

wäßrigem Aceton schöne Tafeln vom Schmp. 149–150° bildete und den wir durch Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat als Tricyclensäure charakterisierten.

8.038, 5.518 mg Sbst. neutralisierten 2.701, 1.806 mg KOH; ber. 2.654, 1.822 mg KOH.

12. Versuch zum oxydativen Abbau des 5-Phenyl-2.3-camphyliden-2.3-dihydro-furans.

5 g „Furan“ mischten wir mit reinstem Benzol und schüttelten mit 12.8 g KMnO_4 in pottasche-alkalischer Lösung 20 Stdn. bei Raum-Temperatur, dann 10 Stdn. bei 50–60°. Bei der üblichen Aufarbeitung zeigte sich, daß ein erheblicher Teil des Ausgangsmaterials trotz großen Permanganat-Überschusses unangegriffen war. Der mit Wasserdampf flüchtige Teil der Oxydationsprodukte bestand im wesentlichen aus Camphenilon, das wir als Semicarbazon daraus isolieren konnten. Seine Reinigung erforderte gründliches Waschen mit Äther und wiederholtes Umkrystallisieren aus wäßrigem Methanol. Schmp. 222–223° unt. Zers.; die Mischprobe mit einem Standard-Präparat schmolz ebenso; Ausbeute 0.22 g

3.730 mg Sbst.: 0.705 ccm N (737 mm, 16°).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ (195.16). Ber. N 21.54. Gef. N 21.65.

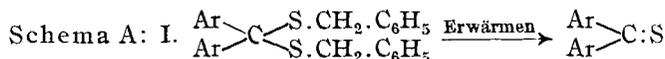
Aus dem Rückstand der Wasserdampf-Destillation endlich ließen sich 0.35 g Benzoesäure herausarbeiten, die wir gleichfalls durch Schmp. und Misch-Schmp. als solche charakterisierten.

372. Alexander Schönberg und Otto Schütz: Über die Beziehungen zwischen der Dissoziations-Tendenz von Thio-acetalen und von Verbindungen der Äthan-Reihe; ein Beitrag zur Hexaphenyl-äthan-Forschung. (14. Mitteilung über organische Schwefelverbindungen.¹⁾)

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

(Eingegangen am 31. Mai 1929.)

I. Vor einiger Zeit²⁾ haben wir gezeigt, daß die Benzyl-thioacetale aromatischer Ketone (I) teilweise überraschend wärme-empfindliche Körper sind, und daß ihr thermischer Zerfall nach:



verläuft. Es entstehen die den Benzyl-thioacetalen entsprechenden Thio-ketone³⁾ — falls letztere unter den Versuchs-Bedingungen, bei denen die Zersetzung vorgenommen wird, beständig sind —, sonst erhält man ihre Zersetzungsprodukte.

Hinsichtlich des Reaktions-Mechanismus haben wir jetzt gefunden, daß bei der thermischen Zersetzung der Benzyl-thioacetale (I) neben den Thio-

¹⁾ 13. Mittel.: B. 62, 1663 [1929].

²⁾ A. 454, 47 [1927].

³⁾ In dieser Mitteilung wird in Ergänzung früherer Untersuchungen die Darstellung von *p,p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon und Thio-xanthion $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CS} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ durch thermische Zersetzung der entsprechenden Benzylmercaptole XIII resp. XX beschrieben.

2. Gruppe: Thio acetale gleicher oder sehr ähnlicher Wärme-Beständigkeit (gleicher oder sehr ähnlicher Dissoziations-Tendenz), verglichen mit derjenigen von V:



3. Gruppe: Thio-acetale geringerer Wärme-Beständigkeit (größerer Dissoziations-Tendenz), verglichen mit derjenigen von V:

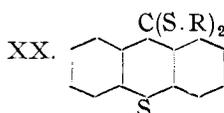
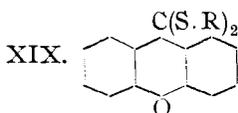
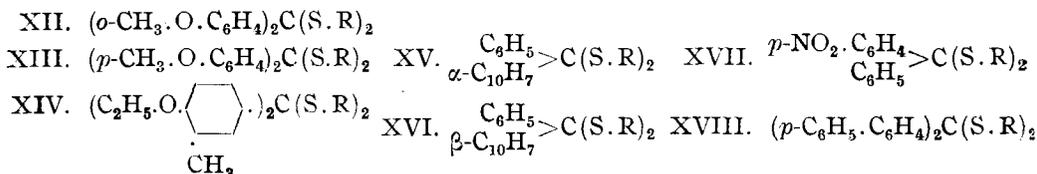
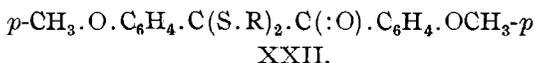
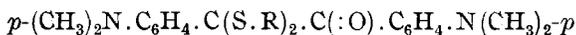


Tabelle II (R = C₆H₅·CH₂·S—).

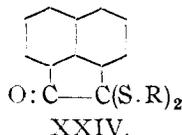
Thio-acetale geringerer Wärme-Beständigkeit (größerer Dissoziations-Tendenz), verglichen mit derjenigen von C₆H₅·C(S.R)₂·C(:O)·C₆H₅ (XXI):



XXII.

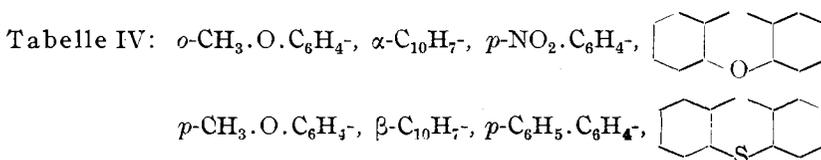
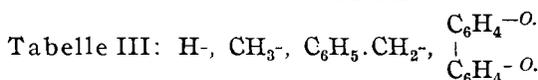


XXIII.



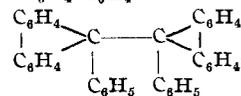
Auswertung des experimentellen Materials.

Aus Tabelle I ergibt sich, daß ein Ersatz der angekreuzten Phenylgruppen des Benzyl-thioacetals des Benzophenons $\times \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ > \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C(S.CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (Va) durch die Radikale, welche Tabelle III auf-führt, dissoziations-hemmend, ein Ersatz durch diejenigen Radikale, welche die Tabelle IV zeigt, dissoziations-begünstigend wirkt; ein Ersatz durch *p*-Chlor-phenyl ist von geringem Einfluß auf die Dissoziations-Tendenz.

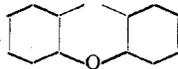


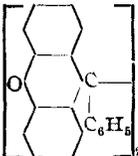
Die Resultate gewinnen an Interesse, wenn man sie mit den Resultaten vergleicht, welche die Hexaphenyl-äthan-Forschung geliefert hat. Sie hat ergeben, das ein symmetrischer Ersatz von 2 resp. 4 resp. 6 Phenylgruppen des Hexaphenyl-äthans durch die Radikale, welche in Tabelle III zusammengefaßt sind, zu Verbindungen kleinerer Dissoziations-Tendenz

führt⁵⁾, während ein analoger Ersatz durch die Radikale der Tabelle IV Verbindungen größerer Dissoziations-Tendenz liefert⁶⁾.

⁵⁾ $[\text{H}_3\text{C}\cdot]_2$, $[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot]_2$, $\left[\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}\right]_2$, $\left[\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_3\text{C}\cdot \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}\right]_2$ dissoziieren nicht unter Versuchs-Bedingungen, bei welchen Hexaphenyl-äthan schon teilweise in Radikale zerfallen ist. Daß der symmetrische Ersatz von je zwei Phenylgruppen des Hexaphenyl-äthans durch 2 Biphenylenreste $-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4-$ dissoziations-hemmend wirkt, ergibt sich aus den Beobachtungen am , vergl. W. Schlenk und Mitarbeiter, B. 43, 1753 [1910].

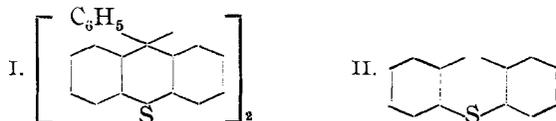
⁶⁾ Die dissoziations-begünstigende Wirkung von $p\text{-C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4-$ und $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4-$ im Vergleich mit der Phenylgruppe ergibt sich aus Folgendem: $[(p\text{-C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}\cdot]$ und $[(p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}\cdot]$ zeigen keine resp. sehr geringe Neigung zur Assoziation unter Bedingungen, bei welchen Hexaphenyl-äthan kaum dissoziiert ist, vergl. W. Schlenk und Mitarbeiter, A. 372, 1 [1910] und K. Ziegler und E. Boye, A. 458, 248 [1927]. Die dissoziations-begünstigende Wirkung von $o\text{-CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4-$, $p\text{-CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4-$, α - resp. $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7-$ gegen-

über der Wirkung einer Phenylgruppe und von  gegenüber der Wirkung zweier Phenylgruppen ergibt sich aus folgenden Zusammenstellungen der Dissoziationskonstanten K.

- | | |
|--|---|
| 1) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot]_2$ | K = 0.0028 (Lösungsmittel: schmelzendes Naphthalin; Walden, Chemie der freien Radikale, Leipzig 1924, S. 289) |
| 2) $\left[\begin{array}{c} \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}\right]_2$ | K = 0.029 (Lösungsmittel: schmelzendes Naphthalin; Walden, Chemie der freien Radikale, Leipzig 1924, S. 289) |
| 3)  | K = 0.049 (Lösungsmittel: schmelzendes Naphthalin; Walden, Chemie der freien Radikale, Leipzig 1924, S. 288) |
| 4) $\left[\begin{array}{c} o\text{-CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}\right]_2$ | K = 0.027 (Lösungsmittel: schmelzendes <i>p</i> -Dichlor-benzol; l. c. S. 291) |
| 5) $\left[\begin{array}{c} p\text{-CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}\right]_2$ | K = 0.0165 (Lösungsmittel: schmelzendes <i>p</i> -Dichlor-benzol; l. c. S. 291) |
| 6) $\left[\begin{array}{c} \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}\right]_2$ | K = 0.35 (Lösungsmittel: schmelzendes <i>p</i> -Dichlor-benzol; l. c. S. 290) |

Bei einem Vergleich der Dissoziationskonstanten ist zu berücksichtigen, daß schmelzendes Naphthalin dissoziations-begünstigend wirkt gegenüber schmelzendem *p*-Dichlor-benzol (Walden, S. 298). Leider sind die Dissoziationskonstanten der Äthan-Derivate 1–6 in ein und demselben Lösungsmittel noch nicht bestimmt worden.

Untersuchungen über die Größe der Dissoziationskonstante von I liegen noch nicht vor. Daß aber der symmetrische Ersatz von zwei Phenylgruppen des Hexaphenyl-äthans durch das 2-wertige Radikal II dissoziations-begünstigend wirkt, folgt aus den Angaben von Schlenk und Mair, A. 394, 178 [1912], welche zeigen, daß I in schmelzendem



Benzol zu 14% in die Radikale zerfallen ist. Unter analogen Bedingungen ist Hexaphenyl-äthan nur sehr wenig dissoziiert (Walden, S. 113).

Leider ist das Material der Hexaphenyl-äthan-Forschung noch recht lückenhaft, so ist z. B. nicht bekannt, ob ein Ersatz der Phenylgruppen des Hexaphenyl-äthans durch *p*-Chlor-phenyl oder durch $C_6H_5 \cdot O \cdot \langle \text{---} \rangle$ oder durch $C_6H_5 \cdot C(O) \cdot \langle \text{---} \rangle$ (dissoziationsbegünstigend oder -hemmend wirkt?).

Auf Grund der oben mitgeteilten experimentellen Ergebnisse glauben wir folgende „Regel“ aufstellen zu können: „Führt ein symmetrischer Ersatz von 2 resp. 4 resp. 6 Phenylgruppen des Hexaphenyl-äthans durch 1- oder 2-wertige Reste zu einer Verbindung mit größerer [kleinerer] Dissoziations-Tendenz, so führt ein analoger Ersatz (Ersatz ein oder beider angekreuzter Phenylgruppen), welche man am Benzophenon-dibenzyl-thioacetal (V) vornimmt, ebenfalls zu einer Verbindung mit größerer [kleinerer] Dissoziations-Tendenz“. Diese „Regel“ ist nur durch die Annahme zu erklären, daß es dieselben Ursachen sind, welche die solvolytische Dissoziation der Äthane und die thermische Dissoziation der Benzyl-thioacetale hervorrufen und regeln. Hält man z. B. die sterische Erklärung der Dissoziation des Hexaphenyl-äthans: „Sechs so voluminöse Substituenten wie Phenyl vermögen einen so engen Raum, wie ihn Äthan bietet, vielleicht nicht ohne Zwang oder gar nicht auszufüllen⁸⁾“ für richtig (welcher Erklärung wir uns übrigens keineswegs anschließen wollen), so muß man die vergleichsweise große Dissoziations-Tendenz des Benzyl-thioacetals des Benzophenons (V) etwa wie folgt begründen: „Wegen der räumlichen Größe der Phenylgruppen ist es unmöglich, zwei Phenylgruppen und zwei Benzylmercaptogruppen⁹⁾ stabil um ein Kohlenstoff-Atom zu gruppieren.“

Wir halten die oben eingehend besprochene Regel von den Beziehungen zwischen der Dissoziations-Tendenz der Äthane und der Wärme-Beständigkeit der ihnen entsprechenden Benzyl-thioacetale für so gut begründet, daß, wie wir glauben, die Berechtigung besteht, analoge Beziehungen bei der Beurteilung der Dissoziations-Tendenz noch unbekannter Verbindungen in der Äthan-Reihe annehmen und vorhersagen zu dürfen.

So vermuten wir, — vergl. die Eingruppierung von XXI und XIV in Tabelle I —, daß das unbekanntes Hexaphenyl-butanon, $[(C_6H_5)_2(C_6H_5 \cdot CO)C]_2$, schwieriger dissoziieren wird als Hexaphenyl-äthan und letzteres schwieriger als das Äthan-Derivat $[(C_6H_5)(\overset{4}{C_2H_5 \cdot O})\overset{3}{C_6H_5}\{\overset{3}{CH_3}\})_2C]_2$.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß eine ganz ähnliche Regel, wie die oben abgeleitete, sich auf Grund einer vergleichenden Untersuchung der Dissoziations-Tendenz von Verbindungen der Äthan-Reihe mit der

7) Die Verbindungen $[(C_6H_5)_2 \overset{Ar}{\text{C}}]_2$, $[C_6H_5 \overset{Ar_2}{\text{C}}]_2$ und $[Ar_3C]_2$
 (Ar = Cl ·  resp. $C_2H_5 \cdot O \cdot$ )
 resp. $C_6H_5 \cdot CO \cdot$ ) sind noch nicht bekannt.

⁸⁾ Henrich, Theorien d. organ. Chemie, 4. Aufl., S. 333.

⁹⁾ Benzylmercapto-: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot$.

Dissoziations-Tendenz entsprechender polymerer Thio-aldehyde^{10a)} und Thio-ketone^{10a)} hat aufstellen lassen¹⁰⁾.

Wir sind daher berechtigt, die [thermische] Dissoziation der Benzyl-thioacetale nicht nur mit der [solvolytischen] Dissoziation gewisser Äthan-Derivate, sondern auch mit der [thermischen] Dissoziation polymerer Thio-ketone und Thio-aldehyde in direkte Parallele zu stellen und diese Dissoziations-Erscheinungen auf dieselben Ursachen zurückzuführen.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß gewisse Benzyl-thioacetale — sie sind in Tabelle I, Gruppe 2 und 3, zusammengefaßt — in thermischer Hinsicht sehr empfindliche Verbindungen sind und schon bei mäßiger Temperatur mit relativ großer Geschwindigkeit sich zersetzen, unter Bildung der ihnen entsprechenden Thio-ketone, Benzylmercaptan und einer Reihe anderer Zerfallsprodukte. Auf eine Anzahl Benzyl-thioacetale mit relativ großer thermischer Beständigkeit wird hingewiesen; sie sind in Tabelle I, Gruppe 1, zusammengefaßt. — 2. Es wird gezeigt, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, damit eines von zwei Benzyl-thioacetalen als wärme-beständiger angesehen werden kann; die Untersuchungs-Methoden — im wesentlichen Mikro-methoden — werden beschrieben. — 3. Ein Vergleich der Dissoziations-Tendenz der Benzyl-thioacetale mit der Dissoziations-Tendenz korrespondierender Glieder der Äthan-Reihe (z. B. $\text{H}_2\text{C}(\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit $[\text{H}_3\text{C}-]_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-]_2$) hat weitgehende Analogie ergeben: thermisch beständigen Benzyl-thioacetalen entsprechen Verbindungen der Äthan-Reihe mit geringer Dissoziations-Tendenz und umgekehrt. Auf die Bedeutung dieses Befundes für die Lösung des sogenannten „Hexaphenyl-äthan-Problems“ wird hingewiesen. — 4. Es werden auf Grund der oben erwähnten Beziehungen Vermutungen ausgesprochen hinsichtlich der Dissoziations-Tendenz bisher unbekannter Äthan-Derivate wie $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})\text{C}-]_2$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(p\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}-]_2$.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von M. Arend, U. Ostwald und F. Kaplan).

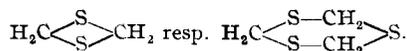
Allgemeines über die Technik der Untersuchung von Benzyl-thioacetalen, $\overset{\text{A}}{\text{A}}>\text{C}(\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (A = H, R- resp. Ar-) hinsichtlich ihrer relativen Wärme-Beständigkeit (relativen Dissoziations-Tendenz).

Zwei Thio-acetale, welche man hinsichtlich ihrer relativen Wärme-Beständigkeit untersuchen will, werden zu diesem Ziel der gleichen, durch Dauer und Temperatur-Höhe genau definierten Wärme-Behandlung unterworfen. Untersucht wurden die Thio-acetale als solche — also nicht in gelöstem Zustand —, um die Gefahr einer katalytischen Beeinflussung der Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls durch das Lösungsmittel auszuschalten.

Die Untersuchung der Thio-acetale X—XXIV hinsichtlich ihrer relativen Wärme-Beständigkeit (verglichen mit der Wärme-Beständigkeit von V) ist in kurzer Zeit mit geringen Substanzmengen durchzuführen. Die Thio-acetale nämlich sind farblose oder fast farblose (schwach gelbe) Substanzen,

¹⁰⁾ A. Schönberg, B. 62, 195 [1929].

^{10a)} Es handelt sich um Verbindungen der Di- resp. Trithian-Reihe.



die Thio-ketone, welche in der Wärme aus ihnen entstehen (Schema A), sind intensiv blau oder grün. Wie man dies benutzen kann, um die relative Wärme-Beständigkeit der Thio-acetale X—XXIV zu untersuchen, mag folgendes Beispiel erläutern:

Um die relative thermische Beständigkeit des Benzophenon-dibenzylmercaptols (V) und des *o,o'*-Dimethoxy-benzophenon dibenzylmercaptols (XII) festzustellen, wurden Proben beider Substanzen in zwei gleiche, einseitig geschlossene Capillarröhrchen gebracht, diese evakuiert¹¹⁾ und im Vakuum zugeschmolzen. Hierauf wurden beide Röhrchen in ein vorgewärmtes Bad von 163° getaucht. Nach 1.5 Min. zog man die Röhrchen aus dem Bade; beide Substanzen waren geschmolzen. Die Schmelze des Benzophenon-dibenzylmercaptols war farblos, die von XII blau (Bildung von *o,o'*-Dimethoxy-thio-benzophenon, $(o\text{-CH}_3\text{.O. C}_6\text{H}_4)_2\text{CS}$). Die Schmelze des Benzophenon-dibenzylmercaptols (V) erstarrte nach kurzer Zeit und zeigte den unveränderten Schmelzpunkt 145.5°, woraus sich ergab, daß dieses Mercaptol im Gegensatz zu dem Mercaptol XII durch obige Wärme-Behandlung nicht zersetzt worden war. Das Benzophenon-dibenzylmercaptol ist somit wärme-beständiger als das *o,o'*-Dimethoxy-benzophenon-dibenzylmercaptol (XII).

Bei diesen vergleichenden Untersuchungen der Wärme-Beständigkeit zweier Substanzen ist es zur Erzielung richtiger Beobachtungs-Ergebnisse erforderlich, daß die Capillaren, in denen die beiden Proben erhitzt werden, gleich sind, denn die Farbintensität der Schmelze, hängt natürlich auch von der Schichtdicke der Schmelze ab, auch ist die Glasdicke der Capillaren von Einfluß: ist eine Capillarenwand dünn, so wird der Inhalt schnell bis zur Temperatur des Bades erwärmt, bei dickwandigen Capillaren ist das Gegenteil der Fall.

Die Temperatur, bei welcher die Untersuchung der Thio-acetale X bis XXIV hinsichtlich ihrer relativen Wärme-Beständigkeit durchgeführt wurde, war immer so gewählt, daß beide Substanzen in geschmolzenem Zustande, also unter analogen Bedingungen vorlagen (es wurde also nicht die Wirkung einer Wärme-Behandlung eines festen Körpers mit derjenigen einer Schmelze verglichen). Eine wesentliche Abhängigkeit der relativen Wärme-Beständigkeit zweier Thio-acetale von der Temperatur haben wir nicht feststellen können; niemals wurde beobachtet, daß die Resultate zweier Untersuchungen, welche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden, sich widersprachen.

Bei einem Teil der Thio-acetale, welche in Gruppe I der Tabelle I zusammengefaßt sind, folgt die relativ große thermische Beständigkeit (im Vergleich mit derjenigen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{S. CH}_2\text{. C}_6\text{H}_5)_2$, V) aus der Tatsache, daß diese bei Temperaturen unzersetzt destilliert werden können, bei welchen der Vergleichskörper (Benzophenon-dibenzylmercaptol, V) schon nach sehr kurzer Zeit sich zersetzt (Blaufärbung; Bildung von Thio-benzophenon nach Schema A). Bei einem anderen Teil ergibt sich die relativ große thermische Beständigkeit (im Vergleich mit V) aus der Tatsache, daß der Schmelzpunkt dieser Thio-acetale bei einer bestimmten Wärme-Behandlung nicht verändert wird, während der des Vergleichskörpers V wesentlich herabgesetzt ist und beim Vergleichskörper schon äußerlich der Zerfall zu erkennen ist (Blau-Färbung).

¹¹⁾ Um den Luft-Sauerstoff, welcher mit Thio-benzophenon reagiert, auszuschließen.

Benzylmercaptol des *o, o'*-Dimethoxy-benzophenons (XII).

3.5 g *o, o'*-Dimethoxy-benzophenon¹²⁾ wurden 12 Stdn. mit 8 g Oxalylchlorid am Rückflußkühler gekocht und hierauf das Reaktionsprodukt auf dem siedenden Wasserbade im Vakuum erwärmt, bis nichts mehr überdestillierte. Der Rückstand — das Ketochlorid des *o, o'*-Dimethoxy-benzophenons — wurde mit 4 g Benzylmercaptan in 25 ccm trockenem Benzol bis zur Beendigung der Salzsäure-Entwicklung zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde das Benzol verjagt und der Rückstand, ein braunes Öl, mit wenig Methanol übergossen; nach längerem Stehen schieden sich Krystalle ab, die man aus Methanol umlöste. So wurde das Benzylmercaptol in farblosen Krystallen erhalten, welche sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe lösten. Der Körper schmolz bei 107—108° fast farblos (Stich nach gelbgrün) und färbte sich bei höherer Temperatur grünblau.

4.070 mg Subst.: 10.740 mg CO₂, 2.170 mg H₂O. — 21.095 mg Subst.: 22.085 mg BaSO₄.

C₂₀H₂₈O₂S₂. Ber. C 73.66, H 5.97, S 13.59. Gef. C 73.45, H 6.05, S 14.37.

Über die Resultate der vergleichenden Untersuchung der Wärme-Beständigkeit der Benzylmercaptole des *o, o'*-Dimethoxy-benzophenons (XII) und des Benzophenons (V) ist schon oben berichtet.

Vergleichende Untersuchung der Wärme-Beständigkeit der Benzylmercaptole des *p, p'*-Dimethoxy-benzophenons¹³⁾ (XIII) und des Benzophenons¹⁴⁾ (V).

Proben beider Substanzen wurden, wie oben beschrieben, 2 Min. in ein Bad von 150° getaucht. Die Schmelze des *p, p'*-Dimethoxy-benzophenon-dibenzylmercaptols war gelbgrün (Zersetzung): der Vergleichskörper (V) war farblos geschmolzen. Er erstarrte beim Herausnehmen aus dem Bade und zeigte unveränderten Schmelzpunkt. Daher ist das Benzophenon-dibenzylmercaptol wärme-beständiger als das *p, p'*-Dimethoxy-benzophenon-dibenzylmercaptol.

Darstellung von *p, p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon durch thermische Zersetzung von *p, p'*-Dimethoxy-benzophenon-dibenzylmercaptol (XIII).

Die Zersetzung des Mercaptols (3 g) wurde in einem Claisen-Kolben vorgenommen, welcher mit einer Apparatur verbunden war, wie sie für eine Vakuum-Destillation üblich ist. Man erwärmte den Kolben und seinen Inhalt 1 Stde. durch ein Ölbad, dessen Temperatur man allmählich von 170° auf 225° steigerte, während dieser Zeit war der Kolben mit einer laufenden Wasserstrahl-Pumpe verbunden. Hierauf wurde der tiefblaue Kolben-Inhalt in heißem Alkohol aufgenommen; aus dieser Lösung fiel in der Kälte ein öliges Produkt, welches auf Ton gestrichen und im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Nach 3-tägigem Liegen im Exsiccator krystallisierte man die Masse, welche inzwischen fest geworden war, aus Äther um und erhielt so blaue, wohl ausgebildete Krystalle (Schmp. 117—118°), die sich als *p, p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon erwiesen (Ber. C 69,8, H 5.4. Gef. C 69,53, H 5.20). Schmelzpunkt-Mischprobe mit

¹²⁾ A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, B. **61**, 1375 [1928].

¹³⁾ Darstellung: Schönberg und Schütz, A. **454**, 52 [1927]. Das *p, p'*-Dimethoxy-benzophenon-dibenzylmercaptol schmolz farblos bei 81.5°.

¹⁴⁾ Dargestellt nach Posner, B. **35**, 2345 [1902].

einem Präparat, dargestellt nach L. Gattermann¹⁵⁾, ergab keine Depression.

Benzylmercaptol des Phenyl- α -naphthyl-ketons (XV).

6 g Keton¹⁶⁾ wurden mit 5.3 g PCl_5 innig gemischt und 1.5 Stdn. im Ölbad am Rückflußkühler auf 150–160° erhitzt. Nach Entfernung des Phosphoroxychlorids im Vakuum auf siedendem Wasserbad wurde der braune, ölige Rückstand mit 7 g Benzylmercaptan in 40 ccm Benzol bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung gekocht (ca. 16 Stdn.). Hierauf wurde das Benzol verjagt, der Rückstand in Äther gelöst und die Lösung mit verd. Natronlauge, darauf mit Wasser geschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers blieb eine dicke, sirupöse Masse zurück, aus der sich nach mehrtägigem Stehen auf dem Boden des Kolbens eine feste Kruste absetzte. Der ölige Bestandteil wurde mit wenig heißem Alkohol entfernt und die Kruste, welche zurückblieb, aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton (1:3) umkrystallisiert.

Das Mercaptol (XV) wurde so in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 136° erhalten. Die Schmelze war schwach grünlich und wurde bei höherer Temperatur blaugrün. In konz. Schwefelsäure war das Mercaptol mit tief dunkelroter Farbe löslich.

3.935 mg Sbst.: 11.605 mg CO_2 , 2.120 mg H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{S}_2$. Ber. C 80.52, H 5.67. Gef. C 80.43, H 6.03.

Vergleichende Untersuchung der Wärme-Beständigkeit der Benzylmercaptole des Phenyl- α -naphthyl-ketons (XV) und des Benzophenons (V).

Nachdem die Proben beider Substanzen 1.5 Min. in ein Bad von 170° getaucht worden waren, war die Schmelze des Phenyl- α -naphthyl-keton-dibenzylmercaptols grünblau. Der Vergleichskörper war farblos und erstarrte nach dem Erkalten sofort; der Schmelzpunkt hatte sich nicht verändert. Daher ist das Benzophenon-dibenzylmercaptol wärme-beständiger als das Phenyl- α -naphthyl-keton-dibenzylmercaptol.

Benzylmercaptol des Phenyl- β -naphthyl-ketons (XVI).

3 g Keton¹⁷⁾ wurden mit 3.5 g Oxalylchlorid 12 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Entfernung der im Vakuum auf dem siedenden Wasserbad flüchtigen Produkte blieb ein braunes Öl zurück, welches mit 3.5 g Benzylmercaptan in 50 ccm Benzol rückfließend gekocht wurde, bis keine Salzsäure mehr entwich. Nach Vertreiben des Benzols hinterblieb ein Öl, das (zur Entfernung des überschüssigen Benzylmercaptans) in Äther aufgenommen, mit wäßriger Natronlauge und darauf mit Wasser geschüttelt wurde. Das nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers zurückbliebende Öl erstarrte nach einiger Zeit in Krystallen, die mehrere Male aus Alkohol umgelöst wurden. Man erhielt so das Mercaptol in farblosen Krystallen, die sich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe lösten. Schmp. 98°. Die Schmelze war farblos und wurde bei höherer Temperatur blau.

3.900 mg Sbst.: 11.570 mg CO_2 , 2.040 mg H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{S}_2$. Ber. C 80.52, H 5.67. Gef. C 80.91, H 5.85.

¹⁵⁾ B. 28, 2869 [1895].

¹⁶⁾ Dargestellt nach S. F. Acree, B. 37, 628 [1904].

¹⁷⁾ Dargestellt nach A. Schönberg, B. 58, 584 [1925].

Vergleichende Untersuchung der Wärme-Beständigkeit der Benzylmercaptole des Phenyl- β -naphthyl-ketons (XVI) und des Benzophenons (V).

Proben beider Substanzen wurden, wie oben beschrieben, in ein Bad von 170° 1 Min. getaucht. Während das Mercaptol des Phenyl- β -naphthyl-ketons eine grüne Schmelze lieferte, war die des Vergleichskörpers farblos. Die farblose Schmelze erstarrte zu Krystallen von unverändertem Schmelzpunkt. Daher ist das Benzophenon-dibenzylmercaptol wärme-beständiger als das Phenyl- β -naphthyl-keton-dibenzylmercaptol.

Benzylmercaptol des *p*-Chlor-benzophenons (X).

Durch eine Lösung von 5 g *p*-Chlor-benzophenon¹⁸⁾, 5.7 g Benzylmercaptan und etwas geschmolzenem Chlorzink in Eisessig leitete man einen getrockneten Salzsäure-Strom. Die Lösung, welche zuerst gelb war, nahm eine intensiv orangegelbe Farbe an, und es fiel ein Öl, das allmählich erstarrte. Die feste Phase wurde isoliert und zur weiteren Reinigung aus einer Mischung von Alkohol-Aceton (1 : 3) umkrystallisiert. Aus der Mutterlauge konnten durch Fällen mit Wasser weitere Mengen gewonnen werden. So wurde das in der Überschrift genannte Mercaptol erhalten; es ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton und löst sich in konz. H₂SO₄ rotgelb. Die farblosen Krystalle des Mercaptols zeigen einen Schmp. von 106 bis 107°; die bei dieser Temperatur farblose Schmelze nimmt bei höherer Temperatur eine blaue Farbe an.

3.945 mg Sbst.: 10.460 mg CO₂, 1.975 mg H₂O. — 22.010 mg Sbst.: 24.185 mg BaSO₄.

C₂₇H₂₃ClS₂. Ber. C 72.52, H 5.18, S 14.36. Gef. C 72.33, H 5.60, S 15.09.

Vergleichende Untersuchung der Wärme-Beständigkeit der Benzylmercaptole des *p*-Chlor-benzophenons (X) und des Benzophenons (V).

Die Untersuchung der thermischen Beständigkeit, wie oben beschrieben, durchgeführt, zeigte keinen Unterschied im Verhalten der beiden Körper. Beide Proben, einmal 1 Min. in ein Bad von 183° und das andere Mal 1.5 Min. in ein Bad von 175° getaucht, zeigten nach dem Herausnehmen aus dem Bade keinen Unterschied der Farbe. Die thermische Beständigkeit von beiden Mercaptolen ist innerhalb der Fehlergrenze der Untersuchungsmethode gleich.

Benzylmercaptol des *p, p'*-Dichlor-benzophenons (XI).

4 g *p, p'*-Dichlor-benzophenon¹⁹⁾ wurden mit 3.6 g PCl₅ innig gemischt und am Rückfließkühler 1 Stde. im Ölbad auf 150° (Badtemperatur) erbitzt. Phosphoroxchlorid, welches sich gebildet hatte, wurde auf siedendem Wasserbade im Vakuum abdestilliert und der Rückstand (das Ketochlorid des *p, p'*-Dichlor-benzophenons) in 25 ccm wasser-freiem Benzol gelöst. Zu der filtrierten Benzol-Lösung wurden 5 g Benzylmercaptan, in 20 ccm Benzol, gegeben, und auf dem Wasserbade rückfließend gekocht, bis die Salzsäure-Entwicklung aufhörte (ca. 12 Stdn.). Jetzt wurde das Benzol verjagt und der braune, ölige Rückstand mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert (Tierkohle!). Das Benzylmercaptol (farblose Blättchen) schmolz unscharf bei 90—95°. Die bei dieser Temperatur farblose Schmelze nahm bei höherer Temperatur eine blaue Farbe an. Das Mercaptol löste sich braungelb in konz. H₂SO₄.

3.925 mg Sbst.: 9.715 mg CO₂, 1.655 mg H₂O. — 18.520 mg Sbst.: 18.430 mg BaSO₄.

C₂₇H₂₁Cl₂S₂. Ber. C 67.33, H 4.60, S 13.33. Gef. C 67.50, H 4.71, S 13.67.

¹⁸⁾ Dargestellt nach M. Gomberg und L. H. Cone, B. **39**, 3278 [1906].

¹⁹⁾ Dargestellt nach M. Dittrich, A. **264**, 175 [1891].

Vergleichende Untersuchung der Wärme-Beständigkeit der Benzylmercaptole des *p, p'*-Dichlor-benzophenons (XI) und des Benzophenons (V).

Wie das Benzylmercaptol des *p*-Chlor-benzophenons (X) zeigte auch das Benzylmercaptol des *p, p'*-Dichlor-benzophenons im thermischen Verhalten keinen merklichen Unterschied gegen das Benzylmercaptol des Benzophenons. Als man z. B. Proben beider Substanzen in ein vorgewärmtes Bad von 172° 2 Min. eintauchte, erhielt man blaue Schmelzen; ein Unterschied in der Intensität der Farbe konnte nicht festgestellt werden. Versuchs-Bedingungen, bei denen die eine Substanz einwandfrei zersetzt, die andere unverändert war, konnten nicht ausfindig gemacht werden.

Benzylmercaptol des *p*-Nitro-benzophenons (XVII).

Posner²⁰⁾ gibt an, daß *p*-Nitro-benzophenon sich leicht mit Benzylmercaptan umsetzt. Er hat aber das entsprechende Mercaptol nicht isoliert. 4 g *p*-Nitro-benzophenon²¹⁾ wurden in Eisessig gelöst, 3 g wasser-freies Chlorzink und 4.5 g Benzylmercaptan hinzugegeben und die Lösung mit getrocknetem Salzsäuregas gesättigt. Die anfangs fast farblose Flüssigkeit färbte sich rot, und es fiel ein Öl aus, das allmählich erstarrte. Dieses wurde isoliert, wiederholt mit Eisessig gewaschen und dann mehrmals aus Ligroin umkrystallisiert. So wurde das Benzylmercaptol XVII vom Schmp. 101 bis 105° erhalten. Die Schmelze war farblos, bei höherer Temperatur färbte sie sich grün. In konz. Schwefelsäure löste sich das Mercaptol mit orange-roter Farbe.

4.145 mg Sbst.: 10.865 mg CO₂, 1.885 mg H₂O. — 3.825 mg Sbst.: 0.1352 ccm N (17°, 710 mm). — 79.440 mg Sbst.: 81.160 mg BaSO₄.
C₂₇H₂₃S₂NO₂. Ber. C 70.86, H 5.06, N 3.06, S 14.0. Gef. C 71.40, H 5.09, N 3.83, S 14.01.

Es gelang nicht, wie sich aus dem Schmelzpunkt und der Analyse ergab, das Mercaptol trotz häufigen Umlösens in völlig reinem Zustande zu erhalten.

Vergleichende Untersuchung der thermischen Beständigkeit der Benzylmercaptole des *p*-Nitro-benzophenons (XVII) und des Benzophenons (V).

Beide Proben wurden 1 Min. in einem Bade von 165° belassen. Die Schmelze des *p*-Nitro-benzophenon-dibenzylmercaptols war grün gefärbt, die des Benzophenon-dibenzylmercaptols farblos. Letzteres erstarrte und zeigte den unveränderten Schmelzpunkt. Somit ist das Benzophenon-dibenzylmercaptol wärme-beständiger als das *p*-Nitro-benzophenon-dibenzylmercaptol.

Benzylmercaptol des *m, m'*-Dimethyl-*p, p'*-diäthoxy-benzophenons (XIV) (Nach Versuchen von S. Nickel).

4 g Keton²²⁾ wurden mit 10 g Oxalylchlorid unter Feuchtigkeits-Abschluß am Rückflußkühler gekocht (ca. 6 Stdn.). Nach Verdampfen der leicht flüchtigen Anteile im Vakuum auf dem siedenden Wasserbade hinterblieb das Ketochlorid des *m, m'*-Dimethyl-*p, p'*-diäthoxy-benzophenons. Mit 3.6 g Benzylmercaptan in 15 ccm wasser-freiem Benzol wurde es am Rückflußkühler solange gekocht, bis die Salzsäure-Entwicklung fast aufgehört hatte (ca. 15 Stdn.). Hierauf wurde das Benzol verjagt und der ölige Rückstand mit wenig Methanol verrieben. Der in Methanol unlösliche Teil wurde isoliert, in Äther gelöst und die ätherische Lösung wiederholt mit wäßriger Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat

²⁰⁾ Posner, B. 35, 2350 [1902].

²¹⁾ Dargestellt nach Schroeter, B. 42, 3360, Anm. 2 [1909].

²²⁾ vergl. A. Schönberg, B. 58, 1797 [1925].

getrocknet. Nach Verjagen des Äthers hinterblieb ein Öl, das bald Krystalle abschied. Sie wurden aus Methanol umkrystallisiert und so das Mercaptol in farblosen Nadeln erhalten, welche bei 92—93° schmolzen. Die Schmelze war farblos und wurde bei höherer Temperatur blau. Die Lösungsfarbe des Mercaptols in konz. Schwefelsäure ist rot etwas gelbstichig; es ist leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Methanol.

4.140 mg Sbst.: 11.330 mg CO₂, 2.705 mg H₂O. — 0.1480 g Sbst.: 0.1306 g BaSO₄,
C₃₈H₃₆O₂S₂. Ber. C 74.97, H 6.9, S 12.14. Gef. C 74.66, H 7.3, S 12.12.

Vergleichende Untersuchung der Wärme-Beständigkeit der Benzylmercaptole des *m, m'*-Dimethyl-*p, p'*-diäthoxy-benzophenons (XIV) und des Benzophenons (V).

Proben beider Substanzen wurden 1 Min. in ein Bad von 159° getaucht. Die Schmelze des *m, m'*-Dimethyl-*p, p'*-diäthoxy-benzophenon-mercaptols war blaugrün (Zersetzung), die des Vergleichskörpers farblos. Letzterer erstarrte beim Erkalten und zeigte einen unveränderten Schmelzpunkt. Somit ist das Benzophenon-dibenzylmercaptol wärmebeständiger als das *m, m'*-Dimethyl-*p, p'*-diäthoxy-benzophenon-dibenzylmercaptol.

Benzylmercaptol des Xanthons (XIX).

Die Darstellung des Mercaptols ist schon von A. Schönberg und O. Schütz²³⁾ beschrieben worden. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das Xanthondichlorid, nicht wie dort beschrieben, in benzolischer Lösung mit Benzylmercaptan zu kochen, sondern in ätherischer, da bei der Temperatur des siedenden Benzols das Mercaptol schon zerfällt.

Die vergleichende Untersuchung der Wärme-Beständigkeit der Benzylmercaptole des Xanthons (XIX) und des Benzophenons (V) ist schon beschrieben²³⁾.

Benzylmercaptol des Thio-xanthons (XX)²⁴⁾.

6.2 g Thio-xanthon wurden durch 7-stdg. Kochen mit 13 g Oxalylchlorid in das Ketochlorid übergeführt und das Reaktionsprodukt auf dem siedenden Wasserbade im Vakuum zur Trockne gebracht. Das zurückbleibende feste Thio-xanthonchlorid wurde mit 10 g Benzylmercaptan in 35 ccm Benzol bis zur Beendigung der Salzsäure-Entwicklung am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde das Benzol verjagt und das zurückbleibende Mercaptol aus Petroläther umkrystallisiert. Es ist sehr leicht löslich in Benzol, schwerer in Petroläther. Das fast farblose, etwas gelbstichige Mercaptol schmolz nicht ganz scharf bei 83°. Die Schmelze war schwach grün und wurde bei höherer Temperatur braungrün. Es löste sich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe.

0.1596 g Sbst.: 0.4295 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.1583 g Sbst.: 0.2463 g BaSO₄.
C₂₇H₂₂S₃. Ber. C 73.25, H 5.01, S 21.74. Gef. C 73.39, H 5.27, S 21.37.

Vergleichende Untersuchung der Wärme-Beständigkeit der Benzylmercaptole des Thio-xanthons (XX) und des Benzophenons (V).

Proben beider Substanzen wurden 30 Sek. in ein Bad von 147° getaucht. Die Schmelze des Thio-xanthon-dibenzylmercaptols war intensiv braungrün, die Schmelze des Vergleichskörpers farblos. Letzterer erstarrte beim Reiben mit einem Platindraht und zeigte einen unveränderten Schmelzpunkt. Somit ist das Benzophenon-dibenzylmercaptol wärmebeständiger als das Thio-xanthon-dibenzylmercaptol.

²³⁾ A. 454, 51 [1927].

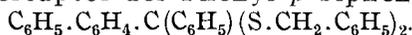
²⁴⁾ Nach Versuchen von Fr. Kaplan.

Bildung von Thio-xanthion bei der thermischen Zersetzung von Thio-xanthon-dibenzylmercaptol (XX).

Die Zersetzung wurde durchgeführt in Anlehnung an die Vorschrift, welche Schönberg und Schütz²⁵⁾ für die Zersetzung des Xanthon-dibenzylmercaptols (XIX) angeben. Das aus den Zersetzungsprodukten erhaltene

Thio-xanthion, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} C_6H_4$, war identisch mit einem Präparat, dargestellt durch Einwirkung von Thio-essigsäure auf Thio-xanthonchlorid, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CCl}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} C_6H_4$, nach Schönberg, Schütz und Kaplan²⁶⁾.

Dibenzylmercaptol des Phenyl-*p*-biphenylketons.



7.5 g Phenyl-biphenylketon²⁷⁾ wurden durch 6-stdg. Kochen mit 11 g Oxalylchlorid in das Chlorid übergeführt. Letzteres blieb nach Verdampfen der flüchtigen Anteile auf dem siedenden Wasserbade im Vakuum als braun-violette, feste Masse zurück. Das Ketchlorid wurde dann mit einer Lösung von 8 g Benzylmercaptan in 30 ccm Benzol mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Aufhören der anfangs ziemlich starken Salzsäure-Entwicklung wurde das Benzol im Vakuum verjagt und der Rückstand mit wenig Alkohol ausgewaschen. Der so erhaltene Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert. So wurde das Benzylmercaptol des Phenyl-*p*-biphenylketons in farblosen, feinen Nadeln vom Schmp. 108° erhalten; die bei dieser Temperatur farblose Schmelze wurde bei stärkerem Erhitzen blau. Das Mercaptol löste sich in konz. Schwefelsäure mit roter, etwas gelbstichiger Farbe.

21.390 mg Sbst.: 63.780 mg CO₂, 11.230 mg H₂O. — 21.830 mg Sbst.: 20.610 mg BaSO₄.

C₃₃H₂₈S₂. Ber. C 81.07, H 5.77, S 13.13. Gef. C 81.32, H 5.87, S 12.97.

Vergleichende Untersuchung der Wärme-Beständigkeit der Benzylmercaptole des Phenyl-*p*-biphenylketons und des Benzophenons (V).

Proben beider Substanzen wurden, wie oben beschrieben, in ein Bad von 200° getaucht und nach 20 Sek. herausgenommen. Die Schmelze des Phenyl-*p*-biphenylketonmercaptols war tief blau gefärbt, die des Benzophenonmercaptols schwach blau. Letzteres erstarrte nach Erkalten zu fast farblosen Krystallen, denen geringe Mengen eines blauen Öles beigemischt waren. Es gelang nicht, Versuchs-Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen die eine Substanz zersetzt, die andere völlig unverändert war.

Benzylmercaptol des *p, p'*-Di-biphenylketons (XVIII).

In Anlehnung an die Vorschriften von Strauß und Dützmänn²⁸⁾ wurde *p, p'*-Di-biphenylketon in das Ketchlorid übergeführt. Das aus 8.2 g Keton erhaltene Ketchlorid wurde in 50 ccm trockenem Benzol gelöst und die Lösung mit 14 g Benzylmercaptan am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis die Salzsäure-Entwicklung aufhörte. Hierauf wurde das Benzol im Vakuum verjagt, der Rückstand mit warmem Äther ausgezogen

²⁵⁾ A. 454, 52 [1927].

²⁶⁾ B. 61, 1382 [1928].

²⁷⁾ Darstellung nach Staudinger und Kon, A. 384, 97 [1911].

²⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 103, 43 [1921].

und die ätherische Lösung vom Ungelösten, das sich als Keton erwies, abfiltriert. Nach Verjagen des Äthers wurde ein Öl erhalten, das teilweise krystallisierte. Die auf Ton abgepreßten Krystalle zeigten nach häufigem Umlösen aus Alkohol keinen scharfen Schmelzpunkt. Zur weiteren Reinigung wurden sie bei Zimmer-Temperatur mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Aceton behandelt; die Lösung, vom Ungelösten abfiltriert, wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Alkohol umgelöst. Farblose Krystalle vom Schmp. 115—116°; die Schmelze war farblos und wurde bei höherer Temperatur blau. Das Mercaptol löste sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

4.180 mg Subst.: 12.690 mg CO₂, 2.115 mg H₂O. — 20.570 mg Subst.: 17.690 mg BaSO₄.

C₃₆H₃₂S₂. Ber. C 82.92, H 5.72, S 11.36. Gef. C 82.80, H 5.66, S 11.80.

Vergleichende Untersuchung der Wärme-Beständigkeit der Benzylmercaptole des *p,p'*-Di-biphenyl-ketons (XVIII) und des Benzophenons (V).

Bei einem, wie oben beschriebenen, Beständigkeits-Vergleich wurden Proben der Substanzen 3 Min. in ein Bad von 156° getaucht. Die Schmelze des *p,p'*-Di-biphenyl-keton-mercaptols war tiefblau gefärbt, die des Benzophenon-mercaptols war farblos. Letzteres erstarrte beim Herausnehmen und zeigte einen unveränderten Schmelzpunkt. So ist das Benzophenon-dibenzylmercaptol wärme-beständiger als das Di-biphenyl-keton-dibenzylmercaptol.

Über die thermische Beständigkeit der Thio-acetale, welche in Tabelle I, Gruppe 1, zusammengefaßt sind.

Über die große thermische Beständigkeit des Dibenzylmercaptols des Dibenzylketons (VIII) ist schon berichtet worden²⁹⁾.

Das Dibenzylmercaptol³⁰⁾ des Formaldehyds (VI) ist ebenfalls ein thermisch sehr beständiger Körper. Eine Probe der Substanz, in der üblichen Weise 2.5 Min. in ein Bad von 190° getaucht, lieferte eine farblose Schmelze, die nach kurzer Zeit erstarrte und einen unveränderten Schmelzpunkt zeigte; unter analogen Bedingungen war eine Probe des Benzylmercaptols des Benzophenons (V) deutlich zersetzt (Blaufärbung). Das Benzylmercaptol (VI) ließ sich im Hochvakuum (Volmer-Pumpe) bei 165° unzersetzt destillieren.

Die relativ große Beständigkeit des Dibenzylmercaptols des Acetons (VII) ergibt sich aus den Angaben der Literatur. Fromm, Forster und Scherschewitzki³¹⁾ haben es zur Reinigung bei 195° destilliert.

Vergleichende Untersuchung³²⁾ der Wärme-Beständigkeit der Benzylthioacetale des Benzaldehyds (VIa) und des Benzophenons (V).

Proben beider Substanzen wurden, wie oben beschrieben, in ein Bad von 200° getaucht und nach 2 Min. herausgenommen. Beide Substanzen waren geschmolzen; die Schmelze von V war blau, die Schmelze von VIa farblos. Letztere erstarrte nach Anreiben mit einem Platindraht und zeigte unveränderten Schmelzpunkt.

²⁹⁾ vergl. Schönberg und Schütz, A. 454, 47 [1927].

³⁰⁾ Fromm, Forster und Scherschewitzki, A. 394, 345 [1912].

³¹⁾ A. 394, 345 [1912]. ³²⁾ Nach Versuchen von S. Nickel.

Fluorenon-dibenzylmercaptol (IX).

Über die Darstellung ist schon früher³³⁾ berichtet worden. Das Mercaptol IX schmilzt farblos bei 101°; taucht man jedoch eine Probe der Substanz 1 Min. in ein vorgewärmtes Bad von 220°, so erhält man eine gelbrote Schmelze (Zersetzung). Früher konnte nicht festgestellt werden, ob dieses Mercaptol wärme-beständiger ist als das Benzophenon-dibenzylmercaptol (V). Nach Verfeinerung der Untersuchungsmethoden wurde dies möglich.

Vergleichende Untersuchung der Wärme-Beständigkeit der Benzylmercaptole des Fluorenon (IX) und des Benzophenons (V).

Proben beider Substanzen wurden, wie oben beschrieben, in ein Bad von 178° getaucht und nach 45 Sek. herausgenommen. Die Schmelze von V war schwach hellblau (Zersetzung!), die von IX farblos. Letztere erstarrte nach Anreiben mit einem Platindraht zu Krystallen, die den unveränderten Schmelzpunkt von 101° zeigten. Daher ist Mercaptol IX wärme-beständiger als Mercaptol V.

Über die Wärme-Beständigkeit der Mercaptole, welche in Tabelle II zusammengefaßt sind.

Vergleichende Untersuchung der Wärme-Beständigkeit der Benzylmercaptole des Benzophenons (V) und des Benzils³⁴⁾ (XXI).

Proben beider Substanzen wurden 40 Sek. in ein Bad von 182° getaucht. Beide Substanzen waren nach dieser Zeit durchgeschmolzen; die Schmelze von V war blau (Zersetzung), die Schmelze von XXI farblos. Letztere erstarrte nach Anreiben mit einem Platindraht und zeigte einen unveränderten Schmelzpunkt.

Vergleichende Untersuchung der Wärme-Beständigkeit der Benzylmercaptole des *p, p'*-Anisils³⁵⁾ (XXII) und des Benzils³⁶⁾ (XXI).

Die Untersuchung wurde, wie oben beschrieben, durchgeführt. Die Proben der Substanzen wurden 70 Sek. in ein Bad von 185° getaucht. Die Schmelze des *p, p'*-Anisil-dibenzylmercaptols war grasgrün, die des Vergleichskörpers farblos. Letzterer erstarrte nach Reiben mit einem Platindraht zu Krystallen, welche unverändert bei 101—103° schmolzen. Daher ist das Benzil-dibenzylmercaptol wärme-beständiger als das Anisil-dibenzylmercaptol.

Darstellung des Benzylmercaptols des Tetramethyl-*p, p'*-diamino-benzils (XXIII).

In eine Lösung von 18 g Tetramethyl-*p, p'*-diamino-benzil³⁷⁾ in 300 ccm Eisessig wurde bis zur Sättigung ein getrockneter Salzsäure-Strom geleitet. Zu der hellgelben Lösung wurden 20 g Benzylmercaptan gegeben und dann weiter während mehrerer Stunden Salzsäure eingeleitet. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt, mit Wasser gewaschen, auf den Tonteller abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so das Mercaptol in schwach gelb gefärbten Nadeln, die bei ca. 166° unt. Zers. und Rotfärbung schmelzen.

4.165 mg Sbst.: 11.105 mg CO₂, 2.385 mg H₂O. — 4.200 mg Sbst.: 0.22 ccm N (28° 715 mm). — 73.700 mg Sbst.: 66.300 mg BaSO₄.

C₃₂H₃₄ON₂S₂. Ber. C 72.95, H 6.51, N 5.32, S 12.18.
Gef. „ 72.72, „ 6.40, „ 5.61, „ 12.35.

³³⁾ vergl. Schönberg und Schütz, A. 454, 50 [1927].

³⁴⁾ Darstellung: Th. Posner, B. 35, 500 [1902]. Über das Verhalten des Mercaptols (XXI) in der Wärme (Blaufärbung!) vergl. Schönberg und O. Schütz, A. 454, 53 [1927].

³⁵⁾ vergl. A. Schönberg und O. Schütz, A. 454, 53 [1927].

³⁶⁾ Th. Posner, B. 35, 500 [1902].

³⁷⁾ Staudinger und Stockmann, B. 42, 3494 [1909].

Vergleichende Untersuchung der Wärme-Beständigkeit der Benzyl-mercaptole des *p, p'*-Tetramethyl-diamino-benzils (XXIII) und des Benzils (XXI).

Die Proben beider Substanzen wurden 1 Min. in ein Bad von 173° getaucht. Die Schmelze des *p, p'*-Tetramethyl-diamino-benzil-mercaptols war rotbraun (Zersetzung), die des Vergleichskörpers farblos. Letzterer erstarrte zu Krystallen (nach Reiben mit einem Platindraht), welche unveränderten Schmelzpunkt zeigten. So ist das Benzil-dibenzylmercaptol beständiger als das *p, p'*-Tetramethyl-diamino-benzil-dibenzylmercaptol.

Acenaphthenchinon-dibenzylmercaptol (XXIV).

Darstellung nach A. Schönberg und Schütz³⁸). Das gelbe Mercaptol schmolz bei 104—105° (gelbe Schmelze), bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein. Eine Probe der Substanz, 1/2 Min. in ein Bad von 230° getaucht, lieferte eine rote Schmelze (Zersetzung).

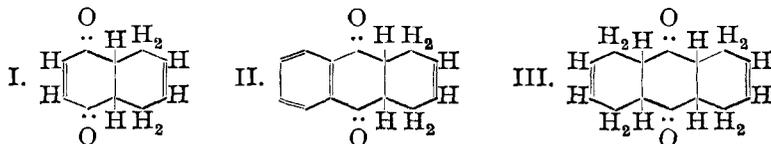
Vergleichende Untersuchung der Wärme-Beständigkeit der Benzyl-mercaptole des Acenaphthenchinons (XXIV) und des Benzils (XXI).

Proben beider Substanzen wurden 2 Min. in ein Bad von 195° getaucht. Die Schmelze von XXIV war orange (Zersetzung!), die von XXI farblos. Letztere erstarrte in der Kälte nach Anreiben mit einem Platindraht zu Krystallen, die einen unveränderten Schmelzpunkt zeigten. Daher ist Mercaptol XXI wärme-beständiger als Mercaptol XXIV.

373. Otto Diels und Kurt Alder: Synthesen in der hydroaromatischen Reihe, VI. Mitteilung, Kurt Alder und Gerhard Stein: Über partiell hydrierte Naphtho- und Anthrachinone mit Wasserstoff in γ - bzw. δ -Stellung. (Mitbearbeitet von Paul Pries und Hans Winckler).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.
(Eingegangen am 10. August 1929.)

Durch die Addition von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen an Chinone¹⁾ ist ein eigentümlicher Typus von partiell hydrierten Naphtho- und Anthrachinonen der Synthese zugänglich geworden, dessen einfachste Repräsentanten in den Verbindungen I—III aus Butadien und *p*-Benzo- (I u. III) bzw. α -Naphthochinonen (II) vorliegen:



Während bei den damit isomeren, partiell hydrierten Naphtho- und Anthrachinonen: Tetrahydro- α -naphthochinon (IV)²⁾, Tetracenchinon (V)³⁾ und Oktracenchinon (VI)⁴⁾ die Chinon-Gruppierung erhalten geblieben ist,

³⁸⁾ B. 60, 2349 [1927].

¹⁾ A. 348, 31 [1906]; B. 53, 822 [1920]; A 460, 98 (1928).

²⁾ B. 23, 1124 [1890].

³⁾ B. 57, 2003 [1924].

⁴⁾ B. 58, 2685 [1925].