

geführt. Nach 2 $\frac{1}{2}$ -stündigem Verkochen mit Chlorammonium entwickelten 0.3674 g Substanz nur wenig Schaum; mithin ist die Nitritspaltung unterblieben.

Es sei mir gestattet, Sr. Exzellenz Emil Fischer für das mir bei der Arbeit bewiesene Wohlwollen meinen ehrerbietigen Dank auszusprechen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Berlin.

### 55. D. Vorländer und Ernst Mittag: Über Triphenylmethyl-Schwefelverbindungen.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 29. November 1918.)

Bei der Fortsetzung unserer Arbeiten über das Triphenylmethyl-thiocarbinol,  $(C_6H_5)_3C.SH$ , sind wir zum Triphenylmethylsulfid,  $[(C_6H_5)_3C.]_2S$ , gelangt und haben das Thiocarbinol in gelbes Triphenylmethylschwefelchlorid,  $(C_6H_5)_3C.SCl$ , farbloses Triphenylmethylsulfamid,  $(C_6H_5)_3C.S.NH_2$ , und in das grüne Thionitrit,  $(C_6H_5)_3C.S.NO$ , übergeführt. Die Versuche zur Abspaltung von freiem Thiohydroxylamin usw. wurden durch den Krieg unterbrochen.

Bistriphenylmethylmonosulfid<sup>1)</sup>,  $[(C_6H_5)_3C.]_2S$ .

Bei der Darstellung des Thio-carbinols (Schmp. 107°) nach der früher gegebenen Vorschrift<sup>2)</sup> wurde gelegentlich bei Anwendung einer nicht ausreichenden Menge Schwefelwasserstoff ein bei 175—180° schmelzender Körper, das bisher unbekannte Monosulfid erhalten. Doch ließ sich die Reaktion zwischen Schwefelnatrium und Triphenylchlor-methan in alkoholischer Lösung nicht so leiten, daß das Sulfid in guter Ausbeute entstand. Wir bekamen es stets nur in geringer Menge.

Am sichersten verlief die Reaktion zwischen festem, fein gepulvertem Triphenylchlor-methan (22.5 g) und einer Lösung von reinem, kristallisiertem  $Na_2S + 9H_2O$  (9.5 g) in 50 ccm absolutem Alkohol. Die Mischung wird 5 Minuten in siedendem Wasser erhitzt und dann gekühlt, wobei sich zwei Schichten bilden: am Boden ein braunes Öl und darüber eine trübe, alkoholische Lösung. Nach dem Eingießen in kaltes Wasser erhält man beim Stehen eine teils feste, teils ölige Substanz, von der beim Waschen mit Wasser und Petroläther ein gelblich-weißes Pulver zurückbleibt. Durch Auskochen

<sup>1)</sup> Bearbeitet mit Harald Smith.

<sup>2)</sup> Vorländer und Mittag, B. 46, 3453 [1913].

mit Alkohol unter Rückfluß — das Sulfid ist schwer löslich in Weingeist — und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Chloroform unter Zusatz von Alkohol und Tierkohle gewinnt man das Triphenylmethylsulfid in weißen oder wenig gelblich gefärbten Krystallen (3.5–4 g); Schmp. bei raschem Erhitzen gegen 182° unter Zersetzung.

$C_{38}H_{30}S$ . Ber. C 88.0, H 5.8, S 6.2.

Gef. » 87.2, » 5.7, » 6.8, 6.3.

Mol.-Gew. durch Gefrierpunkts-Bestimmung der Benzol-Lösung.

Ber. 518. Gef. 455, 447, 460.

Etwas glatter verläuft die Umsetzung von Triphenyl-thiocarbinol-Natrium,  $(C_6H_5)_3C.SNa$ , mit Triphenyl-chlor-methan; wir erhielten bei 10 Versuchen  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{8}$  vom Gewicht des angewandten Thio-carbinols an Sulfid. Nur wenig besser waren die Ausbeuten bei Anwendung von Kaliumalkoholat anstatt des Natriums. Versuche mit trockenem Pyridin, Triphenyl-chlor-methan und Schwefelwasserstoff bei Zimmertemperatur führten nicht zum Sulfid; beim Eintragen der Lösung in eiskalte, verdünnte Salzsäure schied sich Triphenylcarbinol in Mischung mit etwas Thiocarbinol aus. Auch aus einer heißen Mischung von Triphenyl-thiocarbinol, -chlor-methan und Pyridin ging Triphenyl-carbinol hervor.

Die Lösung von 2.4 g gepulvertem Thiocarbinol in einer Lösung von 0.2 g Natrium in 4 ccm absolutem Alkohol wurde mit 2.4 g gepulvertem Triphenyl-chlor-methan geschüttelt und 3 Minuten in siedendem Wasser erhitzt. Das Öl erstarrte unter der alkoholischen Lösung beim Abkühlen fast vollständig. Nach der Aufarbeitung, wie oben beschrieben, mit Wasser, Petroläther und Alkohol bleibt das Sulfid als weißes Pulver zurück; umkrystallisiert aus Chloroform-Alkohol; Schmp. etwa 181°; identisch mit dem aus Schwefelnatrium dargestellten Sulfid.

$C_{38}H_{30}S$ . Ber. C 88.0, S 6.2.

Gef. » 88.4, » 6.1.

Zur C-H-Bestimmung wurde die schwer verbrennliche Substanz mit  $PbCrO_4 + \frac{1}{10}K_2Cr_2O_7$  gemischt und im Sauerstoff verbrannt. Bei der Schwefelbestimmung nach Apitzsch<sup>1)</sup> mußte anfangs ein Gemisch von Luft und wenig Sauerstoff übergeleitet werden, weil im reinen Sauerstoff stets Verpuffungen eintraten.

Sehr leicht läßt sich der Schwefel als  $Ag_2S$  quantitativ abscheiden durch 2-stündiges Kochen der alkoholischen Lösung des Sulfids mit alkoholischer Silbernitratlösung im Überschuß. Im Filtrat von  $Ag_2S$  bleibt Triphenyl-carbinol(nitrat).

0.3275 g Sulfid gaben 0.1547 g  $Ag_2S$  bei 100° getr., ber. 0.1567 g  $Ag_2S$ .

Das Triphenylmethylsulfid ist leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer lös-

<sup>1)</sup> Apitzsch, Z. Ang. 26, 503 [1913].

lich in Alkohol, Äther, Aceton und Petroläther. Aus Chloroform-Alkohol krystallisiert es in kleinen, weißen, prismatischen Krystallen, die oft sternförmig zusammentreten. Vom Triphenyl-thiocarbinol unterscheidet es sich durch den höheren Schmelzpunkt, durch geringere Löslichkeit in kochendem Weingeist, durch Unlöslichkeit in Natronlauge und durch das Verhalten gegen alkoholische Quecksilbercyanid-Lösung, welche mit der Sulfidlösung in der Kälte keine Fällung, in der Wärme allmählich schwarzes HgS gibt, während mit der kalten Thiocarbinollösung ein Quecksilbersalz in weißen Nadeln gefällt wird.

Beim langsamen Erhitzen im offenen Röhrchen beginnt das Sulfid, schon weit unterhalb seines Schmelzpunktes sich zu zersetzen; bei 150° färbt es sich gelb, bei 165—170° ist es dunkelgelb (Geruch nach Phenol) und schmilzt allmählich von oben nach unten zu einem orange gefärbten Öl, das in der Kälte hart wird und gründlich fluoresciert. Beim Erhitzen über der Flamme zersetzt es sich; die Dämpfe verdichten sich beim Abkühlen zu blaugrüner Flüssigkeit; schwarzer, verkohlter Rückstand.

Mit kalter, konzentrierter Schwefelsäure geht das Sulfid unter Aufschäumen durch entweichenden Schwefelwasserstoff mit oranger Farbe (Triphenyl-carbinol) in Lösung. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die kochende Benzollösung des Sulfids entsteht anfangs eine Mischung von Triphenyl-chlor-methan und Triphenyl-thiocarbinol, das bei längerer Dauer der Reaktion unter Abspaltung von H<sub>2</sub>S in Triphenyl-chlor-methan übergeht. Bei der Oxydation mit Chromsäure-anhydrid in warmer Eisessig-Lösung entsteht Triphenyl-carbinol (schwefelfrei). Durch Reduktion mit Natrium in amyalkoholischer Lösung erhielten wir Triphenyl-methan und Schwefelnatrium.

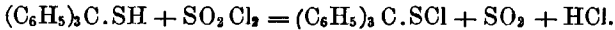
Beim 4-stündigen Kochen mit überschüssiger, konzentrierter alkoholischer Kalilauge blieb das Sulfid unverändert (keine Bildung von Schwefelalkali). Durch Einleiten von Chlor in die kalte Lösung des Sulfids in Tetrachlorkohlenstoff entstand Triphenyl-chlor-methan neben Chlorchwefel.

Jodmethyl ließ sich bei 100—120° nicht an das Sulfid anlagern.

Triphenylmethyl-schwefelchlorid, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C.SCl.

Läßt man auf 2 Mol. Thio-carbinol in alkoholisch-alkalischer Lösung 1 Mol Sulfurylchlorid einwirken, so erhält man das früher beschriebene Triphenylmethyl-disulfid. Wirken aber gleiche Mole Sulfurylchlorid und Thiocarbinol in ätherischer Lösung bei Abwesenheit

von Alkalien auf einander ein, so fällt das in Äther wenig lösliche Triphenylmethyl-schwefelchlorid in hellgelben Krystallen aus:



In dem Schwefelchlorid ist die Gruppe  $-SCl$  am Kohlenstoff in ähnlicher Weise locker gebunden wie der Schwefel im Thio carbinol oder Sulfid; die Beweglichkeit des Chlors scheint geringer zu sein als in den von Zincke und seinen Schülern dargestellten, rein aromatischen Schwefelchloriden. Bei der Umsetzung mit Silbernitrat in kalter, wasserfreier, alkoholisch-ätherischer Lösung oder mit Silberperchlorat in Benzol-Nitrobenzol-Lösung entsteht als Niederschlag ein gegen Wasser sehr empfindliches, gelbes Silbersalz, welches wahrscheinlich das Silbersalz des Chlorschwefelwasserstoffs  $AgSCl$  enthält in Verbindung mit Silbernitrat, bzw. Perchlorat; es färbt sich bald braun und schließlich schwarz; das Verhältnis von S : Cl wurde wie 1.02 : 1, von Ag : S wie 3.06 : 1, von Ag : Cl wie 3.4 : 1 ermittelt (am Silbersalz aus Silbernitrat). Der Triphenylmethylrest wird bei der Umsetzung vollständig abgespalten; mit Silberperchlorat krystallisiert beim Abdunsten des Filtrats Triphenylmethyl-perchlorat aus.

Zu einer durch Eis gekühlten Lösung von 20 g Thiocarbinol in 225 ccm wasserfreiem Äther (oder Äther mit Benzol gemischt, so daß das Thio-carbinol beim Kühlen nicht auskrystallisiert) gibt man langsam unter Schütteln 12 g Sulfurylchlorid. Die Lösung färbt sich dabei gelb. Nach ungefähr 2 Minuten tritt die Abscheidung von  $(C_6H_5)_3C.SCl$  in Form hellgelber, kleiner Nadeln ein. Man erhält so nach dem Waschen mit wenig Äther und Trocknen im Vakuum 13 g fast reines Schwefelchlorid. Den Rest erhält man aus der mit Sodalösung und Wasser gewaschenen ätherischen Lösung durch Abdunsten. Nach dem Trocknen wird das Schwefelchlorid in wenig Chloroform gelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt; schöne, gelbe Prismen; Schmp.  $137^\circ$  nach vorübergehendem Sintern; Gesamtausbeute 22.5 g.

$C_{19}H_{15}SCl$ . Ber. C 73.4, H 4.9, S 10.3, Cl 11.4.

Gef. » 73.0, 73.3, » 5.1, 4.9, » 10.3, » 11.4.

Das Triphenylmethyl-schwefelchlorid ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, mäßig schwer in Alkohol, schwer löslich in Petroläther. Mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt sich schon in der Kälte  $HCl$ , beim Erwärmen entweicht auch  $H_2S$ . Gegen Wasser ist es sehr beständig. Aus Alkohol und aus Eisessig kann man es unverändert umkrystallisieren. Wäßrige Natronlauge wirkt beim Erhitzen zersetzend; die Substanz löst sich dabei nicht auf, aber in der Natronlauge ist mit Silbernitrat Chlor nachweisbar. Stärker zersetzend wirkt alkoholisches Kali oder Natron in der Wärme; man kann einen bei  $185^\circ$  schmelzenden, farblosen Körper abscheiden, der weder

Chlor noch Schwefel enthält (Triphenylmethyl-peroxyd?). Beim Einleiten von Chlor in die Aufschlämmung des Schwefelchlorids in Eisessig verwandelt es sich in Triphenyl-chlor-methan. Mit konzentrierter Salpetersäure in Eisessig entsteht Triphenylcarbinol.

Triphenylmethyl-methoxysulfid,  $(C_6H_5)_3C.S.OCH_3$   
entsteht bei kurzem Aufkochen einer Mischung von 3 g  $(C_6H_5)_3C.SCl$ , aufgeschlämmt in 50 ccm Methylalkohol, mit einer Lösung von 0.3 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol.

Beim Abkühlen der farblosen Lösung krystallisiert das Methoxysulfid in weißen Nadeln aus; den Rest kann man aus der alkoholischen Lösung mit Wasser ausfällen und ausäthern; Nadeln aus Chloroform-Methylalkohol; Schmp.  $124^\circ$  nach vorbergehendem Sintern; unlöslich in Alkalien.

$C_{20}H_{18}SO$ . Ber. C 78.4, H 5.9, S 10.5.

Gef. » 77.8, » 5.8, » 10.2, 10.0.

Alkoholische Silbernitrat-Lösung gibt mit alkoholischer Lösung des Oxyulfids allmählich eine Trübung, dann einen schwarzbraunen Niederschlag; unlöslich in Ammoniak.

Triphenylmethyl-phenoxy-sulfid,  $(C_6H_5)_3.C.S.O C_6H_5$ .

Die Einwirkung von Phenol auf Triphenylmethyl-schwefelchlorid in Benzol- oder durch Zusammenschmelzen in Pyridin-Lösung führt nicht zum Ziele. Zur Darstellung des Triphenylmethyl-oxyphenylsulfids wurden 1 g Phenol (1 Mol) und 0.25 g Natrium (1 Mol) in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer konzentrierten Lösung von 3 g Triphenylmethyl-schwefelchlorid in Benzol vermischt. Diese Mischung blieb 24 Stunden stehen, wobei sich Chlornatrium ausscheidet, wurde dann in Wasser gegossen und mit Benzol oder Äther ausgeschüttelt. Beim Abdunsten bleibt ein Öl zurück, das nach einigen Stunden mit wenig Alkohol verrieben wird und nun erstarrt.

Das Produkt läßt sich durch Umkrystallisieren nur schwer reinigen, da es stets zuerst als Öl auftritt. Es ist leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Petroläther. Um es in krystallisierter Form zu bekommen, wurde es in Äther gelöst und mit Petroläther versetzt oder besser in ganz wenig Benzol gelöst und mit einigen Tropfen Alkohol versetzt, so daß noch keine Trübung auftritt. Das Sulfid erscheint dann in großen, farblosen, prismatischen Krystallen und schmilzt bei  $91.5^\circ$ ; unlöslich in Natronlauge; gibt keine Acetylverbindung.

$C_{25}H_{20}SO$ . Ber. C 81.5, H 5.5, S 8.7.

Gef. » 81.2, » 5.4, » 8.9, 9.1.

Einwirkung von Triphenylmethyl-schwefelchlorid auf  
Triphenyl-thiocarbinol

bei Gegenwart von Pyridin führt zu dem früher beschriebenen Bis-triphenylmethyl-disulfid<sup>1)</sup>,  $[(C_6H_5)_3C.]_2S_2$ , welches demnach die Gruppe C.S.S.C enthält und nicht  $\begin{matrix} C \\ \diagup \\ C \end{matrix} > S:S$ . Schwefel in Schwefelkohlenstoff ließ sich an das Monosulfid nicht anlagern.

0.3 g Schwefelchlorid und 0.3 g Thiocarbinol wurden in je 1.5 ccm trockenem Pyridin gelöst und die Lösungen mit einander vermischt. Im Laufe von 24 Stunden war eine krystallinische Masse ausgeschieden. Beim Eintragen in gekühlte verdünnte Schwefelsäure scheidet sich das Disulfid ab, welches durch Waschen mit Wasser, Alkohol und einer Mischung von Petroläther und wenig Benzol von harzigen Beimengungen befreit und aus warmem Benzol und Petroläther umkrystallisiert wird. Farblose Krystalle, identisch mit durch Oxydation von Thiocarbinol dargestelltem Disulfid. Beide Präparate schmelzen unter Zersetzung bei 157°, nachdem bei 140° eine Gelbfärbung aufgetreten ist. Die Schmelze ist trübe und wird erst bei etwa 163° zu einer klaren braunen Flüssigkeit. Der Mischschmelzpunkt zweier frisch dargestellter Produkte gab keine Erniedrigung.

Trichlormethyl-schwefelchlorid, Benzol und  
Aluminiumchlorid.

Bei der Reaktion entsteht an Stelle von Triphenylmethyl-Abkömmlingen Thiobenzophenon. Dieses entsteht auch bei der Einwirkung von Triphenylmethylschwefelchlorid auf Benzol und  $AlCl_3$ , doch wird die Hauptmenge in anderer Richtung zersetzt unter Bildung von  $H_2S$  und Triphenylcarbinol.

Zur Anwendung kamen 25 g Perchlor-methylmercaptan<sup>2)</sup>, 100 g Benzol und 50 g wasserfreies  $AlCl_3$  unter Kohlendioxyd-Gas. Die Temperatur wurde während des Zusatzes des  $AlCl_3$  zur Benzollösung unter 40° gehalten, dann wenige Minuten auf 60° gesteigert. Nach 12-stündigem Stehen auf Eis gegossen; Geruch nach Thio-phenol; dunkelblaues Öl scheidet sich ab, das sich an der Luft bald grün und braun färbt, unter  $CO_2$  aber die blaue Farbe bewahrt. Das gewaschene und getrocknete Öl wurde im Vakuum destilliert; tiefblaues Öl, erstarrt beim Stehen größtenteils krystallinisch (9 g).

$(C_6H_5)_2CS$ . Ber. S. 16.2. Gef. S 15.7, 15.8.

<sup>1)</sup> B. 46, 3459 [1913].

<sup>2)</sup> Rathge, A. 167, 195 [1873]; Klason, B. 20, 2377 [1887]; 28, Ref. 942 [1895].

Es gibt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Benzophenon, beim Erhitzen mit Kupferpulver<sup>1)</sup> Tetraphenyl-äthylen (Schmp. 221°). Letzteres ließ sich auch aus den höher siedenden Teilen des rohen blauen Öls bei der Vakuumdestillation abscheiden.

Triphenylmethyl-sulfamid, ([Thio-hydroxylamin]-  
triphenylmethyläther),  $(C_6H_5)_3C.S.NH_2$ ,

entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf die kalte, ätherische oder benzolische Lösung des Triphenylmethyl-schwefelchlorids anscheinend als einziges Reaktionsprodukt neben Chlorammonium. Es ist farblos und hat kaum aminische Eigenschaften; nur beim Schütteln der konzentrierten Benzollösung mit konzentrierter wäßriger Überchlorsäure-Lösung wurde ein Addukt beobachtet. Es läßt sich an der Aminogruppe acetylieren und mit Benzaldehyd (schwieriger mit Aceton) kondensieren. Bei der Spaltung mit kalter absolut-alkoholischer Silbernitratlösung scheidet sich nach anfänglicher weißlicher Trübung in 2 Stunden ein hellbrauner Niederschlag aus. ( $AgSNH_2?$ ), der gegen Wasser wenig empfindlich ist, von Ammoniak aber sofort geschwärzt wird.

Man sättigt 50 ccm trockenen, durch Eis gekühlten wasserfreien Äther mit getrocknetem Ammoniakgas und gibt dazu langsam die ätherische Lösung von 5 g Triphenylmethyl-schwefelchlorid, ohne den  $NH_3$ -Strom zu unterbrechen. Die klare, gelbe Lösung trübt sich vom ausgeschiedenen Salmiak und wird gegen Ende der Reaktion farblos. Beim Abdunsten der mit Wasser gewaschenen Ätherlösung bleibt das Sulfamid krystallinisch zurück. Zum Umkrystallisieren löst man das Sulfamid in der Kälte in Benzol und fügt Petroläther zu, oder man löst in Chloroform und versetzt mit Alkohol; weiße, stäbchenförmige Krystalle; Schmp.-126°. Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien; löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure ohne Gasentwicklung mit dunkelgelber Farbe auf ( $H_2S$  und Triphenylcarbinol); beim Stehen oder Erwärmen der Lösung Trübung durch Schwefel.

Es ist wesentlich, die Umsetzung mit Ammoniak ohne Erwärmung durchzuführen, da sonst ein unreines, gelborange gefärbtes Produkt entsteht. Eigentümlicherweise verläuft die Einwirkung von Ammoniak auf das Schwefelchlorid in der Hitze nur langsam.

$C_{19}H_{17}SN$ . Ber. C 78.3, H 5.9, S 11.0, N 4.8.  
Gef. » 78.2, 78.1, » 6.0, 6.0, » 10.9, 10.8, » 4.8, 5.1.

<sup>1)</sup> Gattermann und Schulze, B. 29, 2945 [1896].

**Triphenylmethyl-acetylsulfamid**,  $(C_6H_5)_3C.S.NH.CO.CH_3$ ,  
entsteht beim Zutropfen von überschüssigem Acetylchlorid zur eiskalten Lösung des Sulfamids in der 5-fachen Menge Pyridin. Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die dunkelrot gefärbte Flüssigkeit in mit Eis gekühlte verdünnte Schwefelsäure gegossen. Das ausgefällte Acetylderivat wird mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen und aus Chloroform-Alkohol umkristallisiert; farblose Nadeln; Schmp. 187°; durch Spaltung mit absoluter alkoholischer Silbernitratlösung entsteht ein flockiges, weißes Silbersalz, das durch Wasser langsam gelborange gefärbt wird.

**Triphenylmethyl-benzalsulfamid**,  $(C_6H_5)_3C.S.N:CH.C_6H_5$ ,  
wurde durch 2-tägiges Stehen einer Mischung von 3 g Sulfamid und 1.1 g Benzaldehyd in 5 ccm Benzol mit 10 ccm Natriumalkoholatlösung, enthaltend 7 g Na in 120 g absolutem Alkohol, dargestellt. Die in Wasser gegossene Mischung wird mit Äther ausgeschüttelt; kleine, gelbe Nadeln aus Amylacetat oder aus Chloroform-Alkohol; Schmp. 128°; beim Abdunsten der Äther- oder Benzol-Lösung erscheint es als Öl, das beim Verreiben mit Alkohol sofort erstarrt; gibt durch Spaltung mit absoluter alkoholischer Silbernitratlösung ein weißes Silbersalz, das langsam, auch mit Wasser oder Ammoniak, gelb und braun wird.

$C_{26}H_{21}SN$ . Ber. C 82.3, H 5.6, S 8.4, N 3.8.  
Gef. » 82.1, » 5.6, » 8.3, 8.2, 8.8, » 3.8, 3.9.

**Triphenylmethyl-monomethylsulfamid**,  $(C_6H_5)_3C.S.NH.CH_3$ ,  
aus 14 ccm 7-proz. Monomethylaminlösung in Alkohol und 1 g Triphenylmethyl-schwefelchlorid in Äther bei Zimmertemperatur; bei Entfärbung der Mischung ist die Reaktion beendet; Aufarbeitung wie oben beim Sulfamid; farblose Blättchen aus Chloroform-Alkohol; Schmp. 119—120°; entwickelt beim Übergießen mit kalter konzentrierter Schwefelsäure oder Überchlorsäurelösung Schwefelwasserstoff. Mit alkoholischer Silbernitratlösung allmählich gelbe bis braune Fällung.

$C_{20}H_{19}SN$ . Ber. C 78.6, H 6.3, S 10.5, N 4.6.  
Gef. » 78.1, » 6.4, » 9.8, 10.4, » 4.7, 4.6.

**Triphenylmethyl-acetyl-methyl-sulfamid**,  
 $(C_6H_5)_3C.S.N(CO.CH_3).CH_3$ ,

aus Acetylchlorid, Methylsulfamid in Pyridin-Lösung. Prismatische Nadeln aus Aceton; Schmp. 133°.

$C_{22}H_{21}SNO$ . Ber. C 76.0, H 6.1, S 9.2, N 4.0.  
Gef. » 76.1, » 6.3, » 9.2, 9.0, » 4.0, 4.0.



Mit alkoholischem Silbernitrat gespalten: weißes, gegen Wasser beständiges Silbersalz, das sich schwer zusammenballt, in Wasser kolloid löslich ist und mit Ammoniakwasser eine braune Lösung gibt.

Triphenylmethyl-nitroso-methyl-sulfamid,  
 $(C_6H_5)_3C.S.N(NO).CH_3$ ,

entsteht beim Einleiten von Stickstofftrioxyd (aus  $As_2O_3 + HNO_3$ ) in die mit Salz-Eis gekühlte Äther-Lösung des Sulfomethylamids bis zum Auftreten einer schwach grünlichen Färbung; die Ätherlösung wird mit Sodalösung gewaschen und abgedunstet; farblose Krystalle aus Äther oder Methylalkohol; Schmp.  $102-103^\circ$  unter lebhafter Gasentwicklung; die Gase, die sich beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure oder Überchlorsäure entwickeln, bräunen nicht Bleipapier; verpufft beim Erhitzen über freiem Feuer; gibt keine Reaktion mit Phenol-Schwefelsäure.

$C_{20}H_{18}SN_2O$ . Ber. C 71.8, H 5.4, S 9.6, N 8.4.  
 Gef. » 71.6, » 5.6, » 9.1, 9.6, » 8.5, 8.5.

Beim Umkrystallisieren aus kochendem Methylalkohol zersetzt sich die Nitrosoverbindung zuweilen unter Gasentwicklung und Bildung von Triphenylcarbinol-methyläther; Schmp.  $83^\circ$ . Mit alkoholischem Silbernitrat: weißes Silbersalz, das durch 1 Tropfen Wasser sofort unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung zersetzt wird.

Triphenylmethyl-dimethyl-sulfamid,  $(C_6H_5)_3C.S.N(CH_3)_2$ ,  
 aus Dimethylaminlösung und Schwefelchlorid wie das Monomethylsulfamid; farblose Blättchen aus Chloroform-Alkohol; Schmp.  $105-108^\circ$ .

$C_{21}H_{21}SN$ . Ber. C 78.9, H 6.6, S 10.0, N 4.4.  
 Gef. » 78.8, » 6.7, » 9.8, 10.0, » 4.3.

Mit alkoholischem Silbernitrat entsteht allmählich eine braune Lösung.

Triphenylmethyl-phenylsulfamid,  $(C_6H_5)_3C.S.NH.C_6H_5$ .

Man verreibt 3 g Triphenylmethyl-schwefelchlorid mit 2.8 g Anilin, wobei die Mischung sich erwärmt und nach  $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen fast erstarrt. Der Masse entzieht man durch Auslaugen mit kaltem Benzol das Phenylsulfamid und bringt das beim Abdunsten der Benzol-Lösung hinterbleibende bräunliche Öl durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol und durch Reiben zum Krystallisieren. Weiße Tafeln aus kaltem Chloroform-Alkohol; Schmp. gegen  $103^\circ$ ; färbt sich leicht bräunlich; löslich in Benzol, Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Petroläther; unlöslich in verdünnten Säuren; mit alkoholischer Silbernitratlösung allmählich schwarzbrauner Niederschlag.

$C_{25}H_{21}SN$ . Ber. C 81.7, H 5.8, S 8.7, N 3.8.  
Gef. » 81.6, » 6.0, » 8.4, 8.5, » 3.7, 3.8.

Triphenylmethyl-*o*-tolylsulfamid,  $(C_6H_5)_3C.S.NH.C_7H_7$ , dargestellt aus 3 g Schwefelchlorid und 3 g *o*-Toluidin wie das Phenylsulfamid; wird nach dem Auslaugen mit Benzol krystallinisch; krystallisiert nach dem Waschen mit Petroläther oder Alkohol aus Toluol in nahezu farblosen Blättchen; Schmp. gegen  $141^\circ$ ; gleicht dem Phenylsulfamid.

$C_{26}H_{22}SN$ . Ber. S 8.4, N 3.7.  
Gef. » 8.2, 8.2, 8.5, » 4.2, 3.8, 3.8.

Triphenylmethyl-thionitrit,  $(C_6H_5)_3C.S.NO$ .

Die Verbindung entsteht bei der Einwirkung von  $N_2O_4$  oder  $N_2O_3$  auf das Thiocarbinol und bildet dunkelgrüne Krystalle. Sie kann als der erste Vertreter der bisher unbekanntesten Ester der thio-salpetrigen Säure  $HS.NO$  aufgefaßt werden. Ihre konzentrierten Lösungen in Benzol oder Chloroform sehen im durchfallenden Lichte dunkelrot, im auffallenden Lichte grün aus. Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktsbestimmung der Benzollösungen führen zur monomolekularen Formel.

Man setzt zu einer Lösung von 10 g Triphenylthiocarbinol in 15 ccm Benzol eine Lösung von 3 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser und dann allmählich 14 ccm verd. Schwefelsäure (spez. Gew. 1.10) unter Kühlung mit Wasser ( $10-15^\circ$ ) und unter kräftigem Umschütteln. Die Benzollösung färbt sich bald grün und gibt einen Krystallbrei von Thionitrit (9.3 g nach dem Waschen mit Wasser und nach dem Trocknen im Vakuum). Aus dem Benzol-Filtrat erhält man nach der Trennung von der wäßrigen Lösung noch 1.5 g Thionitrit durch Ausfällung mit 10 ccm Alkohol. Die neue Verbindung gewinnt man auch durch Zutropfen von flüssigem Stickstofftetroxyd oder Trioxyd zur gesättigten, mit Eis gekühlten Lösung von Thiocarbinol in Benzol, so daß auf 2 Mol  $(C_6H_5)_3C.SH$  1 Mol  $N_2O_4$  bzw.  $N_2O_3$  kommt. Man filtriert das auskrystallisierte Thionitrit sofort ab, da es sich bisweilen zersetzt, und krystallisiert es aus Benzol-Petroläther oder aus Chloroform-Alkohol, am besten aus Anisol um. Grüne Nadeln; Schmp.  $104^\circ$  unter Zersetzung und Gasentwicklung.

$C_{19}H_{15}SNO$ . Ber. C 74.7, H 5.0, S 10.5, N 4.6.  
Gef. » 74.9, 74.9, » 5.1, 5.1, » 10.3, 10.4. » 4.4, 4.6.

Mol.-Gew. in Benzol gef. 295 und 315, ber. 305.

Eine Zersetzung erleidet das Thionitrit beim Aufbewahren der Benzollösung; nach einigen Tagen entfärbt sich die grün-rote Lösung

unter Abscheidung eines braunen Öls, welches Schwefel und Stickstoff enthält und in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat ein weißes, in Ammoniak mit gelber Farbe lösliches Silbersalz gibt. Das Thionitrit selbst gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen schwarzbraunen Niederschlag. Aus der zersetzten Benzollösung kann man Triphenylcarbinol abscheiden.

Mit einem Überschuß von  $N_2O_4$  zersetzt sich das Thionitrit in Benzollösung unter Erwärmung und Entwicklung von Stickoxyden. Mit Phenol-Schwefelsäure wurde keine Farbreaktion beobachtet. Beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure oder Überchlorsäurelösung entwickelt sich ein Gas, das nicht NO zu sein scheint. Von Wasser wird das Thionitrit nicht leicht zersetzt; man kann es mit Wasser, Sodalösung oder verdünnter Natronlauge aufkochen, ohne daß die grüne Farbe vergeht oder eine Lösung eintritt; sobald das Thionitrit aber unter der Lauge schmilzt, wird Gasentwicklung bemerkbar und die Farbe verschwindet allmählich.

Triphenylmethyl-[thiodiazobenzol],  $(C_6H_5)_3C.S.N_2.C_6H_5$ .

Da das Thio-carbinol mit salpetriger Säure reagiert, so war anzunehmen, daß es auch mit Aryldiazoniumsalzen sich würde verbinden lassen. Man erhält mit den Lösungen der verschiedenen diazotierten aromatischen primären Amine gelbe bis orange gefärbte Thio-triphenyl-Verbindungen, welche in Alkalilauge unlöslich sind. Demnach ist die SH-Gruppe bei der Kupplung beteiligt und nicht eines der Phenyle vom Triphenylmethylrest.

Die Verbindung entsteht beim Zutropfen der wäßrigen Phenyl-diazoniumchloridlösung zur gesättigten Lösung von Thiocarbinol in kaltem Alkohol; sie scheidet sich nach Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion der Mischung als gelber Niederschlag aus; gelbe Blättchen aus Benzol-Petroläther; Schmp.  $108^\circ$  unter Gasentwicklung. Löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Beim Übergießen mit kalter konzentrierter Salzsäure entsteht allmählich eine Phenyl-diazoniumchlorid-Lösung (Kupplung mit alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung). Alkoholische Silbernitratlösung gibt schwarzbraune Fällung.

$C_{25}H_{20}SN_2$ . Ber. C 78.9, H 5.3, S 8.4, N 7.4.  
Gef. » 78.8, » 5.5, » 8.3, 8.2, » 7.6, 7.6.