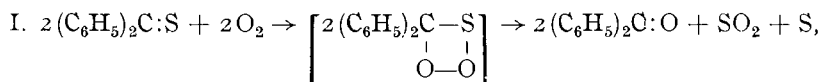


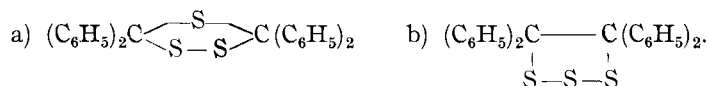
**286. H. Staudinger und H. Freudenberger: Über die Autoxydation organischer Verbindungen, VI.<sup>1)</sup>: Über die Autoxydation des Thio-benzophenons.**

(Eingegangen am 11. August 1928.)

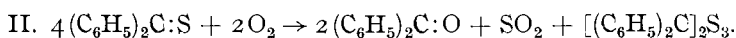
In der im letzten Heft der Berichte<sup>2)</sup> erschienenen Arbeit, in der eine einfache Darstellung des Thio-benzophenons beschrieben wird, hatten wir mitgeteilt, daß die Autoxydation des Thio-benzophenons nicht nach folgender Gleichung verläuft:



sondern daß nur wenig Schwefeldioxyd entsteht und neben Benzophenon ein farbloses Trisulfid vom Zers.-Pkt. ca. 124° gebildet wird. Dieses Trisulfid zerfällt dabei quantitativ in Thio-benzophenon und Schwefel. Es muß ihm also die Formel a oder b zukommen; die Formel a ist wahrscheinlicher, da sie die Bildung und Zersetzung am besten erklärt.

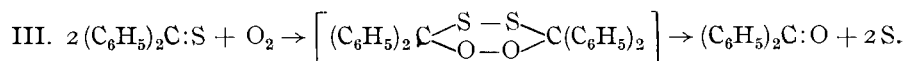


Da das Trisulfid aus 2 Mol. Thio-benzophenon unter Aufnahme von 1 Atom Schwefel entsteht, so könnte die Gleichung für die Autoxydation unter Berücksichtigung dieser Trisulfid-Bildung folgendermaßen lauten:

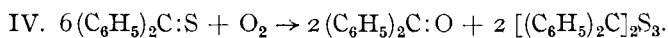


Dann sollte sich bei der Autoxydation aus 4 Mol. Thio-benzophenon nur 1 Mol. Schwefeldioxyd bilden, eine Gewichtszunahme dagegen nicht eintreten, da das Gewicht des Schwefeldioxyds dem des aufgenommenen Sauerstoffs entspricht.

Nach den experimentellen Beobachtungen bildet sich aber nur  $\frac{1}{8}$  Mol. Schwefeldioxyd, und das Thio-benzophenon nimmt bei der Autoxydation um ca. 3% an Gewicht zu. Daher muß Thio-benzophenon mit Sauerstoff primär in folgender Weise unter Bildung von Benzophenon und Schwefel reagieren. Dieser Schwefel in statu nascendi gibt zum Teil Anlaß zur Trisulfid-Bildung, zum Teil polymerisiert er sich zu amorphem Schwefel<sup>3)</sup> und nur zu sehr geringem Teil, und dies ist auffallend, wird er autoxydiert.



Daraus ergibt sich die Autoxydations-Gleichung IV, nach der eine Gewichtszunahme von 2,69% erfolgen sollte:



<sup>1)</sup> 5. Mitteilung: B. 58, 1088 [1925].

<sup>2)</sup> vergl. Darstellung des Thio-benzophenons, B. 61, 1576 [1928].

<sup>3)</sup> vergl. Versuche zur Darstellung von S<sub>2</sub> und seine Polymerisation zu amorphem Schwefel: H. Staudinger und W. Kreis, Helv. chim. Acta 8, 71 [1925].

Da ein Teil des Schwefels sich polymerisiert, so ist die Gewichtszunahme etwas größer als man nach dieser Gleichung erwarten sollte; entsprechend ist auch die Ausbeute an Benzophenon größer und die an Trisulfid geringer. Dies ist um so mehr der Fall, je rascher die Autoxydation vor sich geht; z. B. bei der Autoxydation von sehr fein verteiltem Thio-benzophenon. Dies läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Bildungs-Geschwindigkeit des Peroxyds nach Gleichung III etwas größer ist als seine Zerfalls-Geschwindigkeit. Doch konnte ein Peroxyd nicht isoliert werden. Günstige Ausbeuten an Trisulfid werden also erhalten, wenn die Autoxydation des Thio-benzophenons in Lösung oder in festem Zustande in der Kälte sehr langsam vor sich geht.

Bei der Autoxydation von Thio-benzophenon bei 120° kann sich das Trisulfid nicht bilden, da es sich bei dieser Temperatur zersetzt. Hier entstehen nur Benzophenon, krystallisierter Schwefel und sehr wenig SO<sub>2</sub>.

Auffallend ist der große Unterschied in der Reaktionsfähigkeit des Schwefels im Entstehungszustande und des gewöhnlichen rhombischen Schwefels S<sub>8</sub>, denn das Trisulfid entsteht aus Thio-benzophenon und S<sub>8</sub> in der Schwefelkohlenstoff-Lösung nicht.

Diese Autoxydation des Thio-benzophenons ist deshalb von Interesse, weil danach der Sauerstoff primär mit einem Kohlenstoffatom und nicht, wie man erwarten sollte, mit dem Schwefelatom reagiert. Die besondere Reaktionsfähigkeit und tiefe Farbe des Thio-benzophenons kann also darauf zurückgeführt werden, daß der Kohlenstoff hier den Charakter eines Methylkohlenstoffs annimmt. Ein genauer Vergleich seines Absorptionsspektrums mit dem von Methylderivaten ist deshalb von besonderem Interesse.

### Beschreibung der Versuche.

1. Langsame Autoxydation von festem Thio-benzophenon bei Zimmer-Temperatur: Über 2.0028 g Thio-benzophenon wurde sorgfältig getrockneter Sauerstoff geleitet und das abgespaltene Schwefeldioxyd in einer Vorlage mit verd. Natronlauge aufgefangen. Schon nach 3 Stdn. waren die Thio-benzophenon-Krystalle verschmiedet, nach 20 Stdn. waren sie völlig verändert, nach 4 Tagen war das Produkt wieder fest geworden und zeigte eine schwach grünblaue Farbe. Es bestand aus einem Gemisch von Benzophenon und dem Trisulfid, die durch Petroläther getrennt werden konnten. Das in Petroläther unlösliche Trisulfid enthielt etwas amorphen Schwefel, der nach dem Lösen des Trisulfids in Benzol zurückblieb.

Nach der Autoxydation hatte das Produkt um 0.0726 g zugenommen, entspr. 3.62 % der Einwage; ber. 2.69 % nach Gleichung IV. Durch Titration mit Jod wurde die Schwefeldioxyd-Menge bestimmt. Sie betrug 0.0190 g (0.95 % der Einwage), entspr. 1/8 Mol. nach Gleichung II.

Zur Darstellung größerer Mengen Trisulfid wurden I. 12.744, II. 12.570 g Thio-ke-ton in einem mit Phosphor-pentoxyd gefüllten Exsiccator während 6 Tagen autoxydiert. Die Gewichtszunahme betrug I. 0.381 g, II. 0.404 g (2.99 % und 3.21 % der Einwage) = 111 % und 119 % d. Th. nach Gleichung IV. Durch Extrahieren mit tiefsiedendem Petroläther wurden 13 g (51.5 % der Einwage) = 168 % d. Th. nach Gleichung IV, schwach grünblau gefärbtes Benzophenon isoliert. Aus dem unlöslichen Rückstand konnten durch Extraktion mit Benzol und Zusatz von tiefsiedendem Petroläther 9.5 g Trisulfid vom Schmp. 121° erhalten werden. Dies entspricht 37.5 % der Einwage oder 52 % d. Th. nach Gleichung IV. In den Mutterlauge(n) befand sich noch unreines Produkt. Ungelöst blieb in Schwefelkohlenstoff unlöslicher amorpher Schwefel (0.4 g).

2. Rasche Autoxydation von festem Thio-benzophenon bei Zimmer-Temperatur: 9.9 g Thio-benzophenon wurden mit ungefähr der 10-fachen Menge Glaskugeln in einer Saugflasche mit trockenem Sauerstoff geschüttelt und die aufgenommene Sauerstoff-Menge an einem angeschlossenen Gasometer bestimmt. Schon nach 24 Stdn. ist hier infolge der feinen Verteilung das Thio-ke-ton entfärbt. Es wurden 480 ccm Sauerstoff aufgenommen = 85.7% d. Th. nach Gleichung III. Entsprechend der hohen Sauerstoff-Aufnahme erhält man hier beim Aufarbeiten viel Benzophenon: 8 g = 81% der Einwage = 88% d. Th. nach Gleichung III, und wenig Trisulfid: 1.4 g = 14.1% der Einwage. Weiter entsteht Schwefel, der hier nicht bestimmt werden konnte, da er größtenteils an den Glaskugeln hängen blieb.

3. Rasche Autoxydation von Thio-benzophenon in Lösung bei Zimmer-Temperatur: 9.9 g Thio-benzophenon wurden in 50 ccm Benzol gelöst und in einer Schüttelbirne mit trockenem Sauerstoff kräftig geschüttelt. Nach 7 Stdn. war die Lösung fast völlig entfärbt; absorbiert waren 495 ccm Sauerstoff, entsprechend 88.4% d. Th. nach Gleichung III. Auch hier entsteht wie beim vorigen Versuch fast vollständig Benzophenon und nur wenig Trisulfid (0.3 g) und weiter amorpher Schwefel, der nicht quantitativ bestimmt werden konnte.

4. Langsame Autoxydation von Thio-benzophenon in Lösung bei Zimmer-Temperatur: Läßt man Thio-benzophenon in Petroläther-Lösung an trockner Luft 3—4 Wochen stehen, so scheidet sich Trisulfid in schönen Krystallen aus (etwas mit amorphem Schwefel verunreinigt). Der Versuch wurde nicht quantitativ verfolgt, doch ist das Trisulfid in größeren Mengen auf diese Weise hergestellt worden.

5. Autoxydation von reinem Thio-benzophenon bei 120°: Durch 5.01 g Thio-benzophenon wird während 30 Stdn. bei 120° trockner Sauerstoff geleitet und das abgespaltene Schwefeldioxyd in Natronlauge aufgefangen und durch Titration in Jodlösung bestimmt: 0.022 g = 0.43% der Einwage =  $\frac{1}{19}$  Mol d. Th. nach Gleichung II. Beim Aufarbeiten des grünen Oxydationsproduktes wurden 4.32 g Benzophenon = ca. 90% d. Th. nach Gleichung III erhalten, weiter 0.65 g = 80% d. Th. krystallisierter Schwefel vom Schmp. 118—119°.

#### Trisulfid $C_{26}H_{20}S_3$ .

Das Trisulfid kann nach Lösen in Benzol durch Zusatz von Petroläther in schönen Prismen erhalten werden, die bei ca. 124° unt. Zers. schmelzen, aber schon bei 120° tritt Blaufärbung der Krystalle ein. Eine gleiche Zersetzung erfolgt schon in kochender Benzol-Lösung, weshalb man beim Umkrystallisieren vorsichtig verfahren muß. Auch in der Kälte färben sich Lösungen beim längeren Stehen blau. Das Trisulfid ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform leicht löslich, schwer in Petroläther, Alkohol und Äther.

0.1414 g Sbst.: 0.3776 g  $CO_2$ , 0.0616 g  $H_2O$ . — 3.723 mg Sbst.: 9.890 mg  $CO_2$ , 1.660 mg  $H_2O$ . — 0.1290 g Sbst.: 0.2082 g  $BaSO_4$ . — 0.1528 g Sbst.: 0.2444 g  $BaSO_4$ . — 0.1505 g Sbst. in 17.55 g Benzol:  $\Delta$  0.114°.

$C_{26}H_{20}S_3$ .	Ber. C 72.90,	H 4.67,	S 22.42,	Mol.-Gew. 428.
	Gef. „ 72.85, 72.47,	„ 4.87, 4.99,	„ 22.17, 21.97.	„ 407.

Zur Untersuchung der Zersetzungsprodukte wurden 4.3 g Trisulfid 5 Min. auf 130° erhitzt. Bei der Destillation im Hochvakuum konnten 3.2 g reines Thio-benzophenon erhalten werden = 81% d. Th. Schmp. = 51°. Im Rückstand blieb 0.15 g amorpher Schwefel.

### 287. Julius Meyer und Willi Aulich: Zur Kenntnis des Hydrazin-Selenats.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Institutes d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 24. Juli 1928.)

Obwohl die Selensäure mit der Schwefelsäure sehr weitgehende Ähnlichkeit im physikalischen und chemischen Verhalten aufweist, zeigt sie einen bemerkenswerten Unterschied darin, daß die Selensäure-ester<sup>1)</sup> und wohl auch die Selenonsäuren<sup>2)</sup> explosiv sind, indem beim Erhitzen eine innere, explosionsartig verlaufende Oxydation stattfindet. Wir haben jetzt gefunden, daß auch eine unorganische Selensäure-Verbindung explosiven Charakter zeigen kann, und zwar das Hydrazin-Selenat  $H_2N.NH_2.HSeO_4$ .

Bei der Darstellung von rotem Selen, das durch Reduktion von Selensäure mit Salzsäure und Hydrazin-Hydrat gewonnen werden sollte, fiel ein krystallinisches Produkt aus, dessen rote Farbe auf Adsorption roten Selens zurückgeführt werden konnte. Bei der Einwirkung von Hydrazin-Hydrat auf verd. Selensäure erhielten wir ein farbloses Krystallpulver, das sich aber bald rot färbte und im farblosen Zustande folgende Zusammensetzung aufwies:

0.3620 g Sbst.: 0.1623 g Se. — 0.3024 g Sbst.: 0.1361 g Se. — 0.0963 g Sbst.: 13.5 ccm N (24°, 756 mm). — 0.1304 g Sbst.: 18.4 ccm N.

Ber. für saures Hydrazin-Selenat  $H_2N.NH_2.HSeO_4$  Se 44.7, N 15.8. Gef. Se 44.7, 45.0, N 15.5, 15.6.

Die rot gefärbten Produkte enthielten etwas weniger Stickstoff und etwas mehr Selen.

Das saure Hydrazin-Selenat entspricht in seinem Verhalten dem Hydrazin-Sulfat und ist z. B. wie dieses in kaltem Wasser schwer löslich. In kochendem Wasser löst es sich reichlich, ohne daß Zersetzung eintritt. Ist jedoch Salzsäure zugegen, so scheidet sich rasch Selen ab.

Beachtenswert ist aber der explosive Charakter dieses Stoffes im trocknen Zustande: Durch Berühren mit einem heißen Glasstabe, durch gelinden Schlag oder Stoß, selbst durch leichtes Reiben wird er zur Explosion gebracht, die auffallend brisant erfolgt. Hierbei tritt ein roter Rauch von sehr fein verteiltem Selen auf, während ein Teil des Selens die Unterlage schön rot färbt. In dem roten Rauche scheint ein Aerosol vorzuliegen, denn er setzt sich nur sehr langsam ab. Eine kleine Probe, ca. 0.2 g, Selenat wurden in einer Glasglocke durch Berührung mit einem heißen Glasstabe zur Explosion gebracht. Der rote Rauch brauchte über eine Stde. um sich einigermaßen in dem geschlossenen Gefäße abzusetzen. Wandung und Boden waren dann mit einem sehr dünnen Hauch von rotem Selen bedeckt. Auch durch

<sup>1)</sup> Jul. Meyer und W. Wagner, B. **55**, 1216 [1922].

<sup>2)</sup> R. Anschütz und Fr. Teutenberg, B. **57**, 1018 [1924].