

338. A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel:
Bemerkungen über die Einwirkung der Luft auf Thio-benzophenon
(10. Mitteilung¹⁾ über organische Schwefelverbindungen).

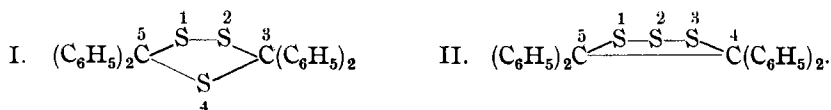
[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule, Charlottenburg.]

(Eingegangen am 12. September 1928.)

Es ist schon seit vielen Jahren bekannt²⁾ und wiederholt bestätigt worden, daß Thio-benzophenon bei der Einwirkung der Luft in Benzophenon übergeht. In dem Juni-Heft der Berichte¹⁾ hatten wir zuerst darauf hingewiesen, daß hierbei neben Benzophenon noch eine andere organische Verbindung entsteht, und hatten diese — unter Vorbehalt einer späteren Konstitutions-Bestimmung durch uns — nach Bildung, Aussehen und Verhalten beim Erwärmen etc. gekennzeichnet.

Da sich aus dem Juli-Heft der Berichte ergibt, daß diese interessante Verbindung unabhängig von uns von H. Staudinger und H. Freudenberger³⁾ erhalten worden ist, beeilen wir uns, unsere bisherigen Ergebnisse der Arbeiten zur Konstitutions-Ermittlung schon jetzt mitzuteilen, um durch unseren Vorbehalt die Untersuchungen Dritter nicht zu behindern.

Die fragliche Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{20}S_3$. Für die Aufklärung der Konstitution war ihr Verhalten beim Lösen und Schmelzen von Bedeutung; es tritt nämlich Zerfall unter Bildung von Thio-benzophenon und Schwefel ein. Hiernach liegt ein Trisulfid vor, und zwar entweder das Tetraphenyl-3.3.5.5-dimethyltrisulfid-1.2.4 (I) oder das Tetraphenyl-4.4.5.5-dimethyltrisulfid-1.2.3 (II). (Die Verbindungen I und II können auch Tetraphenyl-3.3.5.5-trithiol-1.2.4 und Tetraphenyl-4.4.5.5-trithiol-1.2.3 benannt werden.)



Wir geben Formel I den Vorzug, da wir vermuten, daß die Verbindung II in der Wärme unter Bildung von Schwefel und Tetraphenyl-äthylen zerfällt. Eine endgültige Entscheidung zwischen I und II kann nur durch eine durchsichtig verlaufende Synthese erbracht werden.

Verbindung I ist ein Derivat des bisher unbekanntes Benzhydrolthioäthers (III), welchen wir leicht durch Einwirkung von Diphenylbrom-methan auf Benzhydrylmercaptan erhalten konnten:



Dieser Thioäther (III) zerfällt, was man vielleicht als Stütze für die angenommene Konstitution des Trisulfids (vergl. I) ansehen kann, nach unseren Untersuchungen in der Wärme ebenfalls wie dieses unter Bildung von Thio-benzophenon.

¹⁾ 9. Mitteilung: B. **61**, 1375 [1928].

²⁾ L. Gattermann und Schulze, B. **29**, 2944 [1896].

³⁾ B. **61**, 1576 [1928]. — Nachschrift bei der Korrektur: Inzwischen ist von H. Staudinger und H. Freudenberger eine weitere Mitteilung erschienen (B. **61**, 1836 [1928]), welche unsere früheren diesbezüglichen Angaben bestätigt.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Tetraphenyl-trithiols (I und II).

23 g Thio-benzophenon wurden unter häufigem Umrühren an der Luft stehen gelassen. Die anfangs blauen Krystalle zerflossen nach kurzer Zeit, und die Farbe ging allmählich in ein schmutziges Grünblau über. Nach 4 Wochen war die Masse völlig fest geworden und ließ sich pulverisieren. Das fein zerriebene Reaktionsprodukt wurde mit 150 ccm Benzin (Sdp. 80—90°) so schnell wie möglich zum Sieden erhitzt und 1 Min. im Sieden gehalten⁴⁾. Die blaue Lösung wurde heiß vom Ungelösten abfiltriert; aus dem Filtrat begannen gewöhnlich schon nach wenigen Minuten sich farblose Krystalle abzuscheiden, die isoliert wurden. Die Ausbeuten sind recht schwankend; die Höchstaubeute betrug (bezogen auf das Rohprodukt) 15%. Zur Reinigung wurde die Substanz in wenig Benzol oder Chloroform bei Zimmer-Temperatur gelöst, die Lösung filtriert und diese mit viel Petroläther (Sdp. 30—40°) versetzt. Dieser Prozeß muß mehrmals wiederholt werden.

Man erhielt so das Tetraphenyl-trithiol in farblosen Krystallen. Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äthylbromid und Schwefelkohlenstoff; in der Kälte sind die Lösungen fast farblos, jedoch schon nach kurzem Stehen geht die Farbe in hellblau über und vertieft sich nach weiterem Stehenlassen. Schwer löslich sind die Krystalle in Petroläther, Ligroin und Benzin. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit gelber Farbe, die später in rotbraun übergeht. Einen scharfen Schmelzpunkt zeigt die Verbindung nicht. Bei ca. 124° tritt Schmelzen unter Zerfall in Thio-benzophenon ein (tief blaue Schmelze); dieser Zerfall macht sich schon bei geringeren Temperaturen dadurch bemerkbar, daß die Substanz sich bläulich färbt.

4.090 mg Sbst.: 10.925 mg CO₂, 1.785 mg H₂O. — 0.1550 g Sbst.: 0.2483 g BaSO₄. — 0.3710 g Sbst. in 11.25 g Benzol: $\Delta = 0.407^0$.

C₂₈H₂₀S₃. Ber. C 72.90, H 4.71, S 22.48, M 428. Gef. C 72.85, H 4.88, S 22.00, M 405.

Die Substanz löste sich zuerst farblos in Benzol, jedoch nahm die Lösung allmählich eine schwach blaue Farbe an (Zerfall in Thio-benzophenon). Es ist daher nötig, die Mol.-Gew.-Bestimmung so schnell wie möglich durchzuführen.

Darstellung des Benzhydrol-thioäthers (III) (nach Versuchen von J. Peter).

5 g Benzhydrylmercaptan⁵⁾ und 7 g Diphenyl-brom-methan wurden in 30 ccm trockenem Benzol unter Feuchtigkeits-Abschluß im CO₂-Strom rückfließend gekocht. Es trat allmählich eine starke Bromwasserstoff-Entwicklung ein, bis zu deren Aufhören (ca. 9 Stdn.) man erwärmte. Hierauf wurde das Benzol verjagt und der Rückstand, ein schmutzig-braunes Öl, zum größten Teil in Äther gelöst. Nachdem man vom Ungelösten abfiltriert hatte, wurde der Äther wieder verjagt; der Rückstand erstarrte in einer Kälte-Mischung und wurde auf Ton abgepreßt. Die Rohausbeute betrug 4 g. Aus Petroläther krystallisiert der Körper in vorzüglich ausgebildeten Prismen; man erhält so den Benzhydrol-thioäther (III) vom Schmp. 66.5° (farblose Schmelze). Taucht man

⁴⁾ Es ist nötig, schnell zu arbeiten, da sich sonst das Trisulfid zu erheblichem Teil zersetzt.

⁵⁾ Darstellung: H. Staudinger und J. Siegwart, B. 49, 1920 [1916].

die Substanz im Schmelzpunktröhrchen 30 Sek. in ein Bad von 275⁰, so erhält man eine blaue Schmelze (Bildung von Thio-benzophenon). Die Krystalle lösen sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, etwas grünstichiger Farbe. Die Substanz ist leicht löslich in Aceton und Alkohol.

4.535 mg Sbst.: 14.150 mg CO₂, 2.533 mg H₂O. — 87.235 mg Sbst.: 53.990 mg BaSO₄, C₂₆H₂₂S. Ber. C 85.25, H 6.06, S 8.76. Gef. C 85.10, H 6.25, S 8.50.

339. H. A. Bahr und Th. Bahr: Die Kohlenoxyd-Spaltung an Nickel.

(Eingegangen am 5. September 1928.)

Über die Kohlenoxyd-Spaltung: $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2 + 39\text{ Cal.}$ an den Metallen der Eisengruppe besteht ein sehr umfangreiches Schrifttum, das hier nicht im einzelnen kritisch dargestellt werden soll. Es ist für den vorliegenden Zweck nur insoweit berücksichtigt worden, als unmittelbare Beziehungen zu den Ergebnissen der nachstehenden Arbeit vorhanden sind.

Von den älteren Bearbeitern des Gleichgewichts $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ war besonders Boudouard¹⁾ der Ansicht, die Oxyde der Eisenmetalle seien die Katalysatoren dieses Vorganges. Später drang jedoch die Anschauung durch, die Metalle selbst katalysierten den Vorgang und nicht ihre Oxyde²⁾. Diese Auffassung ist heute noch die fast allgemein übliche, doch tauchen gerade in neuester Zeit Stimmen auf, auch die Metalle selbst seien nicht die eigentlichen Katalysatoren, sondern gewisse, aus den Metallen erst gebildete Carbide, eine Auffassung, die übrigens schon vor langer Zeit von Hilpert und Dieckmann³⁾ geäußert worden ist, ohne daß diese aber einen experimentellen Beweis für diese Anschauung erbracht hätten. Noch ganz kürzlich hat Ulr. Hofmann⁴⁾ hinsichtlich der Kohlenoxyd-Spaltung am Eisen diese Ansicht ausgesprochen und durch röntgenspektrographische Aufnahme des am Eisen ausgeschiedenen Kohlenstoffs das Vorhandensein des Carbides Fe₃C und eines höheren „X-Carbides“ nachgewiesen. Er vermutet, daß das Carbid Fe₃C durch Kohlenoxyd in ein kohlenstoff-reicheres „X-Carbid“ übergeführt wird, das sofort wieder in Kohlenstoff und Fe₃C zerfalle. Die vorliegende Arbeit hat die Aufgabe, den Kohlenoxyd-Zerfall in seinen Einzelheiten aufzuklären, von einer anderen Seite angefaßt.

Der Kohlenoxyd-Zerfall ist früher fast ausschließlich unter dem Gesichtspunkt der Änderung der Gasphase mit der Temperatur verfolgt worden. Das geschah durch Untersuchung eingeschlossener, ruhender Gasvolumina, die über dem gewählten Katalysator als Bodenkörper standen. Dem Bodenkörper selbst wurde wenig oder gar keine Aufmerksamkeit geschenkt. Erst die Entwicklung der neueren Synthesen mit Hilfe von Wassergas brachte die Frage des Bodenkörpers, die Frage nach der Rolle des Katalysators, in den Vordergrund des Interesses. Die Veränderung des Katalysators kann

1) Boudouard, *Compt. rend. Acad. Sciences* **128**, 98, 307; **C. 1899**, I 406, 556.

2) Schenck und Zimmermann, **B. 36**, 1231, *Stahl u. Eisen* **25**, 758; **C. 1906**, II 381.

3) Hilpert und Dieckmann, **B. 48**, 1281 [1915], *Ges. Abhandl. Kohle* **7**, 46.

4) Ulr. Hofmann, **B. 61**, 1180 [1928].