

Erachten auf die langsame Ausbildung eines Gleichgewichts hin, die durch Komplexbildung oder andere sekundäre Reaktionen bedingt sein kann. Nach allen vorliegenden Arbeiten kann der Potential-Abfall, den Zintl beobachtet hat, nicht dem Vorgang $\text{Ru(III)} \rightarrow \text{Ru(II)}$ angehören, sondern dem Prozeß $\text{Ru(IV)} \rightarrow \text{Ru(III)}$. Bei ungenügender Chlorwasserstoff-Behandlung ist ein geringer Gehalt an Ruthenium(IV)-chlorid möglich. Dies würde aber in sich schließen, daß die Lage des Potential-Abfalls nicht einem Äquivalenzpunkt entspricht. Die richtige Lage des Wendepunktes der Kurve muß bei einem geringeren Chromosalz-Zusatz liegen. Diese Annahme wird sehr wahrscheinlich durch eine Untersuchung von E. Zintl und G. Rienäcker¹¹⁾, die bei der Reduktion von Kupfer(II)-salz durch Chrom(II)-sulfat in Gegenwart von Zinnsalzen ähnliche Erscheinungen beobachtet haben. Auch hier erfolgt die Potential-Einstellung sehr langsam, mit dem Effekt, daß ein zu hoher Verbrauch von Chrom(II)-sulfat vorgetäuscht wird. Man erhält „gewöhnlich zu hohe Resultate für Kupfer“. Bei unkomplizierten Verhältnissen, wie sie bei Kupfer vorliegen, konnte Zintl den Fehler erkennen. Der gleiche Fehler liegt auch wahrscheinlich den Messungen über die Reduktion von Ruthenium(III)-salzen zugrunde, zumal bei der geringen Menge von 17 mg Ru, die zur Anwendung kamen, ein kleiner Fehler sich sehr stark auswirken kann. Nur gestützt auf einige Potential-Messungen ohne Kontrolle durch andere Methoden, ist die Behauptung von E. Zintl und Ph. Zaimis, daß „die Annahme eines zweiwertigen Rutheniums von Gall und Lehmann sicherlich unzutreffend sei“, ungerechtfertigt. Sicherlich unzutreffend ist auch die Bemerkung von E. Zintl, daß sein Ruthenium(II)-halogenid nur sehr langsam mit Permanganat reagiert, da bereits Ruthenium(IV)-chlorid von Übermangansäure leicht zu Ruthenium(VIII)-oxyd oxydiert wird¹²⁾.

236. H. Staudinger und H. Freudenberger: Über Thio-benzophenon.

[Aus d. Chem. Instituten d. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich u. d. Universität
Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 19. Juni 1928.)

Über die Darstellung von Thio-benzophenon liegen zahlreiche ältere und neuere Arbeiten vor. L. Gattermann und H. Schulze¹⁾ glaubten zwar, durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf Benzophenonchlorid reines Thio-benzophenon erhalten zu haben und beschrieben es als ein tiefblaues Öl, das in der Kälte zu langen Nadeln erstarrt. Bei häufiger Wiederholung dieser Versuche von verschiedenen Mitarbeitern konnten aber nur Produkte erhalten werden, die 20% bis höchstens 50% der berechneten Schwefelmenge enthielten. Es liegt in dem blauen Öl ein Gemisch von Thio-benzophenon und Benzophenon vor, das durch Destillation kaum zu trennen ist. Durch Abkühlen solcher Öle kann man Benzophenon in schwach

¹¹⁾ E. Zintl und G. Rienäcker, Ztschr. anorgan. Chem. **161**, 374 [1927].

¹²⁾ vergl. O. Ruff und E. Vidic, a. a. O.

¹⁾ B. **29**, 2944 [1896].

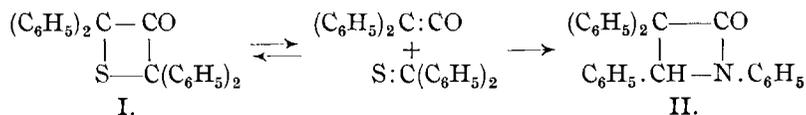
blau gefärbten Krystallen ausscheiden, das nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren rein erhalten werden kann. Die Trennung des Benzophenons vom Thio-benzophenon gelingt auch mittels Diphenyl-keten, das in der Kälte nur mit dem Thio-benzophenon, nicht aber mit dem Benzophenon sich umsetzt²⁾.

Reines Thio-benzophenon war wohl früher nicht hergestellt worden und konnte auch nach den meisten früher beschriebenen Methoden nicht gewonnen werden³⁾, da es autoxydabel ist und dabei in Benzophenon übergeht, und weiter durch Alkalisulfide verändert wird.

Vor mehreren Jahren ist es mir gemeinsam mit E. Senn und I. Siegwart auf anderem Wege gelungen, reines Thio-benzophenon herzustellen²⁾. Zur Mitteilung dieser älteren, wie auch neuerer Versuche auf diesem Gebiet gibt die im letzten Heft der Berichte erschienene Arbeit von A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel⁴⁾ Veranlassung, die durch Einwirkung von Thio-essigsäure auf Benzophenonchlorid ebenfalls zu reinem Thio-benzophenon gelangt sind.

Darstellung des Thio-benzophenons.

1. Wie schon früher mitgeteilt⁵⁾, zerfällt das farblose Anlagerungsprodukt (I) von Thio-benzophenon an Diphenyl-keten beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (180—181°) in seine Komponenten, die sich durch fraktionierte Destillation nicht trennen lassen und sich beim Abkühlen wieder zu dem farblosen Anlagerungsprodukt vereinigen. Setzt man 1 Mol. Benzyliden-anilin zu, so vereinigt sich dies mit dem Diphenyl-keten zu dem beständigen, hochsiedenden Lactam II⁶⁾, während es mit Thio-benzophenon nicht in Reaktion tritt:



Dieses läßt sich im Hochvakuum abdestillieren und wurde so von E. Senn vor mehreren Jahren zum erstenmal rein erhalten, und zwar in tiefvioletten Krystallen, die bei 54—55° schmelzen. An diesem Produkt wurden dann die Eigenschaften des reinen Thio-benzophenons studiert.

2. Daraufhin wurde nochmals von I. Vendrell die Darstellung des Thio-benzophenons nach der Gattermannschen Methode durchgearbeitet, mit dem Resultat, daß man auch bei peinlichem Abschluß von Luft danach nur ein ca. 30—50% Thio-benzophenon enthaltendes Produkt erhalten kann, da Benzophenonchlorid durch das Alkali teilweise in Benzophenon übergeführt wird. Eine Trennung des Thio-benzophenons vom Benzophenon läßt sich nur schwer durchführen, obgleich ersteres in Alkohol viel schwerer löslich ist, als letzteres. Ein an Thio-benzophenon reicheres Reaktionsprodukt gewinnt man, wenn man Benzophenonchlorid in

²⁾ vergl. H. Staudinger, *Helv. chim. Acta* **3**, 864 [1920].

³⁾ Ein annähernd reines Thio-benzophenon haben D. Vorländer und E. Mittag auf anderem Wege dargestellt (vergl. *B.* **52**, 418 [1919]).

⁴⁾ *B.* **61**, 1375 [1928].

⁵⁾ *Helv. chim. Acta* **3**, 864 [1920].

⁶⁾ H. Staudinger, *A.* **356**, 95 [1907].

alkoholischer Lösung statt mit Natriumsulfid mit der berechneten Menge Natriumsulfhydrat umsetzt. Dabei muß man die Sulfhydrat-Lösung zu dem Benzophenonchlorid zugeben und darf nicht umgekehrt verfahren, da sonst durch das Sulfhydrat das Thio-benzophenon zu Dibenzhydryldisulfid reduziert wird⁷⁾. Das Reaktionsprodukt wird unter Luft-Abschluß aufgearbeitet. Die so erhaltenen tiefblauen Öle enthalten ungefähr 75% Thio-benzophenon; durch fraktionierte Destillation und durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnte ein fast reines Thio-benzophenon gewonnen werden.

3. In der Literatur finden sich Angaben über ein polymeres Thio-benzophenon vor⁸⁾. I. Siegwart⁹⁾ glaubte, solch polymeres Thio-benzophenon durch Einwirkung von Benzophenonchlorid auf Kaliumsulfid im Überschuß gewonnen zu haben. Er nahm an, daß Kaliumsulfid polymerisierend auf Thio-benzophenon wirkt, da dabei das von Engler beschriebene farblose Produkt vom Schmp. 146⁰ entsteht. Beweisend für diese Auffassung schien zu sein, daß es beim Erhitzen unter Bildung von Thio-benzophenon zerfällt, eine Reaktion, die als Entpolymerisation aufgefaßt wurde. Diese Angaben sind insofern zu korrigieren, als das Polymerisationsprodukt vom Schmp. 146⁰ nicht existiert, sondern im wesentlichen aus dem bekannten Dibenzhydryldisulfid vom Schmp. 152–153⁰ besteht, das durch geringe Schwefelmengen verunreinigt ist. Bei der Destillation zerfällt dieses Produkt, wie schon H. Wuyts¹⁰⁾ zeigte, in Thio-benzophenon, Diphenyl-methan und Schwefel, worauf später noch eingegangen wird.

4. Fritz Müller beobachtete vor einigen Jahren dann weiter, daß Thio-benzophenon durch Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf Benzophenonchlorid bei 150⁰ entsteht; es zersetzt sich bei langer Reaktionsdauer bei der hohen Temperatur in Tetraphenyl-äthylen und Schwefel. Unterbricht man die Reaktion zu früh, so ist noch unverändertes Benzophenonchlorid vorhanden. Nach dieser Methode gelang es, durch Destillation ein Produkt zu isolieren, das ca. 75% Thio-benzophenon, neben unverändertem Benzophenonchlorid, enthielt.

5. H. Freudenberger hat kürzlich eine im Versuchsteil beschriebene, überaus einfache Darstellungsmethode von Thio-benzophenon aufgefunden: er ließ auf eine alkoholische Lösung von Benzophenon trockenen Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff einwirken in der Absicht, ein polymeres Thio-benzophenon darzustellen; nach dieser Methode ist ja von Baumann und Fromm¹¹⁾ aus Acetophenon das Trithioacetophenon gewonnen worden. Dabei entsteht aber hier kein polymeres Produkt, sondern es scheidet sich das monomere Thio-benzophenon in fast quantitativer Ausbeute in tiefvioletten Nadeln vom Schmp. 51–52⁰ aus. So ist das Thio-benzophenon zu einem sehr leicht zugänglichen Körper geworden. H. Freudenberger ist damit beschäftigt, diese Methode auf die Darstellung anderen Thio-ketone auszudehnen.

Dibenzhydryldisulfid.

Reines Thio-benzophenon polymerisiert sich selbst bei jahrelangem Stehen nicht. Auch durch Zusatz von Pyridin, Trimethylamin und Triäthylphos-

⁷⁾ Dasselbe gilt auch für die Reaktionen mit Natrium- oder Kaliumsulfid.

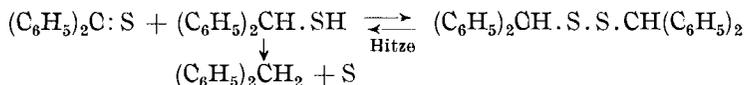
⁸⁾ vergl. C. Engler, B. **11**, 922 [1878].

⁹⁾ I. Siegwart, Dissertat., Zürich 1917.

¹⁰⁾ B. **36**, 863 [1903].

¹¹⁾ B. **28**, 898 [1895].

phin¹²⁾ konnte kein Polymeres erhalten werden, ebenso nicht beim Einleiten von Chlorwasserstoff. Beim Behandeln mit Natriumsulfid resp. Natriumsulfhydrat, noch leichter beim Behandeln mit Ammoniumsulfid, wird es in alkoholischer Lösung zu dem bekannten Dibenzhydridisulfid (Schmp. 152—153⁰) reduziert. Diese Reduktion geht auch mit Natriumäthylat vor sich, allerdings wird hierbei ein Teil des Thio-benzophenons in Benzophenon und andere Nebenprodukte übergeführt:



Daß in der Verbindung kein Polymerisationsprodukt des Thio-benzophenons, sondern ein Reduktionsprodukt vorliegt, geht daraus hervor, daß dieselbe mit einem auf folgendem Wege erhaltenen Dibenzhydridisulfid identisch ist.

1. Thio-benzhydrol, das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diphenyl-diazomethan¹³⁾ rein zugänglich ist, läßt sich mit der berechneten Menge Jod quantitativ in das Disulfid (Schmp. 152⁰) überführen. Diese Reaktion ist schon früher von Biilmann¹⁴⁾ an unreinem Material studiert worden.

2. Benzophenon gibt bei der Einwirkung von Schwefelammonium denselben Körper, den schon C. Engler¹⁵⁾ in der Hand hatte, und der dann weiter von Manchot und seinen Mitarbeitern¹⁶⁾ untersucht wurde. Letzterer gibt seine richtige Konstitution an, und auch dieses Produkt ist mit dem obigen identisch¹⁷⁾.

3. Am bequemsten und in quantitativer Ausbeute ist dieses Disulfid durch Umsetzung von Benzophenonchlorid mit einem Überschuß von Natriumsulfhydrat zugänglich, wobei primär entstehendes Thio-benzophenon reduziert wird. So ist es schon von Behr¹⁸⁾ und C. Engler¹⁹⁾ dargestellt worden. Dabei konnten wir nur ein Produkt beobachten; das von Engler angegebene zweite Reaktionsprodukt vom Schmp. 146.5⁰ ist, wie gesagt, ein mit Schwefel verunreinigtes Disulfid. Durch Behandeln mit Aceton läßt es sich vom Schwefel trennen.

Das Disulfid kann durch Reduktion, z. B. mit Aluminium-amalgam, in Thio-benzhydrol überführt werden. Beim Erhitzen geht das Thio-benzhydrol unter Schwefel-Abspaltung in Diphenyl-methan über. Diese Beobachtung erklärt die Zersetzung des Dibenzhydridisulfids in Thio-benzophenon, Diphenyl-methan und Schwefel.

¹²⁾ Phenylisocyanat wird durch Triäthylphosphin in ein dimolekulares Produkt übergeführt (vergl. A. W. Hofmann, B. **4**, 246 [1871]).

¹³⁾ vergl. H. Staudinger und I. Siegwart, B. **49**, 1920 [1916].

¹⁴⁾ A. **364**, 325 [1909]. ¹⁵⁾ B. **11**, 922 [1878].

¹⁶⁾ A. **337**, 186 [1904], **345**, 331 [1905].

¹⁷⁾ Eine Probe seines Präparates hatte mir Hr. Kollege Manchot 1920 in lebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. In seinem Brief teilt er mit, daß er ebenfalls die Blaufärbung und Bildung von Thio-benzophenon beim Erhitzen seines Präparates beobachtet habe. Für dies Entgegenkommen möchte ich auch hier Hrn. Kollegen Manchot verbindlichst danken.

¹⁸⁾ B. **5**, 970 [1872].

¹⁹⁾ B. **11**, 923 [1878].

Reaktionen des Thio-benzophenons.

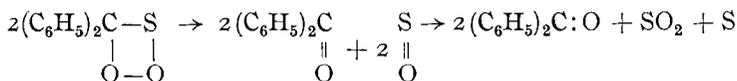
Schon früher wurde darauf aufmerksam gemacht, daß die stark chromophore C:S-Gruppe des Thio-benzophenons weit reaktionsfähiger ist, als die schwach chromophore Carbonylgruppe des Benzophenons. So lagert sich Diphenyl-keten in der Kälte sehr rasch an, während Benzophenon sich beim Erhitzen auf 120—130° nur langsam umsetzt²⁰⁾. Ebenso reagiert es zum Unterschied vom Benzophenon leicht mit aliphatischen Diazoverbindungen²¹⁾ unter Bildung von Äthylensulfiden, die neuerdings von Schönberg und seinen Mitarbeitern²²⁾ auch auf andere Weise hergestellt wurden. Über Umsetzungen mit weiteren aliphatischen Diazokörpern soll später in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Die große Reaktionsfähigkeit der C:S-Gruppe macht sich auch gegenüber den anderen Keton-Reagenzien geltend. So reagiert Thio-benzophenon leicht mit Anilin, vor allem aber mit Phenyl-hydrazin, unter Bildung von Benzophenon-anil resp. -phenylhydrazon und Schwefelwasserstoff.

Wir hatten weiter gehofft, daß man Thio-benzophenon mit Acetaldehyd, Aceton oder Essigester kondensieren könne, gerade so, wie man mit Benzaldehyd Kondensationen ausführen kann. Man sollte so Benzhydridenderivate erhalten, zu denen man durch Kondensation von Benzophenon infolge der Reaktionsträgheit der Carbonylgruppe nicht kommen kann. Aber auch hier gelangen Kondensationen nicht. Bei Gegenwart von starken Tertiärbasen als Kondensationsmittel tritt keine Verbindung ein. Bei Zugabe von Äthylat als Kondensationsmittel wird Thio-benzophenon, wie gesagt, in Dibenzhydridisulfid und andere Körper zersetzt.

Merkwürdig ist der Zerfall des Thio-benzophenons in Tetraphenyl-äthylen und Schwefel beim Erhitzen auf 160—170°. Deshalb muß das Thio-benzophenon zur Reinigung im absol. Vakuum destilliert werden. Bei dieser Reaktionsfähigkeit des Schwefels dachten wir daran, durch Anlagerung von Methyljodid einen neuen Typus von Sulfoniumsalzen zu erhalten. Derartige Verbindungen konnten aber nicht gewonnen werden. Ebenso bildet Triäthylphosphin kein Additionsprodukt, während aus diesem mit Schwefelkohlenstoff bekanntlich ein solches leicht entsteht²³⁾. Dagegen bilden sich mit Salzsäure und konz. Schwefelsäure braune Anlagerungsprodukte, die durch Wasser hydrolysiert werden, die aber noch nicht weiter untersucht sind.

Ganz besonders interessant ist die leichte Autoxydation des Thio-benzophenons. Dabei entstehen neben Benzophenon wenig Schwefeldioxyd und Schwefel und ferner ein Trisulfid vom Schmp. 124°. Primär sollte sich nach folgender Gleichung Schwefelmonoxyd bilden:



²⁰⁾ vergl. *Helv. chim. Acta* **3**, 862 [1920].

²¹⁾ vergl. H. Staudinger und I. Siegwart, *Helv. chim. Acta* **3**, 833 [1920].

²²⁾ Schönberg, Rosenbach und Schütz, *A.* **454**, 37 [1927].

²³⁾ A. W. Hofmann, *Ann. Suppl.* **1**, 26 [1861]. — Über die Konstitution desselben vergl. H. Staudinger und Jules Meyer, *Helv. chim. Acta* **2**, 612 [1919].

Wir hofften, diese langgesuchte Verbindung hier zu erhalten, da man bei relativ niederer Temperatur arbeiten kann. Aber auch hier, wie bei früheren Versuchen, konnten wir das Schwefelmonoxyd nicht finden²⁴⁾.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von reinem Thio-benzophenon aus dem Anlage-
rungsprodukt von Thio-benzophenon und Diphenyl-keten.

(Bearbeitet von E. Senn.)

Unreines, benzophenon-haltiges Thio-benzophenon wird in ätherischer Lösung mit Diphenyl-keten versetzt. Dabei fällt das Anlage-
rungsprodukt (I) vom Schmp. 180—181° als weiße Krystallmasse aus²⁵⁾. 26.53 g dieses Anlagerungsproduktes (1 Mol.) werden mit 12.23 g Benzyliden-anilin (1 Mol.) vermenget und dieses Gemisch in einem Destillierkolben im Ölbad auf 180° unter Evakuieren auf 0.5 mm erhitzt; in die Vorlage, einen weiteren Fraktionierkolben, destillierte Thio-benzophenon als schwarzblaue Flüssigkeit fast quantitativ über und wurde durch nochmalige Destillation gereinigt (Sdp. 165—169° bei 0.5 mm). Im Kolben verblieb fast reines β -Lactam (II), vom Schmp. 159—160° nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol²⁶⁾. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther wurde das Thio-benzophenon in tief violetten Nadeln vom Schmp. 54—55° erhalten.

$C_{13}H_{10}S$. Ber. C 78.78, H 5.05, S 16.16. Gef. C 79.04, H 5.04, S 16.93.

Darstellung von Thio-benzophenon aus Benzophenon mit
Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff.

(Bearbeitet von H. Freudenberger.)

In eine Lösung von 20 g Benzophenon in 100 ccm 96-proz. Alkohol wird unter Kühlung mit Kältemischung während 2—3 Stdn. ein Strom von trockenem Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff eingeleitet. Dann wird unter Eiskühlung noch weitere 20 Stdn. mit trockenem Schwefelwasserstoff behandelt. Aus der anfangs tiefblauen Lösung scheidet sich nach einigen Stunden ein Krystallbrei von tiefvioletten Nadeln des Thio-benzophenons ab. Diese werden in einer Nutsche in Kohlensäure-Atmosphäre abfiltriert und mit wenig kaltem Alkohol nachgewaschen, dann sofort im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute an fast reinem Thio-benzophenon beträgt 16—18 g. Durch Umkrystallisieren aus tiefsiedendem Petroläther konnten 15 g völlig reines Produkt vom Schmp. 51—52° erhalten werden²⁷⁾.

0.1402 g Sbst.: 0.4034 g CO_2 , 0.0638 g H_2O . — 0.1526 g Sbst.: 0.1764 g $BaSO_4$. — 0.1622 g Sbst. in 17.5 g Benzol: $\Delta = 0.240^\circ$.

$C_{13}H_{10}S$. Ber. C 78.78, H 5.05, S 16.16, Mol.-Gew. 198.
Gef. „ 78.52, „ 5.09, „ 15.88, „ 197.

²⁴⁾ H. Staudinger und W. Kreis, *Helv. chim. Acta* 8, 71 [1924].

²⁵⁾ vergl. *Helv. chim. Acta* 3, 864 [1920].

²⁶⁾ *A.* 356, 95 [1907].

²⁷⁾ Der von E. Senn beobachtete Schmp. 54—55° wurde von H. Freudenberger nicht aufgefunden. Ob eine Polymorphie, wie beim Benzophenon, vorliegt, ist noch unentschieden. Schönberg, Schütz, Nickel (l. c.) geben den Schmp. 51° an.

Verhalten des reinen Thio-benzophenons.

(Nach Versuchen von E. Senn und H. Freudenberger.)

Das Thio-benzophenon ist in Benzol und Chloroform außerordentlich leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther. Die Lösungen sind tiefblau. Eine 2-proz. Lösung in Petroläther absorbiert zwischen 525 bis 670 μ . Die Farbintensität einer solchen Lösung ist bei gleicher Schichtdicke gleich der einer wäßrigen Lösung von 0.02 g Methylblau in 300 ccm Wasser, also ungefähr 300-mal schwächer als die dieses Farbstoffs.

Erhitzt man das schwarzviolette, geschmolzene Thio-benzophenon auf 170—180°, so tritt Zersetzung unter Braunfärbung auf. Durch Behandeln mit Aceton läßt sich Tetraphenyl-äthylen isolieren; ungelöst bleibt Schwefel. Es bilden sich aber noch weitere Reaktionsprodukte, da dabei auch Schwefelwasserstoff entsteht.

Beim Stehen an der Luft entfärbt sich das Thio-benzophenon unter Bildung von Benzophenon, einem Trisulfid vom Schmp. 124° und amorphem Schwefel, die durch Petroläther getrennt werden. Dabei entweicht Schwefeldioxyd, allerdings nur in geringer Menge. Läßt man Thio-benzophenon in trockner Luft autoxydieren, so nimmt es nicht an Gewicht ab; dies wäre ein Zeichen gewesen, daß sich Schwefelmonoxyd gebildet hätte. Man beobachtet dagegen eine geringe Gewichtszunahme, und zwar bei 0.4032 g Thio-benzophenon eine solche von 0.0138 g. Beim Aufarbeiten durch Zusatz von Wasser lassen sich geringe Mengen von Schwefelsäure nachweisen.

Beim Einleiten von Chlor in Thio-benzophenon reagiert dasselbe unter Erwärmen. Als Reaktionsprodukt wurde bisher nur Benzophenonchlorid nachgewiesen. Eventuelle Zwischenprodukte sind noch nicht untersucht.

Beim Kochen mit Wasser ist es relativ beständig. Gegen Säuren ist es weniger empfindlich. In konz. Schwefelsäure, ebenso in flüssigem Chlorwasserstoff löst es sich mit brauner Farbe. Gießt man die schwefelsaure Lösung auf Eis, so tritt die blaue Farbe des Thio-benzophenons wieder auf. Ebenso bleibt beim Verdunsten des Chlorwasserstoffes Thio-benzophenon zurück.

Mit konz. Salpetersäure tritt dagegen stürmische Oxydation ein, unter Bildung von Schwefelsäure. Mit Natriumsulphydrat, noch schneller mit Ammoniumsulfid, wird es in alkoholischer Lösung zu Dibenzhydryldisulfid (Schmp. 152—153°, aus Eisessig) reduziert.

Einwirkung von Natriumsulphydrat auf Benzophenonchlorid:
Bildung von Thio-benzophenon, Darstellung von Dibenzhydryldisulfid.

(Bearbeitet von S. Vendrell und H. Freudenberger.)

Läßt man eine Sulphydrat-Lösung [bereitet durch Lösen von 4.6 g Natrium (0.2 Mol.) in 150 ccm absol. Alkohol und Sättigen mit trockenem Schwefelwasserstoff] langsam unter Kohlensäure-Atmosphäre zu 25 g Benzophenonchlorid [statt 23.7 g (0,1 Mol.)] zulaufen, so färbt sich unter heftiger Reaktion, die ab und zu durch Kühlung gemäßigt werden muß, die Lösung tiefblau. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen wird entweder durch Wasser-Zusatz und Aufnahme des Reaktionsproduktes in Äther aufgearbeitet, oder es wird direkt die alkoholische Lösung in Kohlensäure-Atmosphäre filtriert. In beiden Fällen wurde durch Destillation das Thio-benzophenon isoliert. Das Produkt ent-

hielt 12—13% S, statt 16.1%, war also nicht völlig rein. Die weitere Reinigung ließe sich wohl hier durch Umkrystallisieren erreichen.

Verfährt man umgekehrt — gibt man das Benzophenonchlorid (23.7 g = 0.1 Mol.) in Portionen zu der alkoholischen Lösung von Natriumsulphydrat und verwendet weiter einen Überschuß desselben (0.3 Mol. statt 0.2 Mol.), so tritt keine Blaufärbung ein, sondern aus der gelblichen Reaktionslösung scheidet sich sehr bald das Dibenzhydridisulfid ab, in einer Ausbeute von ca. 70% (Schmp. 152—153°, aus Aceton).

In nahezu quantitativer Ausbeute entsteht dieses Produkt, wenn man zuerst, wie oben beschrieben, durch Einwirkung von Natriumsulphydrat auf Benzophenonchlorid Thio-benzophenon herstellt und dieses dann, ohne es zu isolieren, durch nachträglichen Zusatz der alkoholischen Lösung von einem weiteren Mol. Natriumsulphydrat reduziert. Das Reaktionsprodukt ist sofort fast rein. Schmp. 152°.

0.2880 g Sbst.: 0.3390 g BaSO₄. — C₂₆H₂₂S₂. Ber. S 16.1. Gef. S 16.17.

Zersetzung des Dibenzhydridisulfids.

(Bearbeitet von H. Freudenberger und I. Siegwart.)

10 g Disulfid werden in einem Kölbchen im Hochvakuum zersetzt und die Zersetzungsprodukte neben etwas unzersetztem Disulfid überdestilliert. Durch fraktionierte Destillation in absolutem Vakuum konnten Diphenylmethan (Sdp._{0.05} 68°) und Thio-benzophenon (Sdp._{0.05} 116°) getrennt werden. Im Kolbeurückstand wurden Tetraphenyl-äthylen und Schwefel, die durch Aceton getrennt wurden, nachgewiesen.

237. Rudolf Pummerer, Albrecht Andriessen und Wolfgang Gündel: Über Reinigung und Fraktionierung von Kautschuk (7. Mitteilung¹).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 23. April 1928.)

I. Die Alkali-Reinigung bei Latex-Konzentrat.

Stickstoff-haltige Verunreinigungen im ammoniak-konservierten Latex (Andriessen).

Bei der Alkali-Reinigung von Latex¹) hat sich herausgestellt, daß frischer und ammoniak-konservierter Latex sich verschieden gegen Alkali verhalten. Jener wird schon kalt davon durch Eiweiß-Abbau verändert, wie O. de Vries und Beumée Nieuwland unabhängig von uns gefunden haben, dieser erst bei 50°, und rahmt erst dann in befriedigender Weise auf.

Versuche mit dem Latex-Konzentrat „Revertex“ haben weiter gezeigt, daß der ammoniak-konservierte Latex auch noch in anderer Weise verändert ist. Pummerer und Pahl haben ihren „Totalkautschuk“, der aus ammoniak-konserviertem Latex mit Alkali gewonnen war, als eiweiß- und stickstoff-frei beschrieben. Diese Angabe ist korrekturbedürftig. Er ist mit großer Wahrscheinlichkeit wohl ziemlich eiweiß-frei, aber

¹) vergl. B. 60, 2148, 2152, 2163, 2167 [1927].