

Krystallisation Pentacetyl-glucose erhalten, so daß die Gesamtausbeute nahezu 7 g betrug. In den Mutterlaugen waren in großer Menge bromhaltige Zucker enthalten. Über ihre Natur kann Genaueres erst später berichtet werden.

Zum Vergleich wurde Acetyl-cellulose mit Bromwasserstofflösung in Eisessig behandelt. Dabei wurden erhebliche Mengen Aceto-bromcellobiose erhalten.

Umwandlung von Triacetyl- γ -methyl-rhamnosid
in Aceto-bromrhamnose.

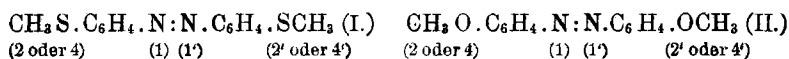
Werden 3 g Rhamnosid-acetat mit der 15-fachen Menge der mehrfach genannten Bromwasserstoff-Acetylbromid-Lösung übergossen, so erfolgt sogleich unter Selbsterwärmung klare Lösung. Wird sie nach 24 Stdn. in der üblichen Weise aufgearbeitet, so lassen sich unschwer 2.5 g krystallisierte Aceto-bromrhamnose gewinnen. Nach 2-maliger Krystallisation aus Essigäther-Petroläther ist sie ganz rein, aber wegen der beträchtlichen Löslichkeit der Verbindung ist dann ihre Menge erheblich geringer. Schmp. 71—72°.

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-21.09^\circ \times 4.8412}{1 \times 1.580 \times 0.8437} = -168.6^\circ \text{ (in Acetylen-tetrachlorid).}$$

**184. K. Brand und Otto Stallmann: Über Thio-phenole,
IV.: Über Thiophenol-äther des Triphenyl-methans und die
auxochrome Wirkung der Alkylmercaptogruppen.
(Vorläufige Mitteilung.)**

(Eingegangen am 12. April 1921.)

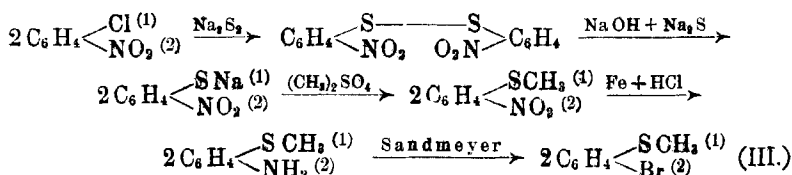
Die Salze der Azo-thiophenol-äther, beispielsweise des *o,o'*- und des *p,p'*-Dimethyldimercapto-azobenzols (I.) zeigen in Lösung tief blaue Farbe, während die Salze der entsprechenden Azo-phenol-äther (II.) unter den gleichen Bedingungen nur rot gefärbt sind¹⁾.



Der farbvertiefende Charakter der Methylmercaptogruppe ist also viel stärker ausgebildet als der der Methoxygruppe, Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel wirkt auch hier bathochrom.

¹⁾ K. Brand, B. 42, 3463 [1909]; K. Brand und A. Wirsing, B. 45, 1757 [1912]; B. 46, 820 [1913]; s. a. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, D. R.-P. 228868.

Um den auxochromen bezw. bathochromen Einfluß der Alkylmercaptogruppen auf die halochromen Verbindungen des Triphenyl-carbinols kennen zu lernen, wurde das Studium der Thiophenoläther des Triphenyl-methans, die unseres Wissens bisher überhaupt noch nicht beschrieben worden sind, aufgenommen¹⁾. Der Grund dafür, daß Alkylmercapto-triphenylmethan-Verbindungen bisher noch nicht untersucht wurden, liegt wohl an dem Fehlen einer bequemen Methode zur Darstellung von Thiophenoläthern überhaupt. Vor längerer Zeit hat der eine von uns²⁾ ein einfaches Verfahren zur Gewinnung von *o*- und *p*-Nitro-thiophenoläthern aus den über die *o*- und *p*-Chlor-nitro-benzole leicht zugänglichen *o*,*o'*- und *p*,*p'*-Dinitro-diphenyldisulfiden angegeben, wodurch auch die *o*- und *p*-Amino-thiophenol-äther und damit die für die Grignardsche Reaktion nötigen Halogen-thiophenol-äther leichter zugänglich geworden sind. So erhielten wir das *o*-Bromphenyl-methyl-sulfid (III.) — das in zwischen von Th. Zincke und G. Siebert³⁾ in der gleichen Reaktionsfolge dargestellte *o*-Jodphenyl-methyl-sulfid reagiert ebenfalls glatt mit Magnesium, war uns aber zu kostspielig — entsprechend dem folgenden Schema aus dem *o*-Aminophenyl-methyl-sulfid über *o*-Chlor-nitro-benzol, *o*,*o'*-Dinitro-diphenyldisulfid, *o*-Nitro-thiophenol-natrium, *o*-Nitro- und *o*-Aminophenyl-methyl-sulfid:



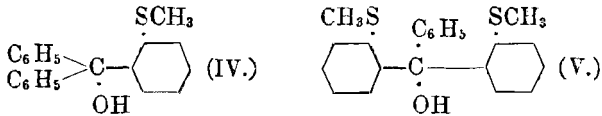
Die Überführung des *o*-Aminophenyl-methyl-sulfids in *o*-Bromphenyl-methyl-sulfid⁴⁾ gelingt nach Sandmeyer mit einer Ausbeute von 55—65%, wenn man das sich beim Versetzen der Diazoniumsalzlösung mit Kalium- und Cuprobromid abscheidende Harz nach reichlichem Zusatz von konz. Salzsäure mit Wasserdampf destilliert. Es hat beinahe den Anschein, als ob das *o*-Bromphenyl-methyl-sulfid zunächst in diesem »Harze« als Doppelverbindung, vielleicht mit Cupro-

1) Die Untersuchung über Thiophenol-äther des Triphenyl-methans wurde von mir schon vor dem Kriege begonnen, sie mußte aber bei Beginn der Mobilmachung einstweilen eingestellt werden. Brand.

2) s. Fußnote 1 auf S. 1578 3) B. 48, 1242 [1915].

4) Nebenher entsteht in geringer Menge Thianthren = Diphenylendisulfid, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$.

bromid, vorliegt, die erst von konz. Salzsäure gespalten wird. Aus dem *o*-Bromphenyl-methyl-sulfid stellten wir über die Magnesiumverbindung in bekannter Weise mit Benzophenon das *o*-Methylmercapto-triphenylcarbinol (IV.) und mit Benzoesäureäthylester das *o,o'*-Dimethyldimercapto-triphenylcarbinol (V.) her:



Die entsprechenden *p*-Methylmercapto- und *p,p'*-Dimethyldimercaptoverbindungen wurden auch auf anderem Wege erhalten; über sie soll später berichtet werden¹⁾.

Die Lösungen des *o*-Methylmercapto- und *o,o'*-Dimethyldimercapto-triphenylcarbinols in Eisessig färben sich auf Zusatz von konz. Schwefelsäure gelbstichig grün, die des letzteren etwas satter als die des ersteren. *p*-Methylmercapto-triphenylcarbinol dagegen gibt mit Eisessig und konz. Schwefelsäure eine rotviolette und *p,p'*-Dimethyldimercapto-triphenylcarbinol eine grünstichig blaue Lösung, etwa von der Farbe einer Malachitgrün-Lösung. Ein Vergleich mit der Farbe der Eisessig Schwefelsäure-Lösungen der entsprechenden Methoxyverbindungen des Triphenylcarbinols — es färben sich *o*-Methoxy-triphenylcarbinol²⁾ mit Eisessig-Schwefelsäure kirschrot, *o,o'*-Dimethoxy-triphenylcarbinol³⁾ braunviolett, *p*-Methoxy-triphenylcarbinol⁴⁾ orange und *p,p'*-Dimethoxy-triphenylcarbinol⁵⁾ rotorange bis dunkelrot —, zeigt, daß die Methylmercapto-Gruppe auch auf die Farbe der halochromen Verbindungen des Triphenylcarbinols stärker vertiefend wirkt als die Methoxygruppe, was ja zu erwarten war. Entsprechend der Regel⁶⁾ ist auch hier die auxochrome Wirkung in der *ortho*-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom größer als in *para*-Stellung.

Nebenbei haben wir noch durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf *o*-Nitrophenyl-methyl-sulfid das methylschwefelsaure *o*-Nitrophenyl-dimethyl-sulfonium dargestellt. Diese Verbindung, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$, ist sowohl in festem Zustande als

¹⁾ Diese Verbindungen wurden auf meine Veranlassung von Hrn Dr. Vogt dargestellt.

²⁾ A. v. Baeyer, A. 354, 168 [1907].

³⁾ A. v. Baeyer, ebenda 181.

⁴⁾ Baeyer und Villiger, B. 35, 3024 [1902]; Bistrzycki und Herbst, B. 36, 2333 [1903].

⁵⁾ A. v. Baeyer und V. Villiger, B. 36, 2787 [1903].

⁶⁾ H. Kauffmann, B. 45, 781 [1912].

auch in wäßriger Lösung farblos, während *o*-Nitrophenyl-methyl-sulfid tief gelb gefärbt ist und auch gelbe Lösungen gibt. Die Methylmercapto-gruppe hat also durch Übergang des zwei- in vierwertigen Schwefel ihre auxochromen Eigenschaften verloren, wie ja auch die Amino-gruppe bei der Salzbildung aufhört, als Auxochrom zu wirken.

Versuche.

o-Nitrophenyl-methyl-sulfid

wurde nach den Angaben von Brand¹⁾ aus dem *o,o'*-Dinitrodiphenyl-disulfid in sehr guter Ausbeute erhalten. Auch bei diesen Versuchen wurde wiederum die gesamte Menge des Disulfids beim Behandeln mit Natriumhydroxyd und Natriumsulfid in Lösung gebracht. Nachträglich sei noch bemerkt, daß sich das *o*-Nitrophenyl-methyl-sulfid etwas in heißem Wasser löst, die Lösung sieht gelb aus und scheidet beim Erkalten kleine, feine gelbe Nadelchen (vom Schmp. 64—65°) ab.

o-Nitrophenyl-dimethylsulfonium-methylsulfat, NO₂.C₆H₄.S(CH₃)₂.O.SO₂.O.CH₃.

10 g *o*-Nitrophenyl-methyl-sulfid wurden auf dem Wasserbade mit einem Überschuß an Dimethylsulfat so lange (etwa 1—2 Tage) erwärmt, bis sich eine Probe ohne Abscheidung von Nitrophenyl-methyl-sulfid in kaltem Wasser klar löste. Nachdem der Überschuß an Dimethylsulfat durch mehrmaliges Abdampfen mit Methylalkohol entfernt worden war, wurde der Rückstand in 20 ccm Alkohol aufgenommen. Aus der filtrierten Lösung schieden sich derbe, farblose Krystalle von *o*-Nitrophenyl-dimethylsulfonium-methylsulfat ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bei 155—157° unt. Zers. schmolzen. In kaltem Wasser ist die Verbindung sehr leicht löslich, leicht löst sie sich auch in heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, die Lösungen sind farblos. Bei längerem Liegen an der Luft färbt sich die Sulfoniumverbindung gelb, warscheinlich unter Bildung von *o*-Nitrophenyl-methyl-sulfid.

C₉H₁₃O₆NS₂. Ber. S 21.6. Gef. S 22, 21.5.

o-Nitrophenyl-dimethylsulfoniumjodid, NO₂.C₆H₄.S(CH₃)₂J.

Zu einer Lösung von Nitrophenyl-dimethylsulfonium-methylsulfat in wenig Wasser wird etwas mehr als die berechnete Menge festes Jodkalium gegeben. Das *o*-Nitrophenyl-dimethylsulfonium-jodid scheidet sich in schönen gelben Nadeln ab, die abgesaugt und wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit schon nach 2-stündigem Trocknen analysiert wurden.

C₈H₁₀O₂NSJ. Ber. J 40.8. Gef. J 40.5, 41.

¹⁾ B. 42, 3463 [1909]; 45, 1757 [1912]; 46, 820 [1913].

In Wasser ist die Verbindung mäßig löslich, Erhöhung der Jod-ionen-Konzentration durch Zusatz von Jodkalium drückt die Löslichkeit noch weiter herab. Die Lösung ist farblos. Beim Stehen an der Luft oder im Exsiccator, selbst im zugeschmolzenen Rohr, zersetzt sich das Jodid sehr bald, es wird allmählich flüssig und dann wieder fest. Wahrscheinlich wird Jodmethyl abgespalten. Kurz nach der Herstellung schmilzt das Jodid zwischen 79–81° unt. Zers.

o-Aminophenyl-methyl-sulfid

wurde zuerst von A. W. Hofmann¹⁾ erhalten; aus dem *o*-Nitrophenyl-methyl-sulfid stellten es Zincke und Siebert²⁾ schon durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure her. Wir reduzierten das *o*-Nitrophenyl-methyl-sulfid mit Eisen und Salzsäure.

50 g sehr fein pulverisierte Nitroverbindung wurden in einem geräumigen, für die spätere Wasserdampf-Destillation bereits vorbereiteten Rundkolben in einer Lösung von 5–7 g Kupferchlorid in 200 ccm Wasser gut aufgeschlämmt und innerhalb 2–3 Stdn. unter ständigem Umschütteln (abwechselnd) mit etwa 250 ccm konz. Salzsäure und 80 g Eisenpulver versetzt. Dabei wurde Sorge getragen, daß die Reaktionsflüssigkeit sich nicht bis zur Schmelztemperatur des Nitrophenyl-methyl-sulfids erwärmte, gegebenenfalls wurde gekühlt. Deutlich ließ sich in der Reduktionsflüssigkeit der Geruch nach Mercaptan erkennen. Sobald das gesamte Nitrophenyl-methyl-sulfid in Lösung gegangen war, wurde mit Natronlauge oder Soda alkalisch gemacht und das als schmutzig grünes Öl abgeschiedene *o*-Aminophenyl-methyl-sulfid mit Wasserdampf (Überhitzen desselben ist nicht nötig) übergetrieben. Das dem Destillat mit Äther entzogene Amin wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Äthers im Vakuum destilliert. Es kochte bei gew. Druck bei 234°, bei 15 mm bei 133–134°, wie A. W. v. Hofmann bzw. Zincke und Siebert angeben, und zeigte auch die sonstigen, von den genannten Forschern mitgeteilten Eigenschaften³⁾. Seine Salze vergrünen beim Stehen an der Luft sehr schnell. Die Ausbeute betrug 83–85 %.

o-Bromphenyl-methyl-sulfid.

Die aus 8 g *o*-Aminophenyl-methyl-sulfid, 50 ccm Wasser und 20 g konz. Schwefelsäure erhaltene Lösung wurde mit 4.5 g Natriumnitrit, gelöst in 20 ccm Wasser, in der üblichen Weise diazotiert und die Diazolösung allmählich in eine auf 60–70° erwärmte Aufschläm-

¹⁾ B. 20, 1793 [1887].

²⁾ B. 48, 1242 [1915].

³⁾ $d_{19.7}^{19.7} = 1.1315$; $n_D^{19.7} = 1.62571$; $M_D = 43.51$ (Anm. bei d. Korrekt.).

mung von Cuprobromid (erhalten aus 25 g Kupfervitriol) in 15 g Kaliumbromid und wenig Wasser einfließen lassen. Unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung bildete sich eine schwarze, stark verharzt aussehende Masse. Nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung wurde die Reaktionsflüssigkeit mit etwa 100 ccm konz. Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das *o*-Bromphenyl-methyl-sulfid ging als fast farbloses, sich bald gelblich färbendes Öl über, dem gegen Schluß der Destillation gelbliche Krystalle in geringer Menge folgten, die getrennt aufgefangen wurden. Das Öl wurde zunächst mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt, nach dem Aufnehmen in Äther mit Calciumchlorid getrocknet und schließlich im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck rektifiziert. *o*-Bromphenyl-methyl-sulfid siedet (bei 768 mm) bei 256°.

C_7H_7SBr . Ber. Br 39.4, S 15.8.
Gef. » 39.5, 39.3, • 16, 16.

o-Bromphenyl-methyl-sulfid ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, sich allmählich gelb färbendes Öl von eigentümlichem, an *o*-Bromanisol erinnerndem Geruch.¹⁾

Die beim Ausschütteln des rohen *o*-Bromphenyl-methyl-sulfids mit Natronlauge erhaltene alkalische Lösung schied beim Ansäuern ein Öl ab, in dem wahrscheinlich das *o*-Oxyphenyl-methyl-sulfid vorliegt. Die dem *o*-Bromphenyl-methyl-sulfid bei der Wasserdampf-Destillation folgenden Nadeln wurden nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblos, lösten sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe und erwiesen sich als das bei 158° schmelzende Diphenylendisulfid, »Thianthren«²⁾ genannt.

$C_{12}H_8S_2$. Ber. S 29.7. Gef. S 29.6.

Der Hauptanteil des gebildeten Thianthrens konnte dem im Destillationskolben verbleibenden festen Rückstande durch Alkohol entzogen werden. Die Ausbeute an *o*-Bromphenyl-methyl-sulfid betrug 55—65%.

o-Methylmercapto-triphenylcarbinol (IV.)

1 g Magnesiumspäne wurden mit 8 g *o*-Bromphenyl-methyl-sulfid und 15—20 ccm absol. Äther übergossen. Sollte sich der Beginn der Reaktion auch nach Zusatz eines Körnchens Jod noch verzögern, so fügt man 1—2 Tropfen des zuerst von Zincke und Siebert³⁾ beschriebenen *o*-Jodphenyl-methyl-sulfids zu, worauf die Einwirkung des

¹⁾ $d_{16}^{16} = 1.5135$; $n_D^{16} = 1.6340$; $M_D = 47.96$ (Anm. bei d. Korrekt.).

²⁾ M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, Bd. II, 2078 [1911].

³⁾ B. 48, 1242 [1915].

o-Bromphenyl-methyl-sulfids auf das Magnesium sicher beginnt. Nach etwa 2 Stdn. — gegebenenfalls unterstützt man die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade — war das Magnesium bis auf einen kleinen Rest in Lösung gegangen. Nach dem Abkühlen der Grignardschen Lösung auf Zimmertemperatur wurde allmählich mit einer Lösung von 7 g Benzophenon in 20 g absol. Äther unter Vermeidung von Erwärmung versetzt. Hierbei färbte sich die Flüssigkeit braunrot und schied schließlich eine zähe Masse ab. Nach 1-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Masse fest geworden war, und dann das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung erst mit Eisstückchen und später mit verd. Schwefelsäure versetzt. Der nach dem Abtreiben des Äthers und der Nebenprodukte mit Wasserdampf zurückgebliebene schmierige Rückstand wurde mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein öliges Rückstand, der beim Anrühren mit Alkohol fest wurde. Nach dem Absaugen wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert und so farblose, breite Nadeln vom Schmp. 95.5–96° erhalten.

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

Gef. » 78.2, 78.3, » 5.8, 6.0, » 10.6.

Mol.-Gew. Ber. 306. Gef. in siedendem Benzol 299.

Das *o*-Methylmercapto-triphenylcarbinol ist in heißem Alkohol, heißem und kaltem Benzol und Äther, sowie heißem Eisessig leicht löslich, in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig löst es sich nur schwer. Seine Lösung in Alkohol und Eisessig färbt sich auf Zusatz von konz. Schwefelsäure oder Salzsäure intensiv gelbstichig grün.

Die Ausbeute an reinem Carbinol betrug etwa 6 g.

o, o'-Dimethyldimercapto-triphenylcarbinol (V.).

Zu der aus 11 g *o*-Bromphenyl-methyl-sulfid und 1.4 g Magnesiumspänen mit 30 ccm Äther erhaltenen Lösung wurden unter Eiskühlung tropfenweise unter ständigem Umschütteln 4 g Benzoesäure-äthylester, verdünnt mit 20 ccm absol. Äther, getropft. Jeder einfallende Estertropfen bewirkte einen weißen Niederschlag, der sich aber beim Umschütteln löste. Bei mehrstündigem Stehen der Reaktionsmischung unter Eiskühlung schied sich eine ölige Masse ab, die bei nachherigem Erhitzen auf dem Wasserbade erstarrte. Nach dem Zersetzen mit Eis und verd. Schwefelsäure wurde mit Wasserdampf destilliert, der im Kolben verbleibende feste Rückstand abfiltriert, und schließlich aus siedendem Alkohol, in dem er sich nur langsam löste, umkrystallisiert. So wurden farblose Blättchen vom Schmp. 136° erhalten. Auch aus siedendem Äther, der ebenfalls das Carbinol nur schwer aufnimmt, kann man das Carbinol umkrystallisieren.

$C_{21}H_{10}OS_2$. Ber. C 71.6, H 5.7, S 18.2.
 Gef. » 71.44, 71.7, » 5.8, 6.4, » 18.2.
 Mol.-Gew. Ber. 352. Gef. in siedendem Benzol 573.

Das *o,o'*-Dimethyldimercapto-triphenylcarbinol löst sich mäßig in heißem Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig und heißem und kaltem Ligroin, von Benzol wird es in der Kälte und Hitze leicht aufgenommen. Die Ausbeute betrug 8 g an reinem Carbinol. Die Lösung in Eisessig oder Alkohol färbt sich auf Zusatz von konz. Schwefel- oder Salzsäure tief gelbstichig grün, die Farbe ist viel satter als die der entsprechenden Lösung des *o*-Methylmercapto-triphenylcarbinols. Die Lösung in reiner konz. Schwefelsäure sieht ebenfalls gelbstichig grün aus, doch schlägt die Farbe dieser Lösung bald in braunrot bis rot um.

Gießen, Chem. Laborat. der Universität.

185. Otto Diels und Walter Poetsch:
Über den Verlauf der Reduktion beim Benzal-diacetyl-
monoxim und die Darstellung des Benzyl-diacetyls.

[Aus dem Chemischen Institute der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 19. April 1921.)

Der Versuch, das leicht zugängliche Benzal-diacetylmonoxim, $C_6H_5.CH:CH.C(:N.OH).CO.CH_3$, zum Oxim des Benzyl-diacetyls, $C_6H_5.CH_2.CH_2.C(:N.OH).CO.CH_3$, zu reduzieren, bot darum ein gewisses Interesse, weil die Hoffnung bestand, aus dem letzteren das noch unbekannt und zweifellos äußerst reaktionsfähige Benzyl-diacetyl, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CO.CH_3$, zu gewinnen.

Wie nicht anders zu erwarten, bietet die Reduktion des Benzal-diacetylmonoxims ein ziemlich wechselvolles Bild: Bei der Reduktion mit Aluminium-Amalgam bildet sich ein Gemisch, aus dem das Hauptprodukt 1-Phenyl-pentanon-(4), $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, verhältnismäßig leicht isoliert werden kann. Bei seiner Entstehung wird also nicht bloß die doppelte Bindung aufgehoben, sondern auch die Oximidogruppe als Ammoniak abgestoßen und durch Wasserstoff ersetzt.

Anders ist der Verlauf der katalytischen Reduktion unter Verwendung von Platin oder Palladium als Katalysator: Mit Platin wurden keine besonders günstigen Resultate erhalten; auch verläuft die Aufnahme des Wasserstoffes nur träge. Weit besser und schneller kommt man mit kolloidalem Palladium zum Ziel. Der Wasserstoff wird in diesem Falle sehr rasch aufgenommen, und die Beendigung