

lekel (C₈H₁₄)₃ des durch Aluminiumbromid teilweise dehydrogenisierten Hydrindans ist.

Die Existenz einer *trans*-Form des Hydrindans widerspricht der Ansicht Mohrs, nach welcher das aus je einem 6- und 5-gliedrigen Ring kondensierte System in der *trans*-Form nicht existieren kann, da ein solches System eine hohe Spannung besitzen müßte, was beim *cis*- und *trans*-Dekalin nicht der Fall ist. Doch unterliegt es mit Rücksicht auf die obigen Daten keinem Zweifel, daß ein zweites Stereoisomeres des Hydrindans wohl existenzfähig ist.

Unsere Beobachtungen stimmen mit den Versuchen Hückels¹³⁾ überein, der die *cis*- und *trans*-Hydrindanone isolierte. Die Existenz von *trans*-Hydrindanon ist wegen der vermutlich hohen Spannung seines Ringsystems ebenfalls schwer mit der Ansicht Mohrs in Einklang zu bringen.

259. A. Schönberg, O. Schütz und J. Peter: Über die Einwirkung aliphatischer Diazo-Verbindungen auf Aryl- schwefelchloride und Mercaptane. (13. Mitteilung¹⁾ über organische Schwefelverbindungen.)

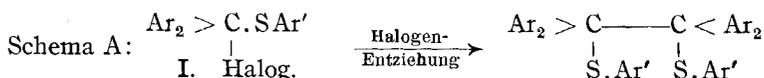
[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 30. April 1929.)

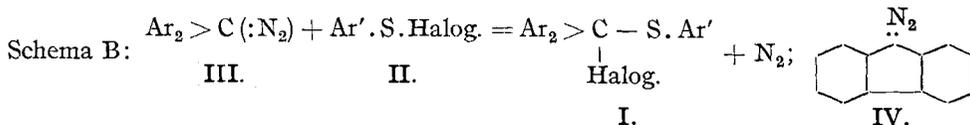
Im Anschluß an unsere Synthese aromatischer Mercaptole¹⁾ aus Disulfiden und Diazo-Verbindungen:



haben wir nach einer Methode gesucht, um die bisher unbekanntenen Halogenide der Halbmercaptole²⁾ darzustellen, in der Hoffnung, daß ihre aromatischen Vertreter (I) bei Halogen-Entziehung unter Bildung von (dissoziations-fähigen?) Thioäthern (Schema A) reagieren werden:

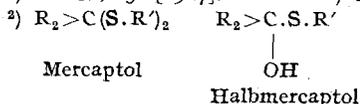


Die Halogenide aromatischer Halbmercaptole (I) lassen sich, wie wir fanden, überraschend einfach durch Einwirkung der Aryl-schwefelhalogenide (II) auf aromatisch substituierte aliphatische Diazo-Verbindungen (III) erhalten. Wir berichten in dieser Mitteilung über den Umsatz von Diphenyl-diazomethan und Diphenylen-diazomethan (IV) mit Phenyl-schwefelchlorid und *o*-Nitrophenyl-schwefelchlorid.



¹³⁾ A. 451, 132 [1927].

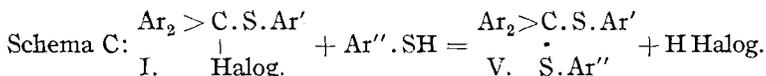
¹⁾ 12. Mitteil.: B. 62, 440 [1929].



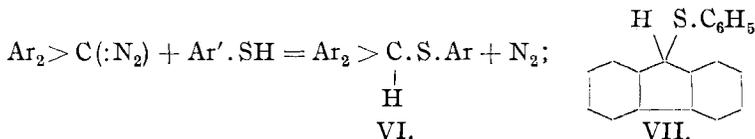
Der nahe liegende Gedanke, Halogenide der Halbmercaptole durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Halbmercaptole zu erhalten, hat sich bisher nicht realisieren lassen.

Die Reaktion (Schema B) erfolgt in der Regel schon bei Zimmer-Temperatur, z. B. reagiert bei dem Umsatz von Diphenyl-diazomethan (III, Aryl = C₆H₅) mit *o*-Nitrophenyl-schwefelchlorid (II, Aryl = *o*-NO₂.C₆H₄) jeder Tropfen der Diazo-Lösung heftig unter N₂-Entwicklung mit dem gelösten Aryl-schwefelchlorid, so daß in wenigen Minuten der Umsatz beendet ist; in anderen Fällen, z. B. bei einem analogen Umsatz mit dem bisher unbekanntem Di-β-naphthyl-diazomethan (III, Aryl = β-C₁₀H₇), vollzieht sich der Umsatz viel langsamer.

Über die Chemie der Halogenide der Halbmercaptole — die Bearbeitung dieses von uns erschlossenen Gebietes bleibt ausdrücklich vorbehalten —, insbesondere über ihr Verhalten gegen halogen-entziehende Mittel, werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten; hier sei nur auf ihr Verhalten gegen Arylmercaptane hingewiesen (vergl. Schema C), da man durch Umsatz des Halbmercaptol-halogenides (I) mit dem Mercaptan Ar''.SH leicht zu unsymmetrischen Mercaptolen (V) gelangen kann, die bisher nicht beschrieben wurden.



Wir haben weiterhin auch aromatisch substituierte aliphatische Diazo-Verbindungen mit Mercaptanen umgesetzt, was bisher nicht geschehen ist:



Die Reaktion wurde mit Diphenyl-diazomethan und Diphenylen-diazomethan (IV) einerseits, mit Phenylmercaptan, α-Naphthylmercaptan und Benzylmercaptan andererseits durchgeführt. Hierbei wurden farblose Verbindungen erhalten, die farblos schmolzen; es ist bemerkenswert, daß sie sich bei höherer Temperatur tiefblau bzw. bei den Diphenylen-Verbindungen rot färbten.

Bei der Einwirkung von Phenylmercaptan auf Diphenylen-diazomethan hofften wir, die beiden Stereoisomeren von VII, deren Existenz die Ausführungen von Schlenk und Bergmann³⁾ voraussehen lassen, zu erhalten, jedoch konnte aus dem Reaktionsprodukt nur eine Verbindung in Krystallen isoliert werden. Neben diesen Krystallen wurden nur ölige oder harzige Massen erhalten, welche möglicherweise das andere Stereoisomere enthalten.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Diphenyl-[*o*-nitrophenyl-mercapto]-chlor-methan durch Einwirkung von *o*-Nitrophenyl-schwefelchlorid auf Diphenyl-diazomethan.

5 g *o*-Nitrophenyl-schwefelchlorid⁴⁾, *o*-NO₂.C₆H₄.S.Cl, in 50 ccm absol. Äther wurden tropfenweise mit einer Lösung von 5.5 g Di-

³⁾ A. 463, 131 [1928].

⁴⁾ Darstellung: Th. Zincke und Fr. Farr, A. 391, 57 [1912].

phenyl-diazomethan⁵⁾, $(C_6H_5)_2C(:N)_2$, in 35 ccm absol. Äther versetzt. Jeder Tropfen rief eine lebhafte Stickstoff-Entwicklung hervor, und nach kurzer Zeit schieden sich gelbe Krystalle ab, die nach 15 Stdn. isoliert und aus viel Äther umkrystallisiert wurden. Das in der Überschrift genannte Chlor-methan $(C_6H_5)_2C(Cl).S.C_6H_4.NO_2(-o)$ wurde so in gut ausgebildeten goldgelben Stäbchen erhalten (Ausbeute 8 g). Die Krystalle zeigten einen unscharfen Zers.-Pkt. von etwa 137° (sehr abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens); bei etwa 145° klare rote Schmelze. Das Chlor-methan ist schwer löslich in Petroläther und Äther, leicht in Chloroform; in konz. Schwefelsäure löst es sich mit orangeroter Farbe.

0.1507 g Sbst.: 0.3582 g CO₂, 0.0557 g H₂O. — 0.1898 g Sbst.: 0.1297 g BaSO₄. — 0.1925 g Sbst.: 0.0788 g AgCl. — 0.1597 g Sbst.: 5.2 ccm N (15°, 767 mm).

$C_{16}H_{14}O_2NSCl$. Ber. C 64.12, H 3.97, S 9.01, Cl 10.03, N 3.94.

Gef. „ 64.84, „ 4.14, „ 9.38, „ 10.13, „ 3.89.

Versetzt man eine Lösung des Chlor-methans in Benzol (0.17 g in 5 ccm) tropfenweise mit einer Lösung von 0.1 g Silberperchlorat in 5 ccm Benzol, so färbt jeder Tropfen die Einflußstelle und ihre Umgebung orange. Das Chlor des Chlor-methans ist sehr reaktionsfähig und läßt sich leicht gegen andere Gruppen austauschen (siehe weiter unten).

Darstellung des Diphenyl-bis-[*o*-nitrophenyl-mercapto]-methans (Di-*o*-nitrophenyl-mercaptol des Benzophenons) durch Einwirkung von *o*-Nitrophenyl-mercaptan auf Diphenyl-[*o*-nitrophenyl-mercapto]-chlor-methan.

1.5 g des Chlor-methans und 0.8 g Nitrophenyl-mercaptan in 35 ccm trockenem Benzol wurden rückfließend unter Feuchtigkeits-Abschluß im Kohlensäure-Strom⁶⁾ gekocht, bis die anfangs lebhafte Salzsäure-Entwicklung aufgehört hatte. Hierauf wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Äther umkrystallisiert. So wurde das oben genannte Mercaptol $(C_6H_5)_2C(S.C_6H_4.NO_2)_2$ in gelben Nadeln in fast theoretischer Ausbeute erhalten. Es schmolz unscharf unter Zersetzung bei etwa 146° (braune Schmelze) und löste sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

0.4390 mg Sbst.: 10.230 mg CO₂, 1.520 mg H₂O. — 0.1920 g Sbst.: 0.1939 g BaSO₄. — 0.1151 g Sbst.: 6.1 ccm N (17.5°, 758 mm).

$C_{25}H_{18}O_4S_2N_2$. Ber. C 63.26, H 3.82, N 5.90, S 13.51. Gef. C 63.57, H 3.87, N 6.21, S 13.87.

Darstellung von Diphenyl-phenylmercapto-[*o*-nitrophenyl-mercapto]-methan durch Einwirkung von Phenylmercaptan auf Diphenyl-[*o*-nitrophenyl-mercapto]-chlor-methan.

3.5 g des Chlor-methans und 1.3 g Phenylmercaptan in 40 ccm trockenem Benzol wurden auf dem Wasserbade rückfließend unter Feuchtigkeits-Abschluß im Kohlensäure-Strom so lange erwärmt, bis die anfangs lebhafte

⁵⁾ Darstellung: Staudinger, Anthes und Pfenninger, B. 49, 1928 [1916]. Dort auch ein allgemein gehaltener Hinweis, daß Diphenyl-diazomethan sich mit Verbindungen, welche die Gruppe —S.Cl enthalten (Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Schwefelchlorür und Zinckesche Schwefelchlorid-Verbindungen) umsetzt. Bei diesen Reaktionen wird — soweit die Resultate veröffentlicht sind —, Diphenyl-diazomethan in Diphenyl-dichlor-methan übergeführt.

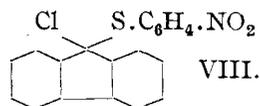
⁶⁾ Um die Einwirkung des Luft-Sauerstoffs auf das Mercaptan auszuschalten.

Salzsäure-Entwicklung fast aufgehört hatte (nach etwa 3 Stdn.). Hierauf wurde das Benzol verjagt und der Rückstand aus Äther umkrystallisiert. So wurde das Mercaptol $(C_6H_5)_2C(S.C_6H_5)(S.C_6H_4.NO_2)$ in großen, gelben Krystallen erhalten, die bei 134^0 unscharf schmolzen; gelbe Schmelze, die sich bei höherer Temperatur rot färbte. Das Mercaptol ist sehr schwer löslich in Petroläther und löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

3.520 mg Subst.: 9.070 mg CO_2 , 1.465 mg H_2O . — 17.160 mg Subst.: 18.860 mg $BaSO_4$. — 3.870 mg Subst.: 0.1225 ccm N (22^0 , 725 mm).

$C_{25}H_{19}O_2NS_2$. Ber. C 69.89, H 4.45, N 3.26, S 14.93. Gef. C 70.29, H 4.65, N 3.49, S 15.09.

Darstellung von 9-Chlor-9-[*o*-nitrophenyl-mercapto]-fluoren (VIII) durch Einwirkung von *o*-Nitrophenyl-mercaptan auf Diphenylen-diazomethan.



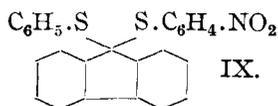
Zu 6.0 g *o*-Nitrophenyl-mercaptan in 45 ccm absol. Äther wurde eine konz. Lösung von 4.5 g Diphenylen-diazomethan⁷⁾ in absol. Äther portionsweise gegeben (Feuchtigkeits-Abschluß und Kohlensäure-Atmosphäre). Es trat lebhaft Stickstoff-Entwicklung ein. Nach 24 Stdn. hatten sich gelbe Nadeln (3.5 g) abgeschieden, welche mit den aus den eingengteten Mutterlaugen erhaltenen Mengen aus Äther umkrystallisiert wurden. So wurde das 9-Chlor-9-[*o*-nitrophenyl-mercapto]-fluoren in guter Ausbeute erhalten. Es hat einen unscharfen Zers.-Pkt. bei etwa 120^0 , der sehr von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig ist. Die Schmelze der Substanz war gelb, bei höherer Temperatur rotbraun. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit schmutzig gelber Farbe. In Äther und Petroläther schwer, in Chloroform und Benzol leicht löslich.

0.1982 g Subst.: 0.1354 g $BaSO_4$. — 3.925 mg Subst.: 9.350 mg CO_2 , 1.295 mg H_2O . — 19.920 mg Subst.: 8.135 mg $AgCl$. — 4.485 mg Subst.: 0.1715 ccm N (23^0 , 726 mm).

$C_{19}H_{12}O_2NSCl$. Ber. C 64.48, H 3.42, N 3.96, S 9.06, Cl 10.0.

Gef. „ 64.98, „ 3.69, „ 4.21, „ 9.38, „ 10.1.

Darstellung von 9-Phenylmercapto-9-[*o*-nitrophenyl-mercapto]-fluoren (IX) durch Einwirkung von Phenylmercaptan auf 9-Chlor-9-[*o*-nitrophenyl-mercapto]-fluoren (VIII).



3 g 9-Chlor-9-[*o*-nitrophenyl-mercapto]-fluoren (VIII) wurden in 65 ccm (natrium-trocknem) Benzol mit 1.2 g Phenylmercaptan in einer Kohlensäure-Atmosphäre am Rückflußkühler bis zur Beendigung der Salzsäure-Entwicklung gekocht (6 Stdn.). Hierauf wurde das Lösungsmittel verjagt und das zurückbleibende Öl in eine Eis-Kochsalz-Mischung gestellt. Beim Kratzen der Gefäßwände mit einem Glasstab krystallisierte das Öl; die ausgeschiedenen Krystalle wurden auf Ton abgepreßt und mehrmals aus Äther umkrystallisiert. Ausbeute 3.5 g. So wurde das Mercaptol (IX) erhalten, welches einen unscharfen Schmp. bei $127-129^0$ zeigte; gelbe Schmelze, die sich beim höheren Erhitzen braunrot färbte. Die Substanz ist schwer löslich in Petroläther,

⁷⁾ H. Staudinger und A. Gaule, B. 49, 1951 [1916].

leichter in Äther, leicht in Benzol und löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

4.080 mg Sbst.: 10.480 mg CO₂, 1.490 mg H₂O. — 0.1957 g Sbst.: 0.2166 g BaSO₄. — 4.375 mg Sbst.: 0.1372 ccm N (22°, 726 mm).

C₂₅H₁₇O₂NS₂. Ber. C 70.22, H 4.01, N 3.27, S 15.00. Gef. C 70.07, H 4.08, N 3.46, S 15.20.

Einwirkung von Phenyl-schwefelchlorid auf Diphenyl-diazomethan.

Zu einer Lösung von 9 g Diphenyl-diazomethan in 50 ccm absol. Äther ließ man unter Abschluß von Luft und Feuchtigkeit tropfenweise eine Lösung von 7.5 g Phenyl-schwefelchlorid⁸⁾ in 50 ccm absol. Äther unter Umschütteln hinzutropfen; während des Zutropfens trat lebhaft Gasentwicklung ein.

Wir haben davon abgesehen, das Umsetzungsprodukt als solches zu isolieren, sondern haben es in gelöster Form ohne wesentliche Reinigung mit *o*-Nitrophenylmercaptan umgesetzt. Es trat nach Schema C Bildung des schon erwähnten Diphenylphenylmercapto-[*o*-nitrophenylmercapto]-methans ein. Durch diesen Umsatz ist die Bildung von Diphenylphenylmercapto-chlor-methan, (C₆H₅)₂C(Cl).S.C₆H₅ (X), bei der Einwirkung von Diphenyl-diazomethan auf Phenyl-schwefelchlorid sichergestellt.

Darstellung von Diphenylphenylmercapto-[*o*-nitrophenylmercapto]-methan durch Einwirkung von *o*-Nitrophenylmercaptan auf das Umsetzungsprodukt aus Diphenyl-diazomethan und Phenyl-schwefelchlorid.

Die ätherische Lösung von Diphenylphenylmercapto-chlor-methan (X) wurde 2 Tage sich selbst überlassen, dann bei Zimmer-Temperatur auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingeeengt, vom Ausgefallenen filtriert und der Rest des Äthers im Vakuum verjagt, wobei ein Öl hinterblieb; 3 g dieses Öles wurden mit 1.7 g *o*-Nitrophenylmercaptan in 40 ccm trockenem Benzol versetzt und die Lösung im Kohlensäure-Strom unter Feuchtigkeits-Abschluß zum Sieden erhitzt, bis die anfangs lebhaft entwickelte Salzsäure-Entwicklung nur noch schwach war. Hierauf wurde das Benzol verjagt und der Rückstand in siedendem Äther aufgenommen. In der Kälte fielen gelbe Krystalle (1.5 g), die zur Analyse wiederholt aus Äther umgelöst werden. Schmp. 133–135°. So wurde das Diphenylphenylmercapto-[*o*-nitrophenylmercapto]-methan erhalten, das identisch war mit einem Produkt, welches nach (C₆H₅)₂C(Cl).C₆H₄.NO₂ + C₆H₅.SH = (C₆H₅)₂C(S.C₆H₅)(S.C₆H₄.NO₂) + HCl, wie oben beschrieben, entsteht.

3.980 mg Sbst.: 10.170 mg CO₂, 1.555 mg H₂O. — 4.175 mg Sbst.: 0.1372 ccm N (21°, 718 mm). — 21.045 mg Sbst.: 22.420 mg BaSO₄.

C₂₅H₁₉O₂NS₂. Ber. C 69.89, H 4.45, N 3.26, S 14.93. Gef. C 69.71, H 4.37, N 3.60, S 14.63.

Darstellung von Diphenylphenylmercapto-methan durch Einwirkung von Phenylmercaptan auf Diphenyl-diazomethan.

Zu einer Lösung von 12 g Diphenyl-diazomethan in 80 ccm absol. Äther wurden 13.6 g Phenylmercaptan hinzugegeben und die Luft des Reaktionsgefäßes mit trockener Kohlensäure verdrängt, um eine Oxydation des Phenylmercaptans durch den Luft-Sauerstoff zu verhindern. Hierauf wurde das

⁸⁾ H. Lecher und F. Hohlschneider, B. 57, 757 [1924].

Gefäß mit einem Quecksilber-Verschluss versehen und, vor Licht geschützt, sich selbst überlassen. Nach kurzer Zeit setzte eine lebhaft Gasentwicklung ein, und die anfangs rotviolette Farbe der Lösung hellte sich im Laufe von 3 Tagen allmählich nach gelb auf (gleichzeitiges Aufhören der Gasentwicklung). Jetzt wurde der Äther verjagt und der Rückstand aus Petroläther (Sdp. 30–50°) umkrystallisiert. So wurde der sich durch große Krystallisationsfähigkeit auszeichnende Thioäther $(C_6H_5)_2CH.S.C_6H_5$ in guter Ausbeute in farblosen Nadeln erhalten. Schmp. 78°; die Schmelze war farblos, färbte sich jedoch im Vakuum, 4 Min. in ein Bad von 250° getaucht, blau. Der Thioäther war identisch mit einer Verbindung, die nach Bistrzycki und Risi⁹⁾ durch Abspaltung von Kohlensäure aus α -Phenylmercaptodiphenyl-essigsäure, $(C_6H_5)_2C(S.C_6H_5).COOH$, erhalten wurde.

0.1475 g Sbst.: 0.4482 g CO_2 , 0.0799 g H_2O .

$C_{18}H_{16}S$. Ber. C 82.6, H 5.8. Gef. C 82.9, H 6.06.

Darstellung von Diphenyl- α -naphthylmercapto-methan durch Einwirkung von α -Naphthylmercaptan auf Diphenyl-diazomethan.

Der Umsatz wurde wie oben beschrieben durchgeführt (5.5 g Diphenyl-diazomethan, 5.5 g α -Naphthylmercaptan, 40 ccm Äther). Die anfangs rotviolette Lösung hellte sich nach einigen Tagen unter Gasentwicklung nach gelb auf. Jetzt wurde der Äther verjagt und der Rückstand in heißem Petroläther gelöst. In der Kälte fielen farblose Krystalle, welche bei 77–78° schmolzen. Die Schmelze war farblos und färbte sich im Vakuum, 4 Min. in ein Bad von 250° getaucht, blau. Der so erhaltene Thioäther $(C_6H_5)_2CH.S.C_{10}H_7$ war identisch mit einem Präparat, welches nach R. Knoll¹⁰⁾ durch Erwärmen von Diphenyl-methylbromid und α -Naphthylmercaptan erhalten wurde.

4.190 mg Sbst.: 12.970 mg CO_2 , 2.215 mg H_2O .

$C_{23}H_{18}S$. Ber. C 84.7, H 5.5. Gef. C 84.45, H 5.91.

Darstellung von Diphenyl-benzylmercapto-methan durch Einwirkung von Benzylmercaptan auf Diphenyl-diazomethan.

Diese Einwirkung verlief langsamer als diejenige von Phenylmercaptan auf Diphenyl-diazomethan. 10 g Diphenyl-diazomethan wurden mit 12.8 g Benzylmercaptan in 60 ccm absol. Äther unter den oben beschriebenen Bedingungen umgesetzt. Erst nach 14 Tagen hatte das anfangs rotviolette Reaktionsprodukt eine gelbe Farbe angenommen. Dann wurde auf 30 ccm eingeeengt und von einer geringen Menge farbloser Krystalle, welche sich als Tetraphenyl-äthylen erwiesen, abfiltriert. Das auf 80 ccm aufgefüllte Filtrat wurde mit verd. wäßriger Natronlauge, hierauf mit Wasser geschüttelt und die so von Benzylmercaptan befreite Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Äthers hinterblieb ein Öl, welches in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung teilweise erstarrte. Die auf gekühltem Ton abgepreßte, ölige Krystallmasse ergab 8 g Krystalle, die zur Analyse 2-mal aus Alkohol und darauf aus Petroläther (Sdp. 30–50°) umgelöst

⁹⁾ A. Bistrzycki und J. Risi, *Helv. chim. Acta* 8, 586 [1925].

¹⁰⁾ R. Knoll, *Journ. prakt. Chem.* [2] 113, 43 [1926]; *C.* 1926, II 1144.

wurden. So wurde das Diphenyl-benzylmercapto-methan, $(C_6H_5)_2CH \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, erhalten; Schmp. 70.5° , die Schmelze war farblos, färbte sich jedoch, 2 Min. in ein Bad von 240° getaucht, blau. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol und Petroläther, in konz. Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe.

4.180 mg Sbst.: 12.670 mg CO_2 , 2.420 mg H_2O . — 19.865 mg Sbst.: 15.310 mg $BaSO_4$.

$C_{20}H_{18}S$. Ber. C 82.70, H 6.25, S 11.05. Gef. C 82.79, H 6.47, S 10.59.

Darstellung von 9-Phenylmercapto-fluoren (VII) durch Einwirkung von Phenylmercaptan auf Diphenylen-diazomethan.

3 g Diphenylen-diazomethan¹¹⁾, 5 g Phenylmercaptan in 180 ccm Petroläther (Sdp. $30-50^\circ$) wurden unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen umgesetzt. Die Gasentwicklung war sehr schwach; daher wurden erst nach 3 Wochen die farblosen Krystalle, die sich ausgeschieden hatten, isoliert. Zur Reinigung wurden sie aus Äther umgelöst und so das 9-Phenylmercapto-fluoren in farblosen Krystallen erhalten, die einen unscharfen Schmp. bei 215° unter Rotfärbung zeigten. Die Verbindung ist in Alkohol und Eisessig schwer löslich und zeigt mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion.

4.415 mg Sbst.: 13.410 mg CO_2 , 1.940 mg H_2O . — 82.020 mg Sbst.: 72.500 mg $BaSO_4$.

$C_{19}H_{14}S$. Ber. C 83.2, H 5.1, S 11.7. Gef. C 82.9, H 4.92, S 12.14.

Darstellung des Di- β -naphthyl-keton-Hydrazons^{11a)}.

Die Darstellung wurde nach einer Vorschrift durchgeführt, welche Reddelien¹²⁾ veröffentlicht hat. Äquimol. Mengen Di- β -naphthylketimid und Hydrazin-Hydrat wurden in Alkohol gelöst und die Lösung am Rückflußkühler gekocht. Nach 1-stdg. Kochen wurde die Lösung etwas eingengt; in der Kälte fiel dann das in der Überschrift genannte Hydrazon in fast farblosen Nadelchen aus, welche sich leicht in heißem Alkohol, Äther, Benzol, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Petroläther lösten. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 148° . Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotoranger Farbe.

3.990 mg Sbst.: 12.480 mg CO_2 , 1.965 mg H_2O . — 4.630 mg Sbst.: 0.3970 ccm N (22° , 726 mm).

$C_{21}H_{16}N_2$. Ber. C 85.14, H 5.45, N 9.46. Gef. C 85.29, H 5.51, N 9.47.

Darstellung von Di- β -naphthyl-diazomethan.

8 g Hydrazon des Di- β -naphthyl-ketons wurden in 80 ccm Benzol mit 12 g gelbem Quecksilberoxyd so lange in einer geschlossenen Flasche bei Zimmer-Temperatur geschüttelt, bis die Lösung tief bordeauxrot war. Hierauf wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum bei etwa 30° bis auf etwa 40 ccm eingengt. Die so erhaltene benzolische Lösung schied, nachdem man sie in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung gebracht hatte, violette Blättchen ab, welche aus Tetrachlorkohlenstoff bei $30-40^\circ$ umkrystallisiert wurden.

¹¹⁾ H. Staudinger und A. Gaule, B. **49**, 1951 [1916].

^{11a)} Nach Versuchen von Th. Stolpp.

¹²⁾ G. Reddelien, B. **54**, 3125 [1921].

Einen scharfen Schmelzpunkt hat das Diazomethan-Derivat $(C_{10}H_7)_2C(N_2)$ nicht, da es bei höherer Temperatur in das entsprechende Ketazin $(C_{10}H_7)_2C:N.N:C(C_{10}H_7)_2$ übergeht. Es ist in heißem Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff löslich, in konz. Schwefelsäure löst es sich mit sehr intensiver blauvioletter Farbe. Wir haben die Farbe des Striches von Diphenyl-diazomethan, Diphenylen-diazomethan und Di- β -naphthyl-diazomethan miteinander verglichen: Die Farben sind rotviolett, rot und blauviolett.

4.610 mg Sbst.: 0.3803 ccm N (21^0 , 726 mm).

$C_{21}H_{14}N_2$. Ber. N 9.51. Gef. N 9.16.

Darstellung von Di- β -naphthyl-ketazin.

Man löste 5 g Di- β -naphthyl-diazomethan in 100 ccm Benzol und kochte mehrere Stunden rückfließend in Kohlensäure-Atmosphäre. Nach dem Erkalten isolierte man die ausgefallenen Krystalle und löste sie 2-mal aus heißem Anisol bei 120^0 um. So wurde das schon weiter oben formulierte Ketazin in kleinen, orangegelben Krystallen erhalten, welche im zugeschmolzenen Röhrchen bei $263-264^0$ zu einer klaren, roten Schmelze schmolzen. Das Ketazin ist sehr schwer löslich in Äther, Alkohol und Benzol, leichter in heißem Anisol und Phenetol. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe.

4.525 mg Sbst.: 14.860 mg CO_2 , 2.255 mg H_2O . — 4.370 mg Sbst.: 0.1887 ccm N (22^0 , 726 mm).

$C_{42}H_{28}N_2$. Ber. C 89.92, H 5.04, N 5.00. Gef. C 89.62, H 5.55, N 4.78.