l} 50 \text{ »} \\ 100 \text{ »} \end{array} \right.$	Niveauhöhe im Versuchsrohr	$\left\{ \begin{array}{l} 4.0 \\ 8.2 \end{array} \right.$
verdünnt auf			

2. Beim Siedepunkt des Xylols. Zwei gleiche, kalibrische Reagensgläser mit flachem Boden (26 cm lang, 2.2 cm breit) werden mit gleichen Mengen derselben Lösung gefüllt. Die Lösung des einen Rohres wird verdünnt. Nun erhitzt man beide Gläser über freier Flamme, bis die Lösungen

sieden, also die gleiche Temperatur haben, entfernt sie dann von der Flamme und vergleicht die Farbe in der axialen Durchsicht gegen ein Blatt weißes Papier.

Auf diese Weise wurde eine 2-proz. mit einer 0.4-proz. und eine 10-proz. mit einer 2-proz. Lösung von Phenyldisulfid in Xylol verglichen, ohne daß ein Unterschied in der Farbe beobachtet wurde.

Das gleiche negative Resultat hatte ein Vergleich einer 1-proz. mit einer 0.2-proz. und einer 2-proz. mit einer 0.4-proz. Lösung von *p*-Dimethyl-anilino-disulfid in Xylol.

Phenyldisulfid und Alkalimetall.

1. Bei Zimmertemperatur. 3.3 g Natriumpulver wurden mit einer Lösung von 2.0 g Phenylsulfid in 100 ccm trockenem Äther in einer völlig gefüllten Stöpselflasche 2 Tage auf der Maschine geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Natriums wurde aus der ätherischen Lösung alles Disulfid unverändert wiedergewonnen.

Bei einem zweiten Versuch fand eine Kalium-Natriumlegierung Verwendung. In einem Schlenkschen Kölbchen¹⁾ wurde diese Legierung unter Stickstoff in der Weise bereitet, daß 0.35 g Natrium und 1.6 g Kalium unter alkoholhaltigem Ligroin behandelt und mit einem Glasstab aneinandergedrückt wurden²⁾; sobald die Vereinigung zu einer silberglänzenden Metallkugel vollzogen war, wurde der Alkohol durch Waschen mit Ligroin im Stickstoffstrom entfernt. Dann wurden 2.0 g Phenylsulfid in Ligroin eingebracht. Das zugeschmolzene Kölbchen wurde 10 Tage auf der Maschine geschüttelt.

Die Lösung wurde sodann vom Metall abdekantiert und dieses mit Ligroin nachgewaschen. Aus der Ligroinlösung wurden 1.7 g unverändertes Disulfid durch Eindampfen im Vakuum zurückerhalten. Der metallische Rückstand wurde mit Ligroin-Alkohol zersetzt, dann die Mischung mit Lauge extrahiert. Dieser alkalische Extrakt entwickelte beim Ansäuern mit Salzsäure etwas Schwefelwasserstoff und trübte sich. Die Trübung wurde mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung erhielt ich eine sehr geringe Menge eines gelben Öls, das stark nach Thiophenol roch.

Bei dem Versuche war also eine geringe Menge Schwefelkalium und wohl auch Thiophenolkalium entstanden, die Hauptmenge des Disulfids aber nicht angegriffen worden.

2. In kochendem Ligroin. 2.5 g Phenylsulfid wurden in Ligroin (Sdp. etwa 80°) gelöst. Diese Lösung wurde mit 2.7 g Natriumpulver im Stickstoffstrom eine Stunde gekocht. Das Metall blieb unverändert und aus der Lösung ließ sich durch Eindampfen im Vakuum fast alles Disulfid wieder erhalten.

3. In kochendem Xylol. 2.8 g Phenylsulfid wurden in 50 ccm Xylol gelöst. Die Lösung wurde mit der berechneten Menge Natrium (0.6 g) eineinhalb Stunden im Stickstoffstrom gekocht. Das Natrium überzog sich

¹⁾ B. 46, 2843 [1913].

²⁾ Vergl. M. Rosenfeld, B. 24, 1659 [1891].

schon beim Anheizen mit einer Schicht Thiophenol-natrium. Einige Male war es nötig, das Sieden zu unterbrechen und das Natrium mit einem Glasstab von dieser Haut zu befreien. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von dem gelblichen Niederschlag abdekantiert und letzterer mit Äther gewaschen.

Der Niederschlag wurde in verdünnter Natronlauge gelöst; dabei trat Wasserstoffentwicklung, von nicht verbrauchtem Natrium herrührend, ein. Die gelbe alkalische Lösung entwickelte beim Ansäuern mit Salzsäure etwas Schwefelwasserstoff und schied reichlich Thiophenol aus, das in Äther aufgenommen wurde. Diese ätherische Lösung des Thiophenols wurde mit einer ätherischen Bromlösung oxydiert und das Thiophenol so wieder als Phenyl-disulfid zur Wägung gebracht: 2.2 g.

Das Filtrat vom Thiophenol-natrium wurde im Vakuum eingedampft; es enthielt 0.5 g unverändertes Phenyl-disulfid.

Eine quantitative Umsetzung wurde offenbar durch die Haut von Thiophenol-natrium verhindert, mit der sich das Natrium leicht überzieht.

Zur Darstellung von Thiophenol-natrium aus Phenyl-disulfid empfiehlt sich daher das folgende Verfahren:

Natrium wird mit einem geringen Überschuß von Disulfid in Reaktion gebracht (z. B. 1.3 g Natrium, 7.0 statt 6.1 g Disulfid, 50 ccm Xylol). Es wird im Stickstoffstrom gekocht, das Sieden jedoch wiederholt unterbrochen, der Kolben noch heiß mit einem Kork verschlossen, in ein Tuch gebüllt und kräftig geschüttelt. Man erhält so in etwa 1½ Stunden Versuchsdauer Thiophenol-natrium, das fast völlig frei von Natrium ist. Es bildet ein schwach gelbliches amorphes Pulver und enthält, nach diesem Verfahren bereitet, stets geringe Mengen Schwefel-natrium.

1.1'-Bis-dimethylamino-diphenyl-4.4'-disulfid (Formel II) und Natrium.

Eine Lösung von 3.0 g Disulfid in 65 ccm Xylol wurde mit 2.3 g Natrium (d. i. das Fünffache der berechneten Menge) unter Stickstoff gekocht. Schon beim Anwärmen überzieht sich das Metall mit einer Schicht des Natriummercaptids. Nach zweistündigem Sieden wurde der Versuch unterbrochen. Nach dem Erkalten wurde die nur mehr schwach gelbe Flüssigkeit vom graubraunen Niederschlag abdekantiert und letzterer mit trockenem Äther gewaschen.

Der Niederschlag wurde mit Äther überschichtet und das in ihm enthaltene überschüssige Natrium durch langsames Zugeben von Schnee zersetzt. Die alkalische Mercaptanlösung wurde vom Äther getrennt und mit verdünnter Essigsäure neutralisiert; dabei entwickelte sich etwas Schwefelwasserstoff und das Mercaptan wurde ausgeschieden. Durch Ausäthern, Trocknen mit Kaliumcarbonat und Eindampfen des ätherischen Extraktes wurde ein gelbes Öl erhalten, das im wesentlichen aus *p*-Dimethylamino-thiophenol bestand.

Eine Probe dieses Öls gab mit Bleiacetat den charakteristischen roten Niederschlag des *p*-Dimethylamino-thiophenol-Bleis¹⁾.

Das Mercaptan wurde wieder als Disulfid zur Wägung gebracht; das erwähnte gelbe Öl wurde in konzentrierter Schwefelsäure unter Schwefeldioxydentwicklung gelöst, diese Lösung mit Eis verdünnt und mit Lauge alkalisch gemacht. Das so gefällte Disulfid wurde in Äther aufgenommen und aus der getrockneten ätherischen Lösung in einer Ausbeute von 2.3 g erhalten, welche gleichzeitig die Menge des gebildeten Mercaptans angibt.

Zur Darstellung von *p*-Dimethylamino-thiophenol-Natrium verfährt man analog wie bei der beschriebenen Darstellung des Thiophenol-natriums.

1.1'-Bis-dimethylamino-diphenyl-4.4'-disulfid (Formel II) und Bleiamalgam.

Eine Lösung von 3.0 g Disulfid in 75 ccm Xylol wurde mit einer Legierung von 40.3 g Quecksilber und 10 g Blei 5 Stunden gekocht. Die Legierung ist beim Siedepunkt des Xylols flüssig. Nach dem Erkalten wurde die Lösung abdekantiert und der Rückstand mit Äther ausgewaschen.

Dieser Rückstand bestand aus einem weichen Metallkuchen, rotem *p*-Dimethylamino-thiophenol-blei und Schwefelblei. Er wurde mit verdünnter Salzsäure vom Metallkuchen gespült; die salzsaure Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt und von einer geringen Menge Schwefelmetall abfiltriert, dann in der Hitze mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Aus der Lösung schied sich 0.5 g Bleisulfat ab; das dieser Bleimenge entsprechende Mercaptan fand sich im schwefelsauren Filtrat, teilweise zum Disulfid reoxydiert. Dieses Filtrat wurde mit Natriumacetatlösung neutralisiert, ausgeäthert und die getrocknete ätherische Lösung eingedampft. Der Rückstand ergab nach Oxydation mit Schwefelsäure 0.4 g Disulfid, welche Ausbeute gleichzeitig die Menge des als Bleisalz gebildeten Mercaptans angibt.

Die anfangs abdekantierte Lösung enthielt 2.5 g noch unverändertes Disulfid, das durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure und Fällen des Extraktes mit Lauge gewonnen wurde. Von dem angewandten Disulfid war also nur etwa $\frac{1}{6}$ zu *p*-Dimethylamino-thiophenol-blei umgesetzt worden.

Die Disulfide und Sauerstoff.

1.0 g Phenyldisulfid wurde in 50 ccm Xylol gelöst. Die Lösung wurde in einem Strome trocken Sauerstoffs eine Stunde lang gekocht. Beim Eindampfen im Vakuum hinterblieb fast reines Phenyldisulfid.

1.0 g *p*-Dimethylanilino-disulfid wurde ebenso in 50 ccm Xylol gelöst und die Lösung eine Stunde im Sauerstoffstrom gekocht. Aus der Xylol-lösung wurde das Disulfid mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Die salzsaure Flüssigkeit wurde mit Ammoniak gefällt; so erhielt ich 0.9 g unverändertes Disulfid zurück.

¹⁾ Merz und Weith, B. 19, 1575 [1886].

1.1'-Bis-dimethylamino-diphenyl-4.4'-disulfid (Formel II)
und Hexaphenyl-äthan.

1. In siedendem Toluol. 12.2 g Äthyläther-Verbindung des Hexaphenyl-äthans und 6.6 g Disulfid, d. s. äquivalente Mengen, wurden in 100 ccm Toluol gelöst. Diese Lösung wurde unter Kohlendioxyd 3 Stunden lang gekocht. Die rote Flüssigkeit wurde hierbei etwas heller, doch trat in der angegebenen Zeit noch nicht die charakteristische Aufhellung ein, die beim Kochen der Xylollösung (s.u.) das Ende der Reaktion anzeigt. Beim Erkalten krystallisierte eine geringe Menge des Thioäthers aus, die durch Ätherzusatz wieder gelöst wurde. Die orangefarbene Lösung enthielt noch etwas Triphenylmethyl, das durch Durchsaugen von Luft als Peroxyd gefällt wurde.

Durch ätherische Salzsäure wurden nun die Basen (Thioäther und unverändertes Disulfid) als Chlorhydrate ausgefällt. Der flockige Niederschlag wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Aus dem gelben Filtrat konnten krystallisierte Substanzen nicht isoliert werden. Die Fällung der Chlorhydrate wurde mit verdünnter wäßriger Salzsäure digeriert. Hierbei ging das Salz des Disulfids in Lösung, während das salzsaure Salz des Thioäthers ungelöst blieb.

Aus der wäßrigen salzsauren Lösung wurde das Disulfid mit Ammoniak gefällt. 2.6 g unverändertes Disulfid wurden so wiedergewonnen.

Das Chlorhydrat des Thioäthers wurde durch Schütteln mit Ammoniak und Äther zersetzt. Die gelbe ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand war zwar noch gelb, erstarrte aber bereits völlig krystallinisch. Ausbeute an rohem 1-Dimethylamino-phenyl-4-triphenylmethyl-sulfid (Formel III) 9.9 g, d. s. gegen 60% der Theorie.

2. In siedendem Xylol. Eine Lösung von 19.9 g Triphenylchlor-methan in 130 ccm Xylol wurde 22 Stunden in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre mit etwa 50 g Quecksilber¹⁾ geschüttelt. Die so erhaltene Triphenylmethyl-Lösung wurde unter Kohlensäure in einen Kolben filtriert, der mit 10.6 g Disulfid beschickt war.

Diese Lösung von Triphenylmethyl und Disulfid wurde im Kohlensäurestrom gekocht. In der Hitze war sie anfangs intensiv rot, aber schon nach 10 Minuten Kochdauer orange geworden. Diese Farbe, die von unverbrauchtem Disulfid und Zersetzungsprodukten des

Neues Verfahren von Gomberg. Vergl. Schmidlin, Das Triphenylmethyl, Stuttgart 1914, S. 49 und 53.

Triphenylmethyls herrührt, blieb bestehen. Daher wurde der Versuch nach einer Siededauer von im ganzen 20 Minuten unterbrochen.

Beim Erkalten der Lösung im Eiskeller krystallisierten direkt 6.3 g Thioäther aus. Die Mutterlauge wurde in der gleichen Weise wie beim Toluolversuch aufgearbeitet und ergab weitere 9.3 g dieser Substanz und 4.6 g unverändertes Disulfid.

Das 1-Dimethylamino-phenyl-4-triphenylmethyl-sulfid war also in einer Ausbeute von annähernd 60 % der Theorie erhalten worden.

Synthese des Phenyl-triphenylmethyl-sulfids (Formel IV).

5.3 g Thiophenol-natrium (aus Disulfid + Natrium) wurden mit 11.2 g Triphenyl-chlor-methan in 100 ccm trockenem Äther 18 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde vom gebildeten Chlornatrium abfiltriert und eingedampft. Es hinterblieben 13.7 g krystallisierter Thioäther, d. i. fast die berechnete Menge. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Ligroin.

Da der Körper von E. v. Meyer und P. Fischer¹⁾ nur kurz beschrieben wird, wegen seiner Dissoziation aber nunmehr einiges Interesse besitzt, sollen nähere Daten folgen.

Farblose Krystalle, die bei 105—106° farblos schmelzen. Außerordentlich leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform oder heißem Ligroin, sehr leicht löslich in Xylol, Äther, Aceton oder heißem Eisessig, ziemlich leicht löslich in Gasolin, kaltem Ligroin oder heißem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol.

Siedender Eisessig zersetzt nicht wie beim Dimethylaminoderivat; auch in siedendem Xylol tritt keine Gelbfärbung ein.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe, die bei Wasserzusatz verschwindet. Es tritt hier jedenfalls die analoge Spaltung wie beim Dimethylaminoderivat ein.

Dissoziation in hochsiedenden Solvenzien. Die farblose Lösung in Benzoesäure-äthylester oder geschmolzenem Naphthalin färbt sich beim Kochen stark gelb. Diese gelbe Lösung zeigt den Absorptionsstreifen des Triphenylmethyls (0.518—0.525 μ). Beim Schütteln mit Luft tritt fast völlige Entfärbung ein, gleichzeitig verschwindet das Absorptionsspektrum des Triphenylmethyls. Bei neuerlichem Anwärmen erscheint es wieder, die Lösung nimmt wieder die charakteristische Triphenylmethyl-Farbe an. Der Versuch kann mit derselben Lösung öfters wiederholt werden, doch ist dann die Aufhellung beim Schütteln weniger deutlich. Die Wiederholung gelingt aber hier viel öfter als beim Dimethylaminoderivat.

¹⁾ l. c., auch P. Fischer, Inauguraldissert., Dresden 1905, S. 40.

1-Dimethylamino-phenyl-4-triphenylmethyl-sulfid
(Formel III).

Zur Reinigung wurde aus einem Gemisch gleicher Teile Benzol und Alkohol, zum Schluß aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Farblose, schön krystallisierte Blättchen. Bei raschem Erhitzen sintert die Substanz bei 145° unter Gelbfärbung und schmilzt bei 146—148° zu einer gelben Flüssigkeit.

0.1711 g Sbst.: 0.5141 g CO₂, 0.1007 g H₂O. — 0.2474 g Sbst.: 0.1463 g SO₄Ba.

C₂₇H₂₅N S. Ber. C 81.94, H 6.40, S 8.12.

Gef. » 81.95, » 6.58, » 8.12.

Der Körper ist in festem Zustande völlig beständig.

Die Substanz löst sich außerordentlich leicht in Benzol oder Chloroform, sehr leicht in Xylol oder Aceton, leicht in Toluol, Äther oder heißem Ligroin, dagegen schwer in kaltem Ligroin, in Gasolin, Alkohol oder Eisessig.

In verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure unlöslich.

Ätherische Salzsäure fällt aus den Lösungen in organischen Solvenzien ein farbloses krystallisiertes Chlorhydrat, das in verdünnter Salzsäure unlöslich ist (Trennung vom Disulfid, das sich leicht in verdünnter Salzsäure löst).

In siedendem Eisessig zersetzt sich die Substanz unter Gelbfärbung.

In siedendem Toluol tritt noch keine Färbung auf. In siedendem Xylol tritt eine schwache Gelbfärbung ein, die beim Erkalten nicht wieder verschwindet: diese gelbe Lösung zeigt nicht das Triphenylmethyl-Spektrum.

Dissoziation in siedendem Naphthalin. Ein Reagensglas wird zu etwa einem Drittel mit geschmolzenem Naphthalin gefüllt. Dann wird eine Messerspitze des Thioäthers eingetragen und rasch zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei dunkelgelb und zeigt vor dem Spektroskop den charakteristischen Absorptionsstreifen des Triphenylmethyls bei 0.518—0.525 μ . Beim Schütteln wird die Lösung hellgelb und gleichzeitig verschwindet das Absorptionsspektrum des Triphenylmethyls. Bei neuerlichem Erhitzen wird die Farbe wieder dunkler und der Absorptionsstreifen erscheint nochmals. Einmal kann der Versuch immer gut wiederholt werden, später bilden sich stark gefärbte Zersetzungsprodukte.

Spaltung durch Schwefelsäure. 1.5 g des reinen 1-Dimethylamino-phenyl-4-triphenylmethyl sulfids wurden nach und nach in 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Die Substanz löste sich unter Schwefeldioxydentwicklung mit roter Farbe. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Lösung auf Eis gegossen, wobei Entfärbung und Fällung des Triphenylcarbinols eintrat. Die milchige Flüssigkeit wurde ausgeäthert.

Die ätherische Lösung wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es wurden so 0.9 g Triphenylcarbinol (Schmelzpunkt der Mischprobe 160.5—162°) erhalten; berechnet 0.98 g.

Die schwefelsaure Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann ausgeäthert. Die ätherische Flüssigkeit wurde nach Waschen mit Wasser und Trocknen eingedampft; sie ergab 0.5 g *p*-Dimethylanilino-disulfid (Schmelzpunkt der Mischprobe 115—118°); berechnet 0.57 g.