

abgelesene Drehwert ging dabei von $+0.65^{\circ}$ auf 0.59° zurück. Nach der Neutralisation mit Bariumcarbonat trat nach Zusatz von Hefe erneut Gärung ein. Als Gärückstand blieb nach der Aufarbeitung ein hellgelber Sirup, der ein Gewicht von 14.0 g besaß. Danach sind also 20.2 g vergoren worden.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der ich auch an dieser Stelle meinen ergebenen Dank ausspreche. Der Holzverkohlungs-Industrie A.-G. bin ich für die Überlassung einiger Lösungsmittel zu großem Dank verpflichtet.

404. Alexander Schönberg, O. Schütz, V. Bruckner und J. Peter: Über thermolabile Thio-äther. (15. Mitteilung: Über organische Schwefelverbindungen¹).

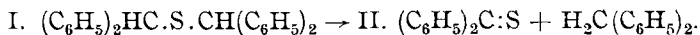
[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]
(Eingegangen am 29. Juli 1929.)

Es ist bekannt, daß der Ersatz der Wasserstoff-Atome des Äthans durch aromatische Reste, wie Phenyl, Anisyl usw., zu Verbindungen führt, die sich im Gegensatz zum Äthan selbst durch eine große Dissoziations-Tendenz auszeichnen. In dieser Hinsicht sei nur an das Hexaphenyl-äthan erinnert.

Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob ein teilweiser resp. vollkommener Ersatz der Wasserstoff-Atome des Dimethyl-thioäthers, $\text{CH}_3\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$, des Methylmercaptans, $\text{CH}_3\cdot\text{SH}$, und des Dimercaptomethans, $\text{H}_2\text{C}(\text{SH})_2$, durch aromatische Reste eine ähnliche Wirkung hervorruft, d. h. hier zu thermisch unbeständigen Thio-äthern führt. Wie die Versuche ergeben haben, ist dies tatsächlich der Fall.

Thermischer Zerfall der *symm.* Tetraaryl-dimethyl-thioäther, $\text{Ar}_2\text{HC}\cdot\text{S}\cdot\text{CHAr}_2$.

Schon der von uns vor einiger Zeit beschriebene Benzhydrol-thioäther²) (I) ist eine relativ wärme-empfindliche Substanz. Während die isologe Sauerstoff-Verbindung bei 267° unzersetzt destilliert werden kann, fanden wir, daß sich der Thio-äther (I) bei dieser Temperatur sehr schnell zersetzt: wird eine Probe der Substanz in ein Bad von 267° getaucht, so zeigt es sich, daß die Substanz zwar zuerst farblos schmilzt, die Schmelze aber nach kurzer Zeit ($1/2$ Min.) eine blaue Farbe annimmt. Hierbei tritt nämlich Zerfall unter Bildung von blauem Thio-benzophenon²) (II) und Diphenyl-methan ein:

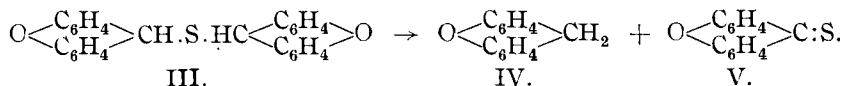


Weiter ist es uns gelungen, in dem farblos krystallisierenden Dixanthyl-9-sulfid (III) einen thermisch hoch empfindlichen Thio-äther aufzu-

¹) 14. Mittel.: B. 62, 2322 [1929].

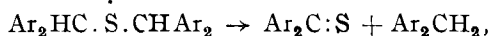
²) vergl. A. Schönberg, O. Schütz und J. Peter, B. 61, 2175 [1928].

finden; seine Lösungen in Benzol nehmen schon nach kurzem Aufkochen eine grüne Farbe an, deren Intensität bei längerem Kochen zunimmt. Bei höherer Temperatur verläuft der thermische Zerfall sehr rasch: wird eine Probe dieser Verbindung 15 Sek. in ein Bad von 185° getaucht, so erhält man eine tiefgrüne Schmelze.



Der thermische Zerfall des Dixanthyl-9-sulfids (III) verläuft wie der thermische Zerfall des Benzhydrol-thioäthers (I). Man erhält also neben farblosen Xanthen (IV) grünes Xanthion (V), welches die grüne Farbe der Lösung resp. der Schmelze des Dixanthyl-9-sulfids hervorruft. Wurde der thermische Zerfall bei höheren Temperaturen durchgeführt (ca. 200°), so konnten als Nebenprodukte Schwefelwasserstoff und Dixanthyl VI. $\left[\text{O} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\rangle \text{CH} \right]_2$ nachgewiesen werden. Diese beiden Verbindungen dürften jedoch nicht Primärprodukte des thermischen Zerfalls des Dixanthyl-9-sulfids (III), sondern durch Einwirkung von Xanthion auf Xanthen entstanden sein. Daß tatsächlich Xanthen und Xanthion miteinander unter analogen Bedingungen unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung und Bildung von Dixanthyl reagieren, konnte durch besondere Versuche bewiesen werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß *symm.* Tetraaryl-dimethyl-thioäther in der Wärme nach folgendem Schema zerfallen:

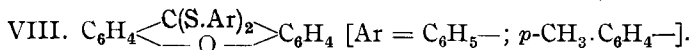
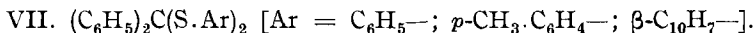


und daß man durch geeignete Wahl von Ar zu thermisch hoch labilen Thio-äthern gelangt.

Thermischer Zerfall rein aromatischer Mercaptole³⁾.

Die rein aromatischen Mercaptole, $\text{Ar}_2\text{C(S.Ar')}_2$, sind bisher wenig untersucht, und über ihre Wärme-Beständigkeit und ihren thermischen Zerfall ist — wenn man von einer kurzen Notiz absieht⁴⁾ — nichts bekannt. Wir haben eine Anzahl solcher Mercaptole dargestellt und gefunden, daß es sich, wenigstens in den untersuchten Fällen (vergl. Tabelle I) um Verbindungen

Tabelle I.



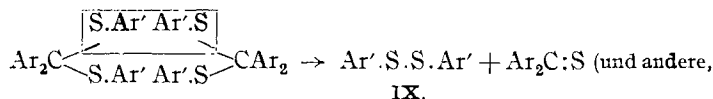
handelt, die in thermischer Hinsicht sehr unbeständig sind. Bei dem thermischen Zerfall dieser Mercaptole bilden sich in allen Fällen die ihnen entsprechenden Disulfide, weiter die ihnen entsprechenden Thio-ketone

³⁾ Siehe auch die 14. Mitteilung (B. 62, 2322 [1929]), welche über den thermischen Zerfall der Benzylmercaptole berichtet.

⁴⁾ A. Schönberg, O. Schütz und J. Peter, B. 62, 441 [1929].

neben anderen, nicht einheitlichen Zerfallsprodukten, über die später an anderer Stelle noch genauer berichtet werden wird.

Vermutlich verläuft der Zerfall derart, daß zuerst aus 2 Mol. MercaptoI 1 Mol. Disulfid abgesprengt wird und die hiernach übrigbleibenden Reste sich unter teilweiser Bildung von Thio-keton und anderen (nicht einheitlichen) Umsetzungsprodukten stabilisieren:



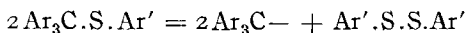
nicht einheitliche Stabilisierungsprodukte.)

Der Verlauf des thermischen Zerfalls erklärt die Farbe der Schmelze rein aromatischer Mercaptole bei höherer Temperatur: sie ist eine Mischfarbe (Farbe des Thio-ketons und des Disulfids^{4a)}).

Thermischer Zerfall der Aryl-triarylmethyl-thioäther, $\text{Ar}_3\text{C.S.Ar'}$.

Der Verlauf der thermischen Zersetzung rein aromatischer Mercaptole $\text{Ar}_2\text{C(S.Ar')}_2$ gab Veranlassung, diesbezüglich die in der Überschrift genannten Thio-äther zu untersuchen, hauptsächlich um festzustellen, ob sich auch hier Disulfide bilden.

H. Lecher⁵⁾ hat vor einer Reihe von Jahren festgestellt, daß bei der thermischen Zersetzung von Phenyl-triphenylmethyl-sulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.S.C(C}_6\text{H}_5)_3$, „freies“ Triphenylmethyl sich bildet; über das Schicksal des Restes $\text{C}_6\text{H}_5\text{.S-}$ kündigte er seiner Zeit weitere Untersuchungen an, die bisher noch ausstehen. Wir fanden, daß beim thermischen Zerfall des Phenyl-triphenylmethyl-sulfids sich der Rest $\text{C}_6\text{H}_5\text{.S-}$ stabilisiert unter Bildung von Diphenyldisulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{.S-})_2$; da weiterhin, wie wir feststellten, das bisher unbekannte Diphenyl-*p*-tolyl-*p*-tolylmercapto-methan, $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{.S.C(C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3)$ (X) bei der Destillation reichliche Mengen Di-*p*-tolylidisulfid, $(\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{.S-})_2$, liefert, so ist für die Thio-äther der thermische Zerfall im Sinne der Gleichung:



sichergestellt.

Beziehungen zwischen Konstitution und Wärme-Beständigkeit bei Thio-äthern.

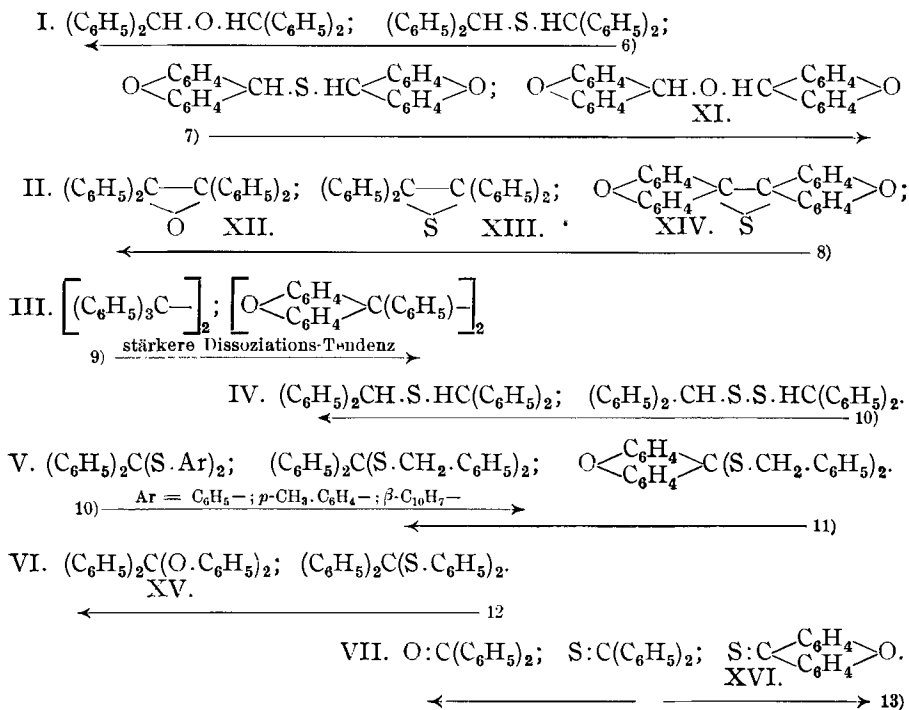
Die Resultate der diesbezüglichen Untersuchungen sind in Tabelle II zusammengefaßt, welche einer Erklärung nicht bedarf; wegen der Einzelheiten wird auf den experimentellen Teil, sowie auf die Fußnoten verwiesen.

^{4a)} Die aromatischen Disulfide sind zwar häufig, wie das Diphenyldisulfid, im festen Zustand und bei Zimmer-Temperatur farblos, liefern aber gelbe Schmelzen.

⁵⁾ H. Lecher, B. 48, 529 [1915].

Tabelle II.

Die Pfeile fliegen, wenn nicht anders angegeben, in der Richtung der zunehmenden Wärme-Beständigkeit.



Aus der Tabelle II ergibt sich, daß hoch arylierte Thio-äther, welche sich vom Dimethylsulfid, $CH_3.S.CH_3$, resp. vom Äthylensulfid,

⁶⁾ vergl. die Einleitung dieser Mitteilung.

⁷⁾ Der Sauerstoff-Äther (XI) ist thermisch recht beständig; man stellt ihn aus Xanthidrol durch mehrtägiges Erhitzen in siedendem Ligroin (Sdp. 100—150°) dar (B. 26, 1278 [1893]).

⁸⁾ Tetraphenyl-äthylensulfid (XIII) ist (im Gegensatz zu dem O-Äther (XII)) thermisch sehr unbeständig, es spaltet beim Schmelzen (ca. 175°) Schwefel ab (vergl. H. Staudinger und S. Siegwart, Helv. chim. Acta 3, 838 [1920]). Hinsichtlich des Äthylensulfid-Derivates (XIV) vergl. A. Schönberg, A. 454, 39 [1927].

⁹⁾ vergl. W. Schlenk und Renning, A. 394, 188 [1912], sowie Walden, Chemie der freien Radikale, Leipzig 1924, S. 126.

¹⁰⁾ Einzelheiten vergl. Versuchs-Teil.

¹¹⁾ siehe die 14. Mitteilung.

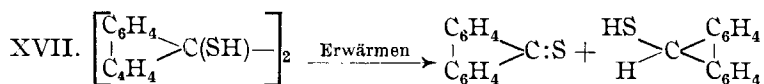
¹²⁾ XV ist relativ wärme-beständig, wie sich aus der Darstellung (thermischen Zersetzung von Tetraphenyl-diphenoxy-äthan, $[(C_6H_5)_2(C_6H_5.O)C]_2$, bei 280°) ergibt; vergl. H. Wieland, B. 44, 2554 [1911].

¹³⁾ Benzophenon läßt sich unzersetzt bei 300° destillieren (B. 37, 2531 [1904]). Thio-benzophenon zerfällt bei ca. 170° in Schwefel und Tetraphenyl-äthylen (Staudinger und Freudenberger, B. 61, 1580 [1928]). Über die große thermische Beständigkeit des Xanthions (XVI) berichten F. Arndt, P. Nachtwey und J. Pusch, B. 58, 1644 [1925]; vergl. auch F. Arndt, B. 57, 1910 [1924]. Weiteres Material über wärme-unbeständige Thio-ketone, deren O-Analogue wärme-beständig sind, findet sich bei Arndt und Nachtwey, B. 56, 2406 [1923].

$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2$, resp. vom Dimercapto-methan, $\text{H}_2\text{C}(\text{SH})_2$, ableiten — wenigstens soweit die Untersuchung reicht —, thermisch labiler sind als die entsprechenden Sauerstoff-äther; die Thio-äther dagegen stabiler als die entsprechenden Disulfide. Ein Ersatz des Substituenten $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{R})^{13a)}$ — durch $\text{O} < \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} > \text{C}(\text{R})^{13a)}$ — führt zur Labilisierung, was mit den Ergebnissen der Hexaaryl-äthan-Forschung (vergl. III der Tabelle II) übereinstimmt. Interessant ist es, diese Resultate zu vergleichen mit den Ergebnissen eines diesbezüglichen Vergleichs der Thio-ketone mit den Sauerstoff-ketonen: Die Thio-ketone sind thermisch unbeständiger als die Sauerstoff-ketone, ein Ersatz des substituierten Methylens $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} <$ durch $\text{O} < \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} > \text{C} <$ wirkt stabilisierend (vergl. Nr. VII der Tabelle II).

Über das angebliche Di-biphenylen-dithio-pinakon¹⁴⁾ (XVII).

Wir haben die in der Überschrift genannte Verbindung in der Hoffnung untersucht, daß sie sich in der Wärme unter Bildung des noch unbekanntes Thio-fluorenonis zersetzen werde:



Es hat sich jedoch ergeben, daß das angebliche Di-biphenylen-dithio-pinakon (XVII) in Wahrheit das Di-[fluorenyl-9]-disulfid (XVIII) ist. Bei der Reduktion unter schonenden Bedingungen wurden nämlich Fluoren und Schwefel-äthen oder Di-biphenylen-äthan, welche Verbindungen entstehen sollten, wenn Formel XVII richtig wäre.

Nach Abschluß dieser Untersuchung erschien eine Mitteilung von Bergmann und Hervey¹⁵⁾, welche auf Grund anderer Versuche zu demselben Resultat bezüglich der Konstitution des angeblichen Di-biphenylen-dithio-pinakons gelangt sind.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sagen wir auch an dieser Stelle für ihre Unterstützung unseren ergebenen Dank.

Beschreibung der Versuche.

Thermische Zersetzung des Benzhydrol-thioäthers¹⁶⁾ (I).

Die thermische Zersetzung wurde in einer Apparatur vorgenommen, wie sie für eine Vakuum-Destillation unter Verwendung eines Claisen-Kolbens üblich ist.

13 g Benzhydrol-thioäther wurden im Kohlensäure-Strom unter langsamer Steigerung der Badtemperatur auf 290° thermisch zersetzt. Der Kolbeninhalt farbte sich blau (Bildung von Thio-benzophenon, das jedoch bei dieser hohen Temperatur teilweise schon in Tetraphenyl-äthylen und Schwefel zerfällt). Nach 1/2-stdg. Erwärmen auf 290° wurde die Vorlage mit einer schwach arbeitenden Wasserstrahl-Pumpe verbunden

^{13a)} R bezeichnet einen einwertigen Rest.

¹⁴⁾ Manchot und Krische, A. **337**, 170, 186 [1904]. ¹⁵⁾ B. **62**, 913 [1929].

¹⁶⁾ Darstellung: A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, B. **61**, 2176 [1928].

und 4.9 g in die Vorlage überdestilliert. Man erhielt so ein Destillat A und einen Rückstand B. Das Destillat A bestand aus Diphenyl-methan und war durch geringe Mengen Thio-benzophenon blau gefärbt. Um das Diphenyl-methan aus dem Destillat zu isolieren, wurde letzteres in wenig Äther gelöst und zur Entfernung des Thio-benzophenons mit einer ätherischen Sublimat-Lösung versetzt (Bildung einer in Äther fast unlöslichen Molekül- resp. Komplex-Verbindung¹⁷⁾). Nach 24 Stdn. wurde von dem Niederschlag abfiltriert und das Filtrat zur Entfernung noch gelösten überschüssigen Sublimats mit einer konz. wäßrigen Jodkalium-Lösung mehrmals durchgeschüttelt und dann mit Wasser gewaschen. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieb ein Rückstand, welcher hauptsächlich aus Diphenyl-methan bestand. Zur weiteren Reinigung wurde er der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Die hierbei übergehenden Wasser-Mengen wurden ausgeäthert und nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers 4.5 g Diphenyl-methan erhalten, welches bei 26⁰ schmolzen. Es gab mit einem gereinigten Präparat von Kahlbaum keine Schmelzpunkt-Depression.

5.015 mg Sbst.: 17.060 mg CO₂, 3.225 mg H₂O.

C₁₅H₁₂. Ber. C 92.8, H 7.2. Gef. C 92.8, H 7.2.

Der Kolben-Inhalt B wurde in analoger Weise auf Diphenyl-methan aufgearbeitet und noch 1.1 g Diphenylmethan gewonnen; Gesamtausbeute 5.6 g anstatt 5.9 g der Theorie.

Vergleich^{17a)} der thermischen Beständigkeit des Benzhydrol-thioäthers (I) und des Dibenzhydridisulfids¹⁸⁾.

Da das Disulfid (C₆H₅)₂CH.S.S.HC(C₆H₅)₂ sich nach H. Staudinger, H. Freudenberger und J. Siegwart¹⁸⁾ in der Wärme unter Bildung von Thio-benzophenon (blau), Diphenyl-methan und Schwefel zersetzt, so kann das Auftreten einer blauen Farbe der Schmelze als Anzeichen des Eintritts des thermischen Zerfalls betrachtet und dieser daher festgestellt werden.

Proben beider Substanzen, in zwei evakuierten, zugeschmolzenen Capillaren, wurden 45 Sek. in ein Bad von 185⁰ getaucht. Die Schmelze des Disulfids war blau, die des Thio-äthers farblos. Letzterer erstarrte in der Kälte zu Krystallen, die einen unveränderten Schmelzpunkt zeigten. Daher ist der Thio-äther wärme-beständiger als das Disulfid.

Dixanthyl-9-sulfid (III).

Es wurde nach M. R. Fosse¹⁹⁾ dargestellt. Seinen Angaben ist hinzuzufügen, daß die Substanz schwer löslich in Benzol, Petroläther und Alkohol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff ist. Kocht man eine Probe von 0.2 g in 4 ccm Benzol, so erhält man eine hellgrüne Lösung, deren Intensität beim längeren Kochen zunimmt.

Vergleich^{17a)} der thermischen Beständigkeit des Benzhydrol-thioäthers (I) und des Dixanthyl-9-sulfids (III).

Proben beider Substanzen wurden in zwei evakuierten, zugeschmolzenen Capillaren 15 Sek. in ein Bad von 185⁰ getaucht. Die Schmelze des Dixanthyl-9-sulfids war dunkel-

¹⁷⁾ vergl. A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, B. **61**, 1379 [1928].

^{17a)} Über die Methodik siehe A. Schönberg und O. Schütz, B. **62**, 2322 [1929].

¹⁸⁾ B. **61**, 1576 [1928].

¹⁹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **155**, 1020 [1912].

grün (Bildung von Xanthion (V)), die des Benzhydrol-thioäthers farblos. Letztere erstarrte in der Kälte zu Krystallen, die einen unveränderten Schmelzpunkt zeigten. Somit ist der Benzhydrol-thioäther wärme-beständiger als das Dixanthyl-9-sulfid.

Thermische Zersetzung des Dixanthyl-9-sulfids (III).

Die thermische Zersetzung wurde in einer Destillations-Apparatur für Hochvakuum vorgenommen. (Volmer-Pumpe, Claisen-Kolben, Capillare, durch welche ein sorgfältig getrockneter Kohlensäure-Strom streichen konnte. Zum Schutze der Pumpe vor flüchtigen Schwefelverbindungen wurde eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle zwischen-geschaltet.)

15 g Dixanthyl-9-sulfid wurden bei 0.3 mm unter langsamer Steigerung der Badtemperatur auf 205° zersetzt, wobei ein Teil der Zersetzungsprodukte abdestillierte. Nachdem 7 g eines grünen, bald krystallisierenden Öles überdestilliert waren, wurde die Destillation unterbrochen und das Destillat und der Rückstand gesondert aufgearbeitet.

Das Destillat, das im wesentlichen aus Xanthion (V) und Xanthen (IV) bestand, wurde fein gepulvert und in 250 ccm absol. Äther heiß gelöst. Zur Abscheidung des Xanthions wurde die Lösung mit einer ätherischen Lösung von 8 g Sublimat versetzt, worauf die schwer lösliche, orangefarbene Molekül- resp. Komplex-Verbindung aus Xanthion und Sublimat²⁰⁾ ausfiel. Nach Einengen des Äthers auf 80 ccm wurde nach 24-stdg. Stehen der Niederschlag abfiltriert und mit wenig Äther gewaschen. So wurden ein ätherisches Filtrat A, welches das Xanthen (IV) enthielt, und die Verbindung des Xanthions mit Sublimat erhalten.

Zur Gewinnung des Xanthions (V) wurde letztere Verbindung mit viel Äther übergossen und mehrmals mit einer wäßrigen konz. Jodkalium-Lösung durchgeschüttelt, bis alles Sublimat aus der ätherischen Lösung entfernt war. Die ätherische Lösung wurde dann gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Verjagen des Äthers wurde der Rückstand (2.4 g) aus Chloroform mehrmals umkrystallisiert. Das Xanthion zeigte den Schmp. 156° und gab mit einem Produkt, dargestellt nach Graebe und Roeder²¹⁾, keine Depression.

4.390 mg Sbst.: 11.880 mg CO₂, 1.570 mg H₂O. — 75.560 mg Sbst.: 82.080 mg BaSO₄.

C₁₃H₈OS. Ber. C 73.55, H 3.8, S 15.12. Gef. C 73.83, H 4.0, S 14.92.

Das Filtrat A wurde zur Entfernung des noch gelösten überschüssigen Sublimats mit einer wäßrigen konz. Jodkalium-Lösung wiederholt durchgeschüttelt. Nach dem Waschen mit Wasser wurde der Äther verjagt und der Rückstand der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Hierbei ging das Xanthen über. Die Krystalle (4.3 g) wurden zur Analyse aus absol. Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Schmp. 100° (Misch-Schmelzprobe mit einem gereinigten Präparat von Kahlbaum gab keine Depression.)

3.595 mg Sbst.: 11.345 mg CO₂, 1.875 mg H₂O.

C₁₃H₁₀O. Ber. C 85.7, H 5.5. Gef. C 86.0, H 5.8.

²⁰⁾ $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C} : \text{S} \dots \text{HgCl}_2 \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ resp. $[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C} (\text{S} \cdot \text{HgCl}) \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4] \text{Cl}$; vergl. A. Schönberg, B. 58,

Der Destillationsrückstand, der Xanthion und Dixanthyl (VI) enthielt, wurde in viel Äther gelöst und zur Abscheidung des Xanthions mit einer ätherischen Sublimat-Lösung versetzt, wie dies oben beschrieben ist. Es wurden 3.7 g Xanthion gewonnen.

Das nach dem Abfiltrieren der Molekülverbindung erhaltene Filtrat wurde zur Entfernung des überschüssigen Sublimats mit einer wäßrigen Jodkalium-Lösung durchgeschüttelt und dann mit Wasser mehrmals gewaschen. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand zur Reinigung der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Das Dixanthyl (2.5 g) ging mit Wasserdämpfen nicht über und wurde aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 204—205⁰. Misch-Schmelzprobe mit einem Präparat, dargestellt nach A. Schönberg²²⁾, ergab keine Depression.

3.810 mg Sbst.: 12.010 mg CO₂, 1.830 mg H₂O.

C₂₆H₁₈O₂. Ber. C 86.16, H 5.00. Gef. C 86.00, H 5.38.

Einwirkung von Xanthen auf Xanthion: Bildung von Dixanthyl (VI).

1.1 g Xanthen und 1.3 g Xanthion wurden in einem Bade von 200—210⁰ unter Feuchtigkeits-Abschluß 4 Stdn. in einer Kohlensäure-Atmosphäre erwärmt. Entweichender Schwefelwasserstoff konnte durch Geruch und Bleiacetat-Probe nachgewiesen werden. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze pulverisiert und in Äther gelöst. Um das Xanthion aus dem Reaktionsprodukt zu entfernen, wurde die ätherische Lösung mit einer ätherischen Lösung von 2.5 g Sublimat versetzt. Es fiel die schon oben erwähnte Verbindung²⁰⁾ (Xanthion + Sublimat), die nach 24-stdg. Stehen abfiltriert wurde. Das ätherische Filtrat wurde zur Entfernung überschüssigen Sublimats mit einer konz. wäßrigen Jodkalium-Lösung und hierauf mit Wasser ausgiebig geschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Lösung bestand im wesentlichen aus Xanthen und Dixanthyl. Um diese Bestandteile voneinander zu trennen, wurde der Rückstand der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Während das Xanthen mit den Wasserdämpfen überdestillierte, blieben 0.5 g Krystalle im Kolben zurück, die nach dem Umlösen aus Alkohol die in der Literatur²³⁾ für das Dixanthyl (VI) angegebenen Eigenschaften zeigten. Schmp. 204—205⁰.

4.600 mg Sbst.: 14.520 mg CO₂, 2.255 mg H₂O.

C₂₆H₁₈O₂. Ber. C 86.16, H 5.00. Gef. C 86.11, H 5.48.

Benzophenon-diphenylmercaptol²⁴⁾ (VII, Ar = C₆H₅-).

Vergleich^{17a)} der thermischen Beständigkeit des Benzophenon-dibenzylmercaptols²⁵⁾ und des Benzophenon-diphenylmercaptols.

Proben beider Substanzen, in zwei evakuierten zugeschmolzenen Capillaren, wurden 50 Sek. in ein Bad von 150⁰ getaucht. Die Schmelze des Benzophenon-diphenylmercaptols war grün^{4a)}, die des Vergleichskörpers farblos. Letztere erstarrte zu Krystallen, die unveränderten Schmelzpunkt zeigten. Somit ist das Benzophenon-dibenzylmercaptol wärme-beständiger als das Benzophenon-diphenylmercaptol.

²²⁾ B. 58, 1801 [1925].

²³⁾ Fosse, Bull. Soc. chim. France [3] 35, 1005 [1906]; C. 1907, I 116.

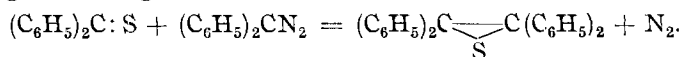
²⁴⁾ Darstellung: E. Baumann, B. 18, 888 [1885].

²⁵⁾ Th. Posner, B. 35, 2345 [1902].

Thermische Zersetzung des Benzophenon-diphenylmercaptols.

Die Zersetzung wurde in einer Apparatur vorgenommen, wie sie für eine Hochvakuum-Destillation üblich ist (s. w. o. Zersetzung des Dixanthylsulfids).

Nachweis von Thio-benzophenon unter den Zersetzungsprodukten: 3 g Mercaptol wurden bei einem Druck von 0.03 mm und einer Badtemperatur von 200—225° zersetzt, wobei ein Teil der Zersetzungsprodukte, unter diesen Thio-benzophenon, als blaues Öl übergingen. Durch Krystallisation oder Destillation konnte das Thio-benzophenon von den übrigen Zersetzungsprodukten nicht getrennt werden. Zum Nachweis von Thio-benzophenon benutzten wir darum seine Umsetzung mit Diphenyl-diazomethan, welche Staudinger²⁶⁾ beschrieben hat, und die nach folgender Gleichung vor sich geht:



Das blaue Destillat wurde in wenig Petroläther gelöst und bei Zimmer-Temperatur mit einer roten Lösung von Diphenyl-diazomethan in Petroläther unter Umschütteln versetzt, bis die rote Farbe bestehen blieb. Nach kurzer Zeit schieden sich 0.6 g farblose Krystalle ab. So wurde Tetraphenyl-äthylensulfid²⁷⁾ erhalten, das aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther umkrystallisiert wurde. Die Krystalle erwiesen sich als identisch mit einem Präparat, dargestellt nach Staudinger und Siegwart.

3.890 mg Sbst.: 12.230 mg CO₂, 1.915 mg H₂O. — 0.2112 g Sbst.: 0.1350 g BaSO₄.
C₂₆H₂₀S. Ber. C 85.7, H 5.5, S 8.8. Gef. C 85.75, H 5.50, S 8.78.

Isolierung von Diphenyldisulfid (IX) aus den Zersetzungsprodukten:

In der oben beschriebenen Apparatur wurden 25 g Mercaptol bei 0.03 mm und einer Badtemperatur von 205° zersetzt. Der Kolben-Inhalt färbte sich blau, und es destillierten bei 138—144° 12.1 g eines blauen Öles über, das im wesentlichen aus Thio-benzophenon und Diphenyldisulfid bestand. Die Trennung der beiden Komponenten gelang durch ihr unterschiedliches Verhalten gegenüber einer ätherischen Sublimat-Lösung. Thio-benzophenon geht mit Sublimat die schon beschriebene²⁸⁾, in Äther schwer lösliche Verbindung (C₆H₅)₂C:S + HgCl₂ ein, während Diphenyldisulfid durch Sublimat nicht gefällt wird.

3.5 g des Destillats, in wenig Äther gelöst, wurden zu einer Lösung von 4 g Sublimat in 130 ccm Äther gegeben. Der gelbliche Niederschlag wurde nach 2 Stdn. filtriert und das Filtrat zur Entfernung überschüssigen Sublimats mit einer wäßrigen Jodkalium-Lösung, dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wurde der Äther verjagt und der Rückstand, ein mit Krystallen durchsetztes Öl, bis auf einen kleinen Teil in 30 ccm Alkohol von 45° gelöst. Bei Zimmer-Temperatur schied sich aus der filtrierten alkoholischen Lösung eine Trübung ab, von der abfiltriert wurde. Das klare, gelbliche Filtrat wurde dann in einer Eis-Kochsalz-Kälte-

²⁶⁾ vergl. H. Staudinger und Siegwart, *Helv. chim. Acta* **3**, 838 [1920].

²⁷⁾ Während das Tetra-*p*-anisyl-äthylensulfid und ähnliche Verbindungen bekanntlich (A. Schönberg, A. **454**, 42 [1927]) sich in konz. Schwefelsäure farbig lösen und diese Lösungen durch die Intensität der Farbe auffallen, löst das Tetraphenyl-äthylensulfid sich, wie wir fanden, farblos in konz. Schwefelsäure.

²⁸⁾ vergl. Schönberg, Schütz und Nickel, B. **61**, 1379 [1928].

mischung abgekühlt; hierbei schieden sich 0.5 g Krystalle ab, die zur Analyse mehrmals aus Methanol (Kältemischung) umkrystallisiert wurden. Es lag Diphenyldisulfid vom Schmp. 58° vor. Misch-Schmelzprobe mit einem Präparat anderer Herstellung ergab keine Depression. Bei einem analog durchgeführten Versuch wurden aus 17 g Mercaptol mehr als 3 g Diphenyldisulfid erhalten.

86.260 mg Sbst.: 182.880 mg BaSO₄.

C₁₂H₁₀S₂. Ber. S 29.3. Gef. S 29.1.

Benzophenon-di-*p*-tolylmercaptol²⁹⁾, (VII, Ar = *p*-CH₃.C₆H₅-).

23 g Benzophenon-chlorid in 100 ccm wasser-freiem Benzol wurden mit 25 g *p*-Tolylmercaptan im Kohlensäure-Strom so lange rückfließend gekocht, bis die anfangs sehr lebhaft entwickelte Salzsäure-Entwicklung fast ganz aufgehört hatte (ca. 14 Stdn.). Der nach Vertreiben des Benzols erhaltene Rückstand, ein bald erstarrendes Öl, wurde aus Methanol umgelöst. So wurde das in der Überschrift genannte Mercaptol in farblosen Krystallen erhalten. Schmp. 73°, farblose Schmelze, welche bei höherer Temperatur eine grünblaue Farbe annimmt. Taucht man z. B. das Mercaptol 22 Sek. in ein Bad von 210°, so erhält man eine grünblaue Schmelze (Bildung von Thio-benzophenon (blau) und Di-*p*-tolylidisulfid^{4a)} (gelb)). Das Mercaptol ist leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem Methanol und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

4.360 mg Sbst.: 12.640 mg CO₂, 2.410 mg H₂O. — 20.290 mg Sbst.: 23.690 mg BaSO₄.

C₂₇H₂₄S₂. Ber. C 78.64, H 5.87, S 15.56. Gef. C 79.07, H 6.18, S 16.04.

Vergleich^{47a)} der thermischen Beständigkeit des Benzophenon-di-*p*-tolylmercaptols (VII) und des Benzophenon-dibenzylmercaptols³⁰⁾.

Proben beider Substanzen wurden in zwei evakuierten, zugeschmolzenen Capillaren 1 Min. in ein vorgewärmtes Bad von 150° getaucht. Die Schmelze des *p*-Tolylmercaptols war gelbgrün; sie erstarrte auch nach mehrtägigem Liegen bei Zimmer-Temperatur nicht; nach Reiben mit einem Platindraht trat teilweise Krystallisation ein. Die Schmelze des Benzylmercaptols war farblos und erstarrte sofort, nachdem man sie aus dem Bade herausgenommen hatte zu Krystallen, die unveränderten Schmelzpunkt zeigten. Somit ist das Benzophenon-dibenzylmercaptol wärme-beständiger als das Benzophenon-di-*p*-tolylmercaptol.

Benzophenon-di-β-naphthylmercaptol (VII, Ar = β-C₁₀H₇-).

2 g β-Thio-naphthol (Produkt der Firma Fraenkel & Landau), in wenig Benzol, wurden mit 1.5 g Benzophenon-chlorid im Kohlensäure-Strom rückfließend gekocht, bis die Salzsäure-Entwicklung fast aufgehört hatte. Nach 48 Stdn. wurde die Lösung von geringen öligen Massen, die am Glase hafteten, getrennt, das Lösungsmittel verjagt und der Rückstand bei Zimmer-Temperatur mit Chloroform angezogen, bis der größte Teil sich aufgelöst hatte. Nach Verjagen des Chloroforms blieb das in der Überschrift genannte Mercaptol zurück, welches zur Reinigung wiederholt aus Benzin-Alkohol (Vol.-Verh. 1:1) umgelöst wurde. Farblose Krystalle, Schmp. 133°, schwach gelbgrüne Schmelze. Bei höherer Temperatur, z. B. 40 Sek. in ein vorgewärmtes Bad von 210° getaucht, nimmt die Schmelze

²⁹⁾ Nach Versuchen von Th. Stolpp.

³⁰⁾ Th. Posner, B. **35**, 2345 [1902].

ein sehr intensiv blaugrüne Farbe an. Das Mercaptol löst sich leicht in Chloroform; rote Halochromie mit konz. Schwefelsäure.

4.050 mg Sbst.: 12.100 mg CO₂, 1.890 mg H₂O. — 19.135 mg Sbst.: 18.750 mg BaSO₄.

C₃₈H₂₄S₂. Ber. C 81.79, H 4.99, S 13.28. Gef. C 81.50, H 5.22, S 13.45.

Vergleich der thermischen Beständigkeit des Benzophenon-di-β-naphthylmercaptols (VII) und des Benzophenon-dibenzylmercaptols³⁰).

Proben beider Substanzen wurden in zwei evakuierten, zugeschmolzenen Capillaren 1 Min. in ein Bad von 147° getaucht. Die Schmelze des β-Naphthylmercaptols war grün, die des Benzylmercaptols farblos. Letztere erstarrte zu Krystallen, die unveränderten Schmelzpunkt zeigten. Somit ist das Benzophenon-dibenzylmercaptol wärmebeständiger als das Benzophenon-di-β-naphthylmercaptol.

Darstellung von Xanthon-di-*p*-tolylmercaptol

(VII, Ar = *p*-CH₃.C₆H₄).

8 g Xanthon wurden durch 7-stdg. Kochen mit 16 g Oxalylchlorid in das Xanthon-dichlorid übergeführt. Das nach Verdampfen der flüchtigen Anteile auf dem siedenden Wasserbade im Vakuum zurückbleibende Xanthon-dichlorid wurde mit 10 g *p*-Thio-kresol in 50 ccm Benzol übergossen und die Lösung bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des Benzols wurde der Rückstand aus Methanol umkrystallisiert. So wurde das Xanthon-di-*p*-tolylmercaptol in farblosen Blättchen erhalten. Schmp. 107°, farblose Schmelze, bei höherer Temperatur Rotfärbung.

4.325 mg Sbst.: 12.095 mg CO₂, 2.110 mg H₂O. — 22.340 mg Sbst.: 23.410 mg BaSO₄.

C₂₇H₂₂OS₂. Ber. C 76.0, H 5.2, S 15.0. Gef. C 76.3, H 5.4, S 14.4.

Thermische Zersetzung des Xanthon-di-*p*-tolylmercaptols (VIII).

Die Zersetzung des Mercaptols wurde in einer Apparatur vorgenommen, wie sie für eine Hochvakuum-Destillation üblich ist (s. w. o. Zersetzung des Dixanthylsulfids).

17.5 g Mercaptol wurden bei 0.7 mm Druck unter allmählicher Steigerung der Badtemperatur bis auf 205° erwärmt und zersetzt. Das Mercaptol färbte sich rot, und es destillierten 7.5 g eines grünen, bald krystallisierenden Öles in die Vorlage.

Isolierung von Xanthon (V) und Di-*p*-tolyldisulfid: Zur Trennung der beiden Komponenten wurde das feingepulverte Destillat mit kaltem Alkohol portionsweise digeriert. Die ungelösten braunen Krystalle wurden isoliert und aus Chloroform umgelöst. So wurden 0.6 g Xanthon vom Schmp. 156° erhalten.

4.195 mg Sbst.: 11.210 mg CO₂, 1.440 mg H₂O.

C₁₃H₈OS. Ber. C 73.0, H 3.78. Gef. C 72.9, H 3.84.

Die alkoholischen Mutterlaugen wurden auf die Hälfte eingengt und vom noch ausfallenden Xanthon abfiltriert. Nach weiterem Einengen fielen farblose Krystalle, die nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol bei 45–46° schmolzen. So wurden 2 g analysenreines Di-*p*-tolyldisulfid erhalten. Schmelzpunkts-Mischprobe mit einem Präparat, dargestellt durch Oxydation des *p*-Thio-kresols, ergab keine Depression.

4.005 mg Sbst.: 10.115 mg CO₂, 2.070 mg H₂O.

C₁₄H₁₄S₂. Ber. C 68.3, H 5.7. Gef. C 68.8, H 5.7.

Darstellung von Xanthon-diphenylmercaptol (VIII, Ar = C₆H₅-).

Analog der Darstellung von Xanthon-di-*p*-tolylmercaptol wurde aus Xanthon-dichlorid durch Umsatz mit Thio-phenol Xanthon-diphenylmercaptol erhalten. Aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 117⁰, farbloses Schmelze, bei höherer Temperatur Grünfärbung. In konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

4.655 mg Sbst.: 11.250 mg CO₂, 1.730 mg H₂O. — 81.220 mg Sbst.: 95.360 mg BaSO₄.

C₂₅H₁₈OS₂. Ber. C 75.38, H 4.52, S 16.12. Gef. C 75.66, H 4.77, S 16.12.

Thermische Zersetzung des Xanthon-diphenylmercaptols.

Die Zersetzung wurde analog der Zersetzung des Xanthon-di-*p*-tolylmercaptols vorgenommen. Aus dem Destillat wurden Xanthion vom Schmp. 156⁰ und Diphenyldisulfid vom Schmp. 58⁰ gewonnen.

4.215 mg Sbst.: 10.155 mg CO₂, 1.795 mg H₂O. — 83.140 mg Sbst.: 176.64 mg BaSO₄.

C₁₂H₁₀S₂ (Xanthion). Ber. C 65.98, H 4.64, S 29.39. Gef. C 65.71, H 4.76, S 29.18.

Nachweis, daß bei der thermischen Zersetzung des Xanthon-diphenylmercaptols kein Diphenyl entsteht.

12 g Xanthon-diphenylmercaptol wurden am Rückflußkühler im Kohlensäure-Strom 2 Stdn. auf 220⁰ erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der erstarrte Kolben-Inhalt der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Mit $\frac{3}{4}$ l Wasser gingen 0.6 g Substanz über, die sich als Diphenyldisulfid erwiesen. Diphenyl konnte im Destillat nicht nachgewiesen werden.

Diphenyl-*p*-tolyl-*p*-tolylmercapto-methan (X).

20 g Diphenyl-*p*-tolyl-chlor-methan³¹⁾, (C₆H₅)₂C(Cl).C₆H₄.CH₃, wurden in 50 ccm siedendem Benzol gelöst und im Kohlensäure-Strom mit 9 g *p*-Tolylmercaptan bis zur Beendigung der Salzsäure-Entwicklung gekocht. Das nach Verdampfen des Benzols zurückbleibende Reaktionsprodukt wurde aus Methanol umkrystallisiert. So wurde das Diphenyl-*p*-tolyl-*p*-tolylmercapto-methan vom Schmp. 87—88⁰ erhalten; farblose Schmelze. Halochromie mit konz. Schwefelsäure gelb. Sehr leicht löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Methanol.

0.1407 g Sbst.: 0.0774 g CO₂, 0.4419 g H₂O. — 0.1283 g Sbst.: 0.0816 g BaSO₄.
C₂₇H₂₄S. Ber. C 85.3, H 6.3, S 8.4. Gef. C 85.66, H 6.15, S 8.73.

Thermische Zersetzung von Diphenyl-*p*-tolyl-*p*-tolylmercapto-methan: Isolierung von Di-*p*-tolylidisulfid.

4.5 g des Methan-Derivates wurden in einer Hochvakuum-Destillations-Apparatur (s. w. o. Zersetzung des Dixanthylsulfids) bei einer Badtemperatur von 200⁰ zersetzt. Das hierbei bei einem Druck von 0.05 mm überdestillierende Öl (ca. 1.4 g) erstarrte in einer Kältemischung und wurde aus wenig Alkohol mehrmals umkrystallisiert (Eis-Kochsalz-Mischung). Das so erhaltene Di-*p*-tolylidisulfid zeigte einen Schmp. von 45—46⁰ und gab mit einem Präparat, dargestellt nach Märcker³²⁾, keine Depression.

4.230 mg Sbst.: 10.630 mg CO₂, 2.295 mg H₂O. — 0.1755 g Sbst.: 0.3402 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄S₂. Ber. C 68.3, H 5.7, S 26.0. Gef. C 68.54, H 6.07, S 26.0.

³¹⁾ vergl. B. 37, 661 [1904].

³²⁾ A. 136, 88.

Thermische Zersetzung des Triphenyl-phenylmercapto-methans³³⁾:
Bildung von Diphenyldisulfid.

Zur thermischen Zersetzung diente dieselbe Apparatur wie zur Zersetzung des Diphenyl-*p*-tolyl-*p*-tolylmercapto-methans. 24 g des Methan-Derivates wurden bei einer langsam auf 220° gesteigerten Badtemperatur und bei einem Druck von 0.05 mm zersetzt, wobei 18.7 g eines Öles überdestillierten. Das Destillat bestand zum größten Teil aus unverändertem Ausgangsmaterial neben geringen Mengen Diphenyldisulfid. Um letzteres zu gewinnen, wurde das Destillat wiederholt mit Petroläther (Sdp. 30–40°), in welchem das Disulfid sehr leicht löslich ist, ausgezogen. Aus diesen Petroläther-Auszügen wurden geringe Mengen Diphenyldisulfid gewonnen, die zur Analyse mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden; Schmp. 60°, Misch-Schmelzprobe mit einem Präparat anderer Darstellung ergab keine Depression.

87.170 mg Sbst.: 184.070 mg BaSO₄.
C₁₂H₁₀S₂. Ber. S 29.3. Gef. S 29.03.

Reduktion von Bis-[diphenylen-methyl]-disulfid (Di-[fluorenyl-9]-disulfid) (XVIII).

Die Verbindung wurde nach W. Manchot und P. Krische³⁴⁾ dargestellt. (Die Reaktion auf Sulfhydrylgruppen nach Rheinboldt³⁵⁾ verlief negativ.) 2 g des Disulfids wurden (zur Reduktion) in 300 ccm Eisessig teils gelöst, teils suspendiert und hierzu portionsweise Magnesiumpulver gegeben. Durch Kühlung wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 19° gehalten. Bald nach Zugabe der ersten Menge Magnesium setzte eine lebhaftere Schwefelwasserstoff-Entwicklung ein, die nach einigen Tagen noch schwach bemerkbar war. Jetzt wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und hierauf ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde erst mit Sodalösung zur Entfernung der Essigsäure neutralisiert und dann mit Wasser gewaschen. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand der Wasserdampf-Destillation unterworfen, die übergewende Wasser-Menge ausgeäthert und der Äther-Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden 0.9 g analysenreines Fluoren erhalten. Schmp. 114°, Mischprobe mit einem gereinigten Präparat von Kahlbaum ergab keine Depression.

3.700 mg Sbst.: 12.690 mg CO₂, 2.175 mg H₂O.
C₁₃H₁₀. Ber. C 93.93, H 6.07. Gef. C 93.57, H 6.59.

Di-biphenylen-äthen und Di-biphenylen-äthan konnten nicht nachgewiesen werden.

³³⁾ Darstellung: v. Meyer und Fischer, Journ. prakt. Chem. [2] **82**, 521 [1910].

³⁴⁾ A. **337**, 186 [1904].

³⁵⁾ B. **60**, 184 [1927].