

Nr.	p _H	Min.	Drehung	Drehungs- Änderung	a-x	log(a-x)	k · 10 ⁴
		20	-1.55	0.40	69	839	
		25	-1.50	0.45	65	813	
		30	-1.43	0.52	60	778	59.8
		40	-1.33	0.62	52	716	
		50	-1.25	0.70	46	663	
		65	-1.14	0.81	38	580	
		∞	-0.65	1.30	—	—	
18*)	7.20	0	(-2.41)	—	—	—	
		2	-2.35	—	—	—	
		3	-2.33	—	—	—	
		4	-2.30	—	—	—	
		6	-2.20	—	—	—	
		8	-2.10	0.31	77	886	
		10	-2.01	0.40	71	851	
		12	-1.96	0.45	67	826	
		15	-1.90	0.51	63	799	
		20	-1.79	0.62	55	740	
		25	-1.69	0.72	47	672	111
		30	-1.62	0.79	42	623	
		35	-1.56	0.85	38	580	
		40	-1.50	0.91	34	531	
		45	-1.45	0.96	30	477	
		∞	-1.04	1.37	—	—	

*) 0.4 g 6-Acetyl-monoaceton-glucose + 0.8 g 3-Acetyl-monoaceton-glucose in 20 ccm Gesamt-Volumen.

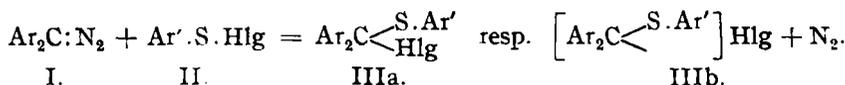
476. Alexander Schönberg und Th. Stolpp: Über aliphatische Diazoverbindungen (II. Mittel.¹⁾).

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

(Eingegangen am 28. Oktober 1930.)

Über die Einwirkung des Diazo-methans und seiner Derivate auf Arylschwefelhalogenide. Zur Chemie der Halbmercaptol-halogenide.

A. Schönberg und Mitarbeiter haben seinerzeit erstmalig nachgewiesen, daß Diaryl-diazomethane (I) und Arylschwefelhalogenide (II)²⁾ unter Bildung von Halbmercaptol-halogeniden (IIIa resp. IIIb) reagieren:

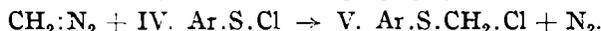


Neben weiteren Beispielen (siehe Versuchsteil) für diese Reaktion wurde jetzt gefunden, daß nicht nur Diaryl-diazomethane (I) sich mit Arylschwefelhalogeniden umsetzen, sondern auch das Diazo-methan selbst. So erhält man z. B. aus Diazo-methan und *o*-Nitrophenyl-

¹⁾ I. Mittel.: A. 483, 176 [1930].

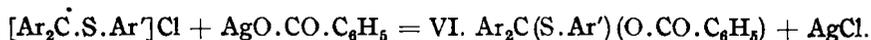
²⁾ A. Schönberg, B. 62, 1663 [1929].

schwefelchlorid (IV; Ar = *o*-NO₂.C₆H₄-) das [*o*-Nitrophenyl-mercapto]-chlor-methan (V; Ar = *o*-NO₂.C₆H₄-):

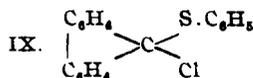
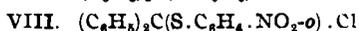
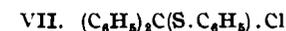


Über die Chemie der aromatischen Halbmercaptol-halogenide ist bisher nur Folgendes berichtet worden: mit Mercaptanen setzen sie sich unter Bildung von Mercaptolen um²⁾, mit Quecksilber und anderen Schwermetallen reagieren sie unter Bildung „freier“ Radikale³⁾, die sich in mannigfacher Weise stabilisieren⁴⁾. In Fortsetzung dieser Untersuchungen haben wir das Verhalten der Halbmercaptol-halogenide gegen Silberbenzoat, Wasser und Ammoniak geprüft.

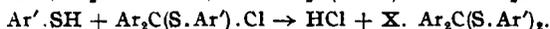
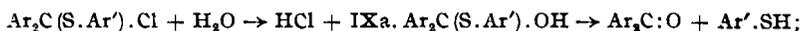
Wir fanden, daß die in Benzol gelösten aromatischen Halbmercaptol-halogenide mit Silberbenzoat momentan reagieren:



Die Schnelligkeit des Umsatzes macht es wahrscheinlich, daß für die Halbmercaptol-halogenide neben Formel IIIa auch IIIb in Betracht gezogen werden muß, da diese den momentanen Umsatz besser erklärt. Durchgeführt wurde diese Einwirkung von Silberbenzoat auf die Chlor-methane VII—IX.



Bei der Einwirkung von Wasser auf die aromatischen Halbmercaptolchloride (IIIa resp. IIIb) erhielten wir das dem angewandten Chlorid entsprechende Keton und Mercaptol (X); hierbei ist wohl folgender Reaktionsverlauf anzunehmen:



Nach dieser Auffassung entstehen zuerst Halbmercaptole (IXa), die sich unter Bildung von Mercaptan und Keton zersetzen.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die in Benzol gelösten Halbmercaptolchloride erhielten wir nicht die Diaryl-arylmercapto-methylamine (XII) (diese sind als Zwischenprodukte anzunehmen), sondern die den Halbmercaptolchloriden entsprechenden Mercaptole und Keton-imide (XI):



Beziehung der Halbmercaptol-halogenide zu den Umsetzungsprodukten der Thio-ketone mit anorganischen Metallverbindungen.

Der eine von uns (Schönberg) konnte seinerzeit erstmalig zeigen, daß aromatische Diaryl-thioketone mit gewissen anorganischen Metallverbindungen im Verhältnis ihrer Molekulargewichte reagieren⁵⁾. Er faßte die Umsetzungs-

²⁾ Es handelt sich um die Diaryl-arylmercaptol-methyle Ar₂C.S.Ar'.

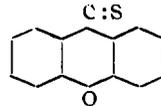
⁴⁾ vergl. A. Schönberg u. Mitarbeiter A. 488, 90 [1930].

⁵⁾ B. 58, 1794 [1925].

produkte als Molekülverbindungen auf und gab z. B. der Verbindung aus

$$\begin{array}{l} \text{S} \cdots \cdots \text{HgCl}_2 \\ \parallel \\ \text{Ar} \cdot \text{C} \cdot \text{Ar} \end{array}$$
 Dianisyl-thioketon und Sublimat die nebenstehende Formel. Wir haben die diesbezüglichen Untersuchungen zum Abschluß gebracht und möchten an dieser Stelle über sie berichten, weil wir die Verbindungen, die beim Umsatz der Thio-ketone mit anorganischen Metallverbindungen entstehen, jetzt als Komplexverbindungen auffassen und sie als nächste Verwandte der Halbmercaptol-halogenide der aromatischen Reihe (vergl. IIIb) ansehen.

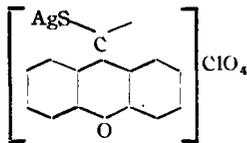
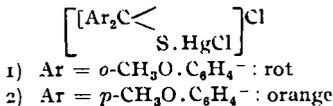
Eine systematische Untersuchung der Einwirkung der aromatischen Thio-ketone auf HgCl_2 , HgBr_2 , AgNO_3 , AgClO_4 hat ergeben, daß zwar in allen Fällen Umsatz eintritt, aber nicht in allen Fällen konnten kristallisierte Produkte erhalten werden; so reagieren z. B. Thio-benzophenon und Sublimat im Verhältnis ihrer Molekulargewichte unter Bildung eines scheinbar amorphen Produktes. In anderen Fällen, so z. B. bei der Einwirkung von Xanthion (XIV) auf Silbernitrat, wurden zwar kristallisierte Umsetzungsprodukte erhalten, welche sich jedoch so schnell zersetzten, daß sie unzersetzt nicht zur Analyse gebracht werden konnten. Dagegen konnten durch Einwirkung von HgCl_2 resp. HgBr_2 oder AgClO_4 auf folgende Diaryl-thioketone:

XIII. $\text{Ar}_2\text{C}:\text{S}$ Ar = *o*- $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4^-$: blauAr = *p*- $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4^-$: blauAr = *p*- $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4^-$: blauAr = (*m*- CH_3)(*p*- C_2H_5 , O) C_6H_3^- : blaugrün

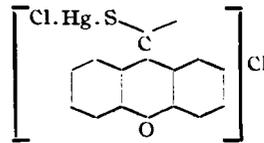
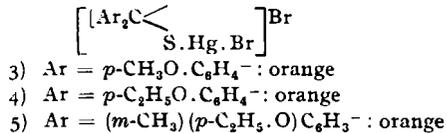
XIV. grün.

folgende Komplexverbindungen in kristallisiertem Zustande analysenrein erhalten werden:

Tabelle I.



6) blutrot



7) orange.

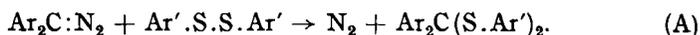
Diese Zusammenstellung gibt auch die jeweilige Farbe der Komplexverbindungen an; man sieht, daß sie in allen Fällen hellfarbiger sind als die Thio-ketone, aus denen sie entstanden sind. Die Farbe der Komplexverbindungen scheint uns in guter Übereinstimmung mit den angenommenen Formelbildern zu stehen. Der oben erwähnte hypsochrome Effekt dürfte durch das Verschwinden der optisch sehr wirksamen Thio-carbonyl-Gruppe $>\text{C}:\text{S}$ seine Erklärung finden. Auch das chemische Verhalten steht mit den angenommenen Formeln in gutem Einklang. Wie wir seinerzeit zeigen konnten, läßt sich in einigen Fällen die Komplexverbindung in ihre Kom-

ponenten spalten. Wenn man beispielsweise die Verbindung 3 oder 7 der Tabelle I mit Äther überschichtet und das System mit wäßriger Jodkalium-Lösung ausschüttelt, so tritt quantitative Bildung von Thio-keton ein, welches teilweise in die ätherische Lösung geht, teilweise als Niederschlag sich ausscheidet.

Zur Erklärung dieses Phänomens nehmen wir jetzt an, daß in der ätherischen Phase ein Gleichgewicht Thio-keton + $\text{HgCl}_2 \leftrightarrow$ Komplexverbindung vorliegt, welches durch die Einwirkung wäßriger Jodkalium-Lösung gestört wird; als Folge dieser Störung muß quantitative Rückbildung des Thio-ketons eintreten, wie leicht ersichtlich ist.

Einwirkung aliphatischer Diazoverbindungen auf aromatische Disulfide.

Seinerzeit haben A. Schönberg und Mitarbeiter gezeigt, daß Diphenyl-diazomethan mit Diphenyldisulfid unter Bildung des Phenylmercaptols des Benzophenons reagiert⁶⁾ ($\text{Ar} = \text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_5$), welches das erste Beispiel für die Einwirkung einer aliphatischen Diazoverbindung auf ein 1,2-Disulfid war:



In Fortsetzung dieser Untersuchungen haben wir Diphenyl-diazomethan noch auf folgende Disulfide XV–XVII:

XV. $[\text{o-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}-]_2$. XVI. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2(\text{o})$. XVII. $[\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{S}-]_2$ und Di- β -naphthyl-diazomethan (I, $\text{Ar} = \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$) auf Diphenyldisulfid einwirken lassen. Es trat in all diesen Fällen ein Umsatz nach Schema A ein, bei welchem die Mercaptole XVIII–XXI isoliert werden XVIII. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2[\text{o}])_2$. XIX. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)(\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2[\text{o}])$. XX. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{S}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7[\beta])_2$. XXI. $(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{C}(\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

konnten. In einer Reihe anderer Fälle (z. B. bei der Einwirkung von Diphenyl-diazomethan auf Di-*p*-tolylidisulfid und von Di-*p*-tolyl-diazomethan auf Diphenyldisulfid) konnte die Bildung des Mercaptols durch Farbreaktion⁷⁾ sichergestellt werden.

Es läßt sich also sagen, daß es sich bei der Bildung von Mercaptolen durch Einwirkung von Diaryl-diazomethanen auf aromatische Disulfide um eine allgemeine Reaktion handelt. Eine präparative Bedeutung kommt dieser Reaktion jedoch wohl nur dann zu, wenn es sich um die Darstellung eines unsymmetrischen Mercaptols (analog XIX) handelt, und auch dann nur, wenn die Darstellung dieses Mercaptols nach dem anderen, von A. Schönberg und Mitarbeitern angegebenen Verfahren⁸⁾ aus irgendwelchen Gründen nicht zum Ziele führt. Die Reaktion gewinnt

⁶⁾ A. Schönberg, B. **62**, 440 [1929]. Ähnliche Beobachtungen haben später auch R. Stollé u. Mitarbeiter veröffentlicht, B. **62**, 1113 [1929].

⁷⁾ Die Mercaptole färben sich bei etwa 220° blaugrün (Zersetzung unter Bildung von blauem Diaryl-thioketon); vergl. A. Schönberg, B. **62**, 2551 [1929].

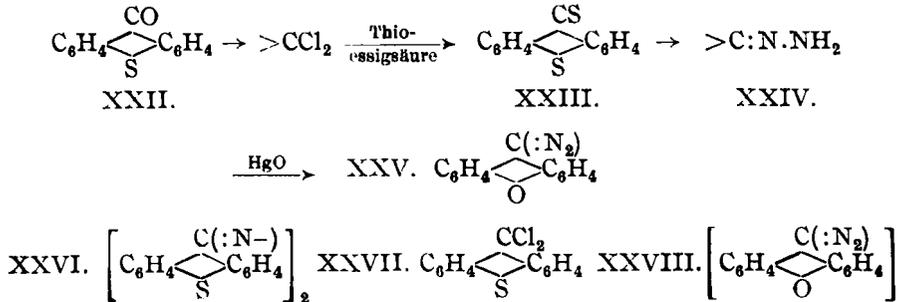
⁸⁾ Es handelt sich um die Einwirkung von Mercaptanen auf Halbmercaptol-chloride (vergl. A. Schönberg u. Mitarbeiter, B. **62**, 1663 [1929]):



jedoch an Interesse, wenn man die Frage nach dem Reaktions-Mechanismus aufwirft, auf welche der eine von uns an anderer Stelle eingegangen ist⁹⁾.

Versuche zur Darstellung neuer aliphatischer Diazoverbindungen.

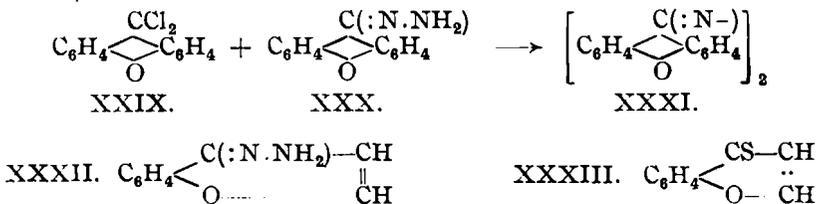
Diazo-thioxanthen (XXV) wurde aus Thio-xanthon (XXII) auf folgende Weise erhalten:



Verbindung XXV ist eine grüne Substanz, welche leicht unter Stickstoff-Abspaltung in das Ketazin XXVI übergeht; diese Verbindung konnte auch durch Einwirkung von Thio-xanthon-Hydrazon (XXIV) auf Thio-xanthon-chlorid (XXVII) erhalten werden.

Versuche, auf analogem Wege Diazo-xanthen (XXVIII) zu erhalten, führten nicht zum Ziele. Bei der Behandlung von Xanthon-Hydrazon (XXX) mit gelbem Quecksilberoxyd in der Kälte blieb das Hydrazon unverändert; in der Wärme erhielt man das Ketazin (XXXI) als Zerfallsprodukt von Diazo-xanthen (XXVIII), welches sich intermediär bildet. Das Ketazin (XXXI) läßt sich auch durch Einwirkung von Xanthon-Hydrazon (XXX) auf Xanthon-dichlorid (XXIX) erhalten.

Versuche, Chromon-Hydrazon (XXXII) in die Diazoverbindung überzuführen, hatten keinen Erfolg. Das Chromon-Hydrazon erhielten wir durch Einwirkung von Hydrazin-Hydrat auf Chromon oder 4-Thio-chromon (XXXIII):



Beschreibung der Versuche.

[*o*-Nitrophenyl-mercapto]-chlor-methan (V, Ar = *o*-NO₂.C₆H₄-)¹⁰⁾.

Man versetzte eine ätherische Lösung von Diazo-methan unter Kühlung portionsweise mit einer gesättigten ätherischen Lösung von *o*-Nitrophenylschwefelchlorid¹¹⁾ (vergl. IV), bis die lebhaft Stickstoff-Entwicklung, die anfänglich bei der Zugabe jeder Portion eintrat, bei erneutem Zusatz nicht

⁹⁾ A. Schönberg, A. 488, 176 [1930].

¹⁰⁾ Nach Versuchen von J. Tscholakoff. ¹¹⁾ Th. Zincke, A. 391, 55 [1912].

mehr erfolgte. Hierauf ließ man $\frac{1}{2}$ Stde. stehen, saugte den Äther im Vakuum ab und löste den Rückstand in siedendem Ligroin (Sdp. 90–100°). In der Kälte schieden sich gelbe Krystalle aus, die bei wiederholtem Umlösen aus heißem Ligroin einen unscharfen Schmelzpunkt von 95° zeigten. So erhielt man das [*o*-Nitrophenyl-mercapto]-chlor-methan in gelben, sternartig zusammengewachsenen Krystallen; schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Ligroin und Äther. Mit konz. Schwefelsäure grüne Halochromie mit roter Fluorescenz. Nach kurzer Zeit nimmt die Lösung eine braune Farbe an.

4.370 mg Sbst.: 6.670 mg CO₂, 1.250 mg H₂O. — 20.290 mg Sbst.: 14.390 mg AgCl. C₇H₆O₂NSCl. Ber. C 41.26, H 2.97, Cl 17.42. Gef. C 41.63, H 3.20, Cl 17.54.

Diphenyl-[*o*-nitrophenyl-mercapto]-brom-methan (vergl. IIIa resp. IIIb).

4.5 g Diphenyl-diazomethan wurden in 15 ccm wasser-freiem Äther gelöst und in Kohlensäure-Atmosphäre allmählich zu einer ätherischen Lösung von 5.4 g *o*-Nitrophenyl-schwefelbromid¹²⁾ gegeben. Die violette Farbe der Lösung hellte sich nach rotbraun auf; nach etwa 2 Stdn. war die Reaktion beendet. Unter Feuchtigkeits-Abschluß wurde die Lösung im Vakuum auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eingengt, worauf sich aus der ätherischen Lösung rotbraune Krystalle abschieden, die abfiltriert wurden. Sie schmelzen unscharf bei ca. 108° zu einer rotbraunen Schmelze; bei höherer Temperatur Zersetzung. Die Krystalle rauchen an der Luft (Bildung von Bromwasserstoff) und verschmieren allmählich. Das Bromid ist in heißem Äther leicht, in kaltem schwer löslich. Wegen der Zersetzlichkeit der Substanz wurden befriedigende Analysen-Resultate nicht erhalten.

Diphenyl-[*p*-chlor-*o*-nitro-phenyl-mercapto]-chlor-methan (vergl. IIIa resp. IIIb).

Zu einer Lösung von 2.3 g [*p*-Chlor-*o*-nitro-phenyl]-schwefelchlorid¹³⁾ in 60 ccm wasser-freiem Äther wurde in Kohlensäure-Atmosphäre eine Lösung von 2 g frisch dargestelltem Diphenyl-diazomethan in 10 ccm Äther gegeben. Man erwärmte auf dem Wasserbade (in CO₂-Atmosphäre bei Licht-Abschluß) und ließ die Reaktion bei der Siedetemperatur des Äthers weitergehen; bald trat ein Farbumschlag der Lösung von violett nach rotbraun ein. Die Reaktion war nach 3–4-stdg. Kochen beendet, worauf die ätherische Lösung auf die Hälfte eingengt wurde. Es schieden sich gelbe Krystalle aus, welche abfiltriert und aus Äther umkrystallisiert wurden. Ausbeute 1.2 g. Gelbe Blättchen vom Schmp. 121°, die bei längerer Einwirkung von feuchter Luft Salzsäure entwickeln.

0.1540 g Sbst.: 0.0913 g BaSO₄. — 0.1434 g Sbst.: 4.9 ccm N (18°, 747 mm). C₁₄H₁₃O₂Cl₂SN. Ber. S 8.22, N 3.59. Gef. S 8.14, N 3.90.

Umsetzungen aromatischer Halbmercaptol-chloride mit Silberbenzoat.

1. Diphenyl-phenylmercapto-chlor-methan (VII): Eine Lösung von 5 g frisch dargestelltem Chlor-methan¹⁴⁾ in 30 ccm wasser-freiem Äther

¹²⁾ Th. Zincke, A. 391, 67.

¹³⁾ Darstellung: Th. Zincke, A. 416, 93.

¹⁴⁾ B. 62, 1667 [1929].

wurde mit 4 g gepulvertem Silberbenzoat versetzt. Augenblicklich konnte man die Bildung von flockigem Silberchlorid beobachten, welches sich von dem körnigen Silberbenzoat deutlich unterschied. Um die Reaktion zu vollenden, wurde 24 Stdn. in verschlossener Flasche geschüttelt. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit heißem Ligroin ausgezogen. In der Kälte, nötigenfalls nach Einengen, krystallisierten aus der Ligroin-Lösung 3.5 g eines farblosen Produktes aus, das zur Reinigung wiederholt aus Ligroin umgelöst wurde. So wurde der Diphenyl-phenylmercapto-methylester der Benzoesäure (analog VI) in farblosen Krystallen erhalten; Schmp. 148–149°, farblose Schmelze. Taucht man eine Probe der Substanz kurze Zeit in ein Bad von 230°, so wird die Schmelze tiefgrün. Mit konz. Schwefelsäure gibt die Substanz rotgelbe Halochromie; sie ist in kaltem Äther und Ligroin schwer löslich, leicht in Chloroform und heißem Ligroin.

0.1253 g Sbst.: 0.3641 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.1161 g Sbst.: 0.0693 g BaSO₄.
C₂₆H₂₀O₂S. Ber. C 78.75, H 5.09, S 8.09. Gef. C 79.25, H 5.30, S 8.20.

2. Diphenyl-[*o*-nitrophenyl-mercapto]-chlor-methan (VIII): 4 g des Chlor-methans¹⁵⁾ wurden in 75 ccm absol. Benzol gelöst und mit der äquimolekularen Menge des Silbersalzes geschüttelt. Auch hier konnte man nach kurzer Zeit die Bildung von flockigem Silberchlorid beobachten, das neben dem körnigen Silberbenzoat gut zu erkennen war. Nachdem man 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt hatte, wurde vom Niederschlag abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Es blieben 4.5 g Krystalle zurück, die zur weiteren Reinigung in Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt wurden. So wurde der Diphenyl-[*o*-nitrophenyl-mercapto]-methylester der Benzoesäure (analog VI) in schwach gelben Krystallen erhalten, die in Chloroform leicht, in kaltem Äther und Petroläther schwer löslich sind; Schmp. 132°. Taucht man die Substanz einige Zeit in ein Bad von 150°, so erhält man eine rotbraune Schmelze, mit konz. Schwefelsäure rotorange Halochromie.

4.560 mg Sbst.: 11.895 mg CO₂, 1.820 mg H₂O. — 4.280 mg Sbst.: 0.1470 ccm N (20°, 705 mm).

C₂₆H₁₉O₄NS. Ber. C 70.72, H 4.4, N 3.2. Gef. C 71.14, H 4.47, N 3.6.

3. 9-Chlor-9-phenylmercapto-fluoren (IX): 4 g des frisch dargestellten Fluoren-Derivates¹⁶⁾ wurden in 50 ccm mit Natrium getrocknetem Benzol gelöst und mit 4 g Silberbenzoat 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt. Es wurde filtriert und der Rückstand mit warmem Benzol gewaschen. Die vereinigten Benzol-Lösungen wurden im Vakuum vom Benzol befreit und der Rückstand mit 20 ccm Äther übergossen. Man erhielt so schwach gelbstichige Krystalle des Diphenylen-phenylmercapto-methylesters der Benzoesäure (analog VI), die zur Analyse aus Ligroin umkrystallisiert wurden. Schmp. 132° (unscharf), schwach gelbe Schmelze, die bei höherer Temperatur eine rote Farbe annimmt. Mit konz. Schwefelsäure gelbbraune Halochromie. Die Ausbeute betrug 2.0 g.

3.915 mg Sbst.: 11.385 mg CO₂, 1.545 mg H₂O. — 20.095 mg Sbst.: 12.640 mg BaSO₄.
C₂₆H₁₈O₂S. Ber. C 79.14, H 4.60, S 8.14. Gef. C 79.31, H 4.42, S 8.63.

¹⁵⁾ B. 62, 1664 [1929].

¹⁶⁾ Darstellung: A. Schönberg u. Th. Stolpp, A. 483, 99 [1930].

Umsetzungen mit Wasser.

1. Diphenyl-[*o*-nitrophenyl-mercapto]-chlor-methan (VIII): 1.1 g Chlor-methan¹⁷⁾ wurden gepulvert und mit 40 ccm Wasser von 15° übergossen. Nach 24 Stdn., in denen häufig durchgeschüttelt wurde, filtrierte man ab (Rückstand A). Das wäßrige Filtrat reagierte stark sauer und gab mit Silbernitrat eine Fällung von Silberchlorid. Der Rückstand A wurde nochmals wie oben mit Wasser behandelt, die wäßrige Lösung war aber jetzt Cl-frei. Nach dem Filtrieren wurde der Rückstand getrocknet. Er erwies sich unter dem Mikroskop als ein Gemisch farbloser und gelber Krystalle. Zu ihrer Trennung wurden sie mit 5 ccm Äther bei Zimmer-Temperatur ausgezogen (Rückstand B und ätherische Lösung C). B wurde in siedendem Chloroform gelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit Äther versetzt. Es schied sich das Di-*o*-nitrophenylmercaptol des Benzophenons (XVIII) in gelben Krystallen ab. Schmp. 146°. Die Mischprobe mit einem Produkt anderer Darstellung¹⁸⁾ gab keine Depression. Ausbeute: ca. 0.7 g Mercaptol.

4.255 mg Sbst.: 9.820 mg CO₂, 1.470 mg H₂O.

C₂₈H₁₈O₄N₂S₂. Ber. C 63.26, H 3.82. Gef. C 62.94, H 3.87.

Die Lösung C wurde vom Äther befreit und der Rückstand aus Petrol-äther umkrystallisiert. Farblose Krystalle, die sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als Benzophenon erwiesen. Ausbeute 0.2 g.

4.370 mg Sbst.: 13.770 mg CO₂, 2.395 mg H₂O.

C₁₃H₁₀O. Ber. C 85.70, H 5.54. Gef. C 85.94, H 6.13.

2. 9-Chlor-9-[*o*-nitrophenyl-mercapto]-fluoren (analog IX): 1.2 g des Fluoren-Derivates¹⁹⁾ wurden gepulvert und bei Zimmer-Temperatur 40 Stdn. mit 50 ccm Wasser unter häufigem Umschütteln behandelt. Nach dieser Zeit war zwar Reaktion eingetreten, denn die wäßrige Phase war Cl-haltig und reagierte sauer, indessen zeigte auch das Krystallpulver noch starken Cl-Gehalt. Es wurde nun erneut mit 50 ccm Wasser übergossen und einige Minuten aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde die wäßrige Phase abgossen, der gelbe Rückstand mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Man zog mit 10 ccm heißem Ligroin aus, filtrierte vom Unlöslichen ab (Rückstand A) und erhielt aus der Ligroin-Lösung beim Abkühlen 0.25 g gelbe Krystalle, die zur Reinigung nochmals aus Ligroin umgelöst und durch Schmelzpunkt (84°) und Mischprobe als Fluorenon identifiziert wurden.

Der Rückstand A wurde in warmem Chloroform gelöst und die Lösung mit Äther versetzt. Es schieden sich 0.7 g des Di-*o*-nitrophenylmercaptols des Fluorenon (analog XVIII) aus, die den Schmp. 159° zeigten. Die Misch-Schmelzprobe mit einem Präparat anderer Darstellung²⁰⁾ ergab keine Depression.

Umsetzungen mit Ammoniak.

1. Diphenyl-phenylmercapto-chlor-methan (VII): Durch eine Lösung von 4.0 g des frisch dargestellten Chlor-methans²¹⁾ in 60 ccm wasser-

¹⁷⁾ A. Schönberg u. Mitarbeiter, B. 62, 1664 [1929].

¹⁸⁾ B. 62, 1665 [1929].

¹⁹⁾ B. 62, 1666 [1929].

²⁰⁾ Darstellung: A. Schönberg u. Th. Stolpp, A. 483, 105 [1930].

²¹⁾ B. 62, 1667 [1929].

freiem Äther leitete man bei Zimmer-Temperatur einen sorgfältig getrockneten Ammoniak-Strom. Nach kurzer Zeit trübte sich die Lösung. Nach 4-stdg. Einleiten wurde der Äther verjagt und der Rückstand 2-mal mit 20 ccm Chloroform ausgekocht. Man erhielt so eine Chloroform-Lösung A und einen farblosen Rückstand B, der sich in Wasser klar löste und aus Ammoniumchlorid bestand. Die Lösung A wurde vom Chloroform befreit und der Rückstand mit 25 ccm Äther versetzt. Es schieden sich 2.5 g des Diphenylmercaptols des Benzophenons aus. Schmp. 173°. Misch-Schmelzprobe mit einem Präparat anderer Darstellung²³⁾ gab keine Depression.

In der ätherischen Mutterlauge befand sich Benzophenon-imid, das durch Einleiten von trockener, gasförmiger Salzsäure als Hydrochlorid ausgefällt wurde. Letzteres wurde isoliert, mit Äther gewaschen und mit verd. Salzsäure am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht hinterließ beim Verdunsten 1 g Benzophenon, das zur Analyse aus Petroläther umkrystallisiert wurde. Die ausgeätherte salzsaure Lösung enthielt Ammoniumchlorid.

3.865 mg Sbst.: 12.115 mg CO₂, 1.845 mg H₂O.

C₁₃H₁₀O. Ber. C 85.68, H 5.54. Gef. C 85.49, H 5.34.

2. Diphenyl- [*o*-nitrophenyl- mercapto]-chlor-methan (VIII): Durch die klare Lösung von 3 g des Chlor-methans²³⁾ in 80 ccm Benzol (durch Natrium entwässert) wurde ein langsamer Strom von gut getrocknetem Ammoniak geleitet; allmählich bildete sich ein Niederschlag. Nach 6 Stdn. wurde das Benzol im Vakuum verjagt und der Rückstand mit 50 ccm Chloroform ausgekocht, wobei Ammoniumchlorid ungelöst blieb. Die Chloroform-Lösung wurde filtriert, vom Chloroform befreit und der Rückstand mit 30 ccm Äther 12 Stdn. stehen gelassen. In gelben Krystallen schieden sich 1.5 g Di-*o*-nitrophenylmercaptol des Benzophenons (XVIII) aus, die zur Analyse aus Äther umkrystallisiert und durch Misch-Schmelzprobe mit einem Produkt anderer Darstellung²⁴⁾ identifiziert wurden.

21.510 mg Sbst.: 21.540 mg BaSO₄.

C₂₅H₁₈O₄S₂N₂. Ber. S 13.51. Gef. S 13.75.

In das ätherische Filtrat vom Mercaptol wurde gut getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und mit verd. wäßriger Salzsäure aufgekocht, wobei sich ein Öl bildete, das mit Äther ausgeschüttelt wurde. Beim Verjagen des Äthers blieben farblose Krystalle zurück, die aus Petroläther umgelöst wurden und sich nach Schmp. (48°) und Mischprobe als Benzophenon erwiesen.

3. 9-Chlor-9-phenylmercapto-fluoren (IX): Man löste 4 g des frisch dargestellten Fluoren-Derivats²⁵⁾ in 40 ccm Benzol (durch Natrium entwässert) und leitete bei Zimmer-Temperatur gut getrocknetes Ammoniakgas ein. Es trat bald Trübung der ursprünglich klaren Lösung ein. Nach 5-stdg. Einleiten wurde das Benzol im Vakuum verjagt, der Rückstand mit 60 ccm wasser-freiem Äther ausgekocht und die ätherische Lösung von unlöslichem Ammoniumchlorid abfiltriert. Dann wurde durch Einleiten

²³⁾ B. 18, 888 [1885].

²³⁾ Darstellung: B. 62, 1664 [1929].

²⁴⁾ A. Schönberg u. Mitarbeiter, B. 62, 1665 [1929].

²⁵⁾ Darstellung: A. Schönberg u. Th. Stolpp, A. 483, 99 [1930].

von sorgfältig getrocknetem Salzsäure-Gas das Fluorenon-imid als Hydrochlorid gefällt und so vom Diphenylmercaptol des Fluorenon getrennt. Man erhielt das Mercaptol aus der ätherischen Lösung, indem man den Äther verjagte und das zurückbleibende Öl mit Äthylalkohol übergieß, wobei es schnell krystallisierte. Aus Alkohol schied sich das Mercaptol in farblosen Krystallen vom Schmp. 115° ab. deren Misch-Schmelzprobe mit einem Präparat anderer Darstellung²⁶⁾ keine Depression ergab.

4.080 mg Stbst.: 11.735 mg CO₂, 1.750 mg H₂O.

C₂₅H₁₈S₂. Ber. C 78.48, H 4.75. Gef. C 78.45, H 4.80.

Das Chlorhydrat des Fluorenon-imids wurde mit verd. Salzsäure erwärmt. Man schüttelte mit Äther aus und erhielt beim Verjagen des Äthers gelbe Krystalle, die aus Ligroin umgelöst und durch Schmelzpunkt (84°) und Mischprobe als Fluorenon identifiziert wurden.

Komplexverbindung aus *o*-Dianisyl-thioketon^{26a)} und Sublimat:
[Dianisyl-(chlormercuri-mercapto)-methyl]-chlorid.

Man löste gleiche Gewichtsmengen des Thio-ketons und des Sublimats in Äther auf. Beim Zusammengeben beider Lösungen bei Zimmer-Temperatur fiel die in der Überschrift genannte Komplexverbindung (I, Tabelle I) in roten, gut ausgebildeten Prismen aus der blauen Lösung aus. Die Krystalle wurden isoliert, mit wenig Äther nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

0.1653 g Stbst.: 0.0804 g BaSO₄. — C₁₈H₁₄O₂SHgCl₂. Ber. S 6.06, Gef. S 6.68.

Komplexverbindung aus Xanthion und Silberperchlorat.

Zu einer Lösung von 0.365 g Xanthion (XIV) (1 Mol.) in 100 ccm Benzol gab man eine Lösung von AgClO₄ (1.3 Mol.) in 25 ccm Benzol. Es schied sich die Komplexverbindung (6 in Tabelle I) in Gestalt blutroter, mikroskopischer Krystalle ab, welche auf dem Glasfilter schnell isoliert und mit wenig Benzol nachgewaschen wurden. Die Substanz wurde im Vakuum getrocknet. Beim Erhitzen auf dem Nickelspatel verpufft sie.

2.910 mg Stbst.: 3.920 mg CO₂, 0.440 mg H₂O. — 21.030 mg Stbst.: 11.630 mg BaSO₄.
— 19.990 mg Stbst.: 6.930 mg AgCl(Ag).

C₁₈H₈O₆SClAg. Ber. C 37.19, H 1.92, S 7.65, Ag 25.72.

Gef. „ 36.74, „ 1.69, „ 7.60, „ 26.09.

Weitere Versuche zur Darstellung von Komplexverbindungen
aus Thio-ketonen.

1. Xanthion (XIV) und Silbernitrat: Beim Vereinigen alkohol. Lösungen von Xanthion (1 Mol.) und Silbernitrat (1.3 Mol.) bildete sich sofort ein roter, flockiger, äußerst voluminöser Niederschlag, welcher wegen seiner Zersetzlichkeit nicht unzersetzt zur Analyse gebracht werden konnte.

2. *o*-Dianisyl-thioketon und Cadmiumjodid: Man vereinigte konzentrierte acetonische Lösungen, welche die Komponenten im Verhältnis ihrer Molekulargewichte enthielten. Beim Verjagen des Lösungsmittels hinterblieben zinnoberrote, mit Krystallen durchsetzte Krusten; die Komplexverbindung konnte nicht analysenrein erhalten werden.

²⁶⁾ Darstellung: A. Schönberg u. Th. Stolpp, A. 488, 104 [1930].

^{26a)} Darstellung A. Schönberg, O. Schütz u. S. Nickel, B. 61, 1381 [1928].

Diphenyl-diazomethan und Phenyl-[*o*-nitro-phenyl]-disulfid
(XVI).

Darstellung von Diphenyl-phenylmercapto-[*o*-nitrophenyl-mercapto]-methan (XIX): 2 g frisch dargestelltes Diphenyl-diazomethan wurden in 10 ccm Benzol gelöst und zu einer Lösung von 5 g des Disulfids²⁷⁾ in 30 ccm Benzol bei Zimmer-Temperatur gegeben. Im CO₂-Strom wurde nun bei Licht-Abschluß 5 Stdn. rückfließend gekocht. Die violette Farbe der Lösung schlug nach rotbraun um; als keine merkliche Farbänderung mehr auftrat, war die Reaktion beendet. Das Benzol wurde im Vakuum verjagt, das zurückbleibende Öl in Äther gelöst, die Lösung auf die Hälfte eingengt und in eine Kältemischung gestellt. Von dem sich abscheidenden Benzophenon--ketazin (Schmp. 162°) wurde abfiltriert und das Filtrat vom Äther befreit. Der Rückstand wurde in siedendem Petroläther (Sdp. 30–50°) teilweise aufgenommen, wobei unverändertes Disulfid in Lösung ging. Zurück blieb das Diphenyl-phenylmercapto-[*o*-nitro-phenyl-mercapto]-methan, welches aus Tetrachlorkohlenstoff-Petroläther (1:3) umgelöst wurde. Man erhielt so gelbe Krystalle vom Schmp. 134°, die sich in Petroläther sehr schwer, in Tetrachlorkohlenstoff leicht lösten. Ausbeute 0.1 g.

4.310 mg Sbst.: 11.005 mg CO₂, 1.790 mg H₂O. — 19.380 mg Sbst.: 21.210 mg BaSO₄.
— 3.890 mg Sbst.: 0.1250 ccm N (30°, 725 mm).

C₂₅H₁₉O₂NS₂. Ber. C 69.88, H 4.46, N 3.26, S 14.94.
Gef. „ 69.64, „ 4.64, „ 3.30, „ 15.03.

Diphenyl-diazomethan und Di-[*o*-nitro-phenyl]-disulfid²⁸⁾ (XV).

Darstellung von Diphenyl-bis-[*o*-nitrophenyl-mercapto]-methan (Di-*o*-nitrophenylmercaptol des Benzophenons) XVIII): 13 g Disulfid wurden in 75 ccm wasser-freiem Benzol teils gelöst, teils suspendiert, mit einer Lösung von 5 g Diphenyl-diazomethan in 25 ccm Benzol portionsweise versetzt (innerhalb 5 Min. je 5 ccm) und im Kohlensäure-Strom unter Licht- und Feuchtigkeits-Abschluß rückfließend gekocht. Die violette Lösung nahm allmählich eine rotbraune Farbe an. Nach etwa 5 Stdn. ließ man erkalten und filtrierte den Niederschlag ab, der zum größten Teil aus Disulfid bestand. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Benzol befreit und der Rückstand mit 80 ccm Äther ausgekocht und filtrierte. Nach 12-stdg. Stehen wurde von etwa abgetrenntem Disulfid abfiltriert, das Filtrat vom Äther befreit und der Rückstand wiederholt aus Äther umkrystallisiert. Das gebildete Mercaptol ist in heißem Äther leichter löslich als das Disulfid und kann auf diese Weise von letzterem getrennt werden. Es krystallisiert in gelben Prismen vom Schmp. 146°. Ausbeute: 0.5 g analysenreine Substanz. Die Misch-Schmelzprobe mit einem Präparat anderer Darstellung²⁹⁾ ergab keine Depression.

4.280 mg Sbst.: 10.005 mg CO₂, 1.590 mg H₂O. — 20.630 mg Sbst.: 20.645 mg BaSO₄.
C₂₅H₁₈O₄N₂S₂. Ber. C 63.26, H 3.82, S 13.51. Gef. C 63.75, H 4.16, S 13.75.

²⁷⁾ Lecher, B. 53, 584 [1920]. ²⁸⁾ Nach Versuchen von J. Tscholakoff.

²⁹⁾ A. Schönberg u. Mitarbeiter, B. 62, 1665 [1929].

Diphenyl-diazomethan und Di- β -naphthyl-disulfid (XVII).

Darstellung des Benzophenon-di- β -naphthylmercaptols (XX): 1.8 g Diphenyl-diazomethan und 8 g Di- β -naphthyl-disulfid wurden in 50 ccm wasser-freiem Benzol gelöst und im Kohlensäure-Strom rückfließend bei Licht- und Feuchtigkeits-Abschluß gekocht. Nach 1 Stde. trat Aufhellung der violettroten Lösung ein, nach 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. war sie hellrot. Man ließ nun 12 Stdn. stehen, wobei sich Krystalle von unverändertem Disulfid abschieden. Das Filtrat vom Disulfid wurde im Vakuum vom Benzol befreit und der Rückstand bei Zimmer-Temperatur mit 8 ccm Chloroform extrahiert. Nach dem Filtrieren wurde vom Chloroform befreit und der Rückstand mit 8 ccm Benzin-Alkohol (1:1) ausgekocht. Nachdem in der Kälte noch wenig Disulfid ausgefallen war, schied sich beim Einengen der Mutterlauge das Mercaptol ab. Wiederholt aus Benzin-Alkohol (1:1) umgelöst, bildete das Di- β -naphthylmercaptol des Benzophenons kleine, farblose Krystalle, die bei 133° mit schwach grüner Farbe schmolzen. Eine Misch-Schmelzprobe mit einem Präparat anderer Darstellung³⁰⁾ gab keine Depression. Die Schmelze wird bei 210° blaugrün. Das Mercaptol ist in kaltem Chloroform leicht löslich, das Di- β -naphthyl-disulfid schwerer.

Di- β -naphthyl-diazomethan und Diphenyl-disulfid.

Darstellung von Di- β -naphthyl-diphenylmercapto-methan (XXI): 2 g Di- β -naphthyl-diazomethan³¹⁾ und 4.5 g Diphenyl-disulfid wurden in 10 ccm trockenem Benzol gelöst und im Kohlensäure-Strom rückfließend bei Licht- und Feuchtigkeits-Abschluß gekocht. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. trat Farbänderung von tief violettrot nach schmutzig braunrot ein; nach 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. wurde unterbrochen und das Benzol im Vakuum verjagt, der Rückstand mit 20 ccm siedendem Chloroform ausgezogen, das Chloroform verdampft und die zurückbleibenden Krystalle in 90 ccm Äther aufgenommen. Beim Stehenlassen bei 0° fielen farblose Krystalle aus, die nach 36-stdg. Stehen isoliert wurden. Nach nochmaligem Umlösen aus Äther wurde das Mercaptol in farblosen Krystallen vom Schmp. 160° erhalten. Mit konz. Schwefelsäure tritt tiefrote Halochromie und Thio-phenol-Abspaltung ein.

4.380 mg Sbst.: 13.050 mg CO₂, 2.090 mg H₂O. — 18.550 mg Sbst.: 18.560 mg BaSO₄.
C₃₃H₂₄S₂. Ber. C 81.76, H 5.00, S 13.24. Gef. C 81.26, H 5.34, S 13.73.

Di-*p*-tolyl-diazomethan und Diphenyl-disulfid.

2.2 g Di-*p*-tolyl-diazomethan und 7 g Diphenyl-disulfid wurden in 15 ccm trockenem Benzol gelöst und rückfließend im Kohlensäure-Strom bei Licht- und Feuchtigkeits-Abschluß gekocht. Nach 2 Stdn. war die vorher tief violette Lösung hellrotbraun. Das Benzol wurde nun im Vakuum verjagt und der Rückstand in 40 ccm Äther aufgenommen. Nach 12-stdg. Stehen hatte sich Di-*p*-tolyl-ketazin in gelben Krystallen abgeschieden, die durch den Schmp. von 192° identifiziert wurden. Der weitere Krystall-Ausfall war ein Gemisch von Disulfid und entstandenem Mercaptol (Blaufärbung bei 210°). Eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation war nicht zu erreichen. Sämtliche Krystall-Fractionen zeigten bei 210° blaugrüne Färbung³²⁾; beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure trat Halochromie und Thio-phenol-Abspaltung ein.

³⁰⁾ A. Schönberg u. Mitarbeiter, B. 62, 2559 [1929].

³¹⁾ Darstellung: A. Schönberg u. Mitarbeiter, B. 62, 1669 [1929].

³²⁾ vergl. B. 62, 2551 [1929].

Diphenyl-diazomethan und Di-*p*-tolylidisulfid.

3 g Diphenyl-diazomethan und 7 g Di-*p*-tolylidisulfid wurden in 15 ccm trockenem Benzol gelöst und bei Licht- und Feuchtigkeits-Abschluß im Kohlensäure-Strom 2½ Stdn. rückfließend gekocht. Nach dieser Zeit war die violette Farbe des Diphenyl-diazomethans in hellrot übergegangen. Das Benzol wurde im Vakuum verjagt und der Rückstand mit Äther ausgekocht. Etwa entstandenes Mercaptol müßte so mit dem Disulfid in Lösung gehen, während das Diphenyl-ketazin unlöslich zurückbleibt. Es war jedoch nicht möglich, aus der ätherischen Lösung das Mercaptol in Substanz zu isolieren, da es ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse wie Di-*p*-tolylidisulfid hat³³⁾. Daß jedoch Mercaptol sich gebildet hatte, konnte indirekt nachgewiesen werden: denn die Schmelze des farblosen Äther-Rückstandes nahm bei 210° eine blaugrüne Färbung an³²⁾. Mit konz. Schwefelsäure trat rote Halochromie und *p*-Thio-kresol-Abspaltung ein.

Xanthion (XIV) und Hydrazin-Hydrat³⁴⁾.

5 g Xanthion wurden in 300 ccm absol. Alkohol heiß gelöst und zu einer Lösung von 3 g Hydrazin-Hydrat in 20 ccm absol. Alkohol gegeben. Es trat sofort unter Aufhellung der Lösung eine lebhaft Schwefelwasserstoff-Entwicklung ein. Nach 3-stdg. Kochen am Rückflußkühler war die Reaktion beendet. Die hellgelbe Lösung wurde auf 1/5 ihres Volumens eingengt und von einigen Verunreinigungen heiß abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisierten in der Kälte hellgelbe Prismen, die leicht löslich in kaltem Benzol, fast unlöslich in kaltem Petroläther waren. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 128—130°. Der Körper löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.

4.20 mg Sbst.: 11.4 mg CO₂, 1.845 mg H₂O. — 3.90 mg Sbst.: 0.485 ccm N (22°, 717 mm).

C₁₃H₁₀ON₂. Ber. C 74.29, H 4.76, N 13.33. Gef. C 74.03, H 4.90, N 13.23.

Xanthon-Hydrazon und Quecksilberoxyd³⁴⁾.

1. 1 g Xanthon-Hydrazon (XXX) wurde in 80 ccm Benzol gelöst und mit 1.5 g gelbem HgO bei 15° in einer mit Bunsen-Ventil verschlossenen Flasche 12 Stdn. geschüttelt. Die nunmehr kirschrote Benzol-Lösung wurde filtriert und bei 30° im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand bestand, neben kleinen Mengen eines roten Öles, vorwiegend aus Ausgangsmaterial.

2. Da bei niederen Temperaturen keine wesentliche Einwirkung des Quecksilberoxyds auf das Xanthon-Hydrazon eintrat, wurde wie folgt gearbeitet: 1 g Xanthon-Hydrazon wurde in 200 ccm absol. Äther gelöst und rückfließend auf dem Wasserbade mit 1.5 g gelbem HgO gekocht. Das Oxyd wurde reduziert; nach 1-stdg. Kochen wurde filtriert und die rote Lösung mit frischem HgO gekocht. Diese Operation wurde wiederholt, bis keine Reduktion des Oxyds mehr wahrnehmbar war. Die filtrierte rote Lösung wurde nun bei Zimmer-Temperatur zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Hierbei schied sich ein feinkrystalliner, rotgelber Körper ab, der löslich in heißem Benzol, schwerlöslich in Äther war. In konz. Schwefelsäure löste er sich mit orangegelber Farbe. Dieser Körper war identisch mit dem später auf andere Weise dargestellten Ketazin des Xanthons (XXXI).

³³⁾ vergl. B. 62, 2559 [1929.]

³⁴⁾ Nach Versuchen von E. Willner.

Xanthon-ketazin (XXXI)³⁴⁾.

1. Durch Einwirkung von Hydrazin-Hydrat auf Xanthion (XIV): 1 g Xanthion (2 Mol.) wurde in 80 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 50-proz. Hydrazin-Hydrat (1 Mol.) 12 Stdn. rückfließend gekocht; die Reaktion ging unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung vor sich. Es wurde in der Kälte von geringen Mengen Xanthion abfiltriert und die hellrote Lösung auf die Hälfte ihres Volumens eingengt. Das Ketazin schied sich hierbei als feinkrystalliner, rotgelber Körper ab. Schmp. 285°.

2. Besser gelang die Synthese des Ketazins durch Einwirkung von Xanthon-dichlorid (XXIX) auf Xanthon-Hydrazon (XXX). Zur Darstellung von Xanthon-dichlorid wurden 9.8 g Xanthon mit 20 g Oxalylchlorid 5 Stdn. rückfließend auf dem Wasserbade gekocht und das Produkt im Vakuum bei 100° zur Trockne gebracht; der Rückstand bestand aus Xanthon-dichlorid. — 1 g Xanthon-Hydrazon (XXX) wurde in 80 ccm Benzol gelöst und mit einer Lösung von 1.5 g des Chlorids in 70 ccm Benzol unter Feuchtigkeits-Ausschluß rückfließend gekocht. Zuerst schieden sich gelbe, voluminöse Massen aus, die sich nach und nach wieder lösten. Die Reaktion ging langsam unter Salzsäure-Entwicklung vor sich; als keine Salzsäure mehr nachgewiesen werden konnte (nach 38 Stdn.), wurde die rote Lösung filtriert. In der Kälte schieden sich orangegelbe, gut ausgebildete Prismen ab, die, aus Benzol umkrystallisiert, einen Schmp. von 285° ergaben. Das Ketazin ist löslich in heißem Benzol und Alkohol, schwer löslich in Äther und Petroläther. In konz. Schwefelsäure ist es mit orangegelber Farbe löslich.

4.345 mg Sbst.: 12.79 mg CO₂, 1.65 mg H₂O. — 3.945 mg Sbst.: 0.2602 ccm N (21°, 708 mm).

C₂₈H₁₆O₂N₂. Ber. C 80.4, H 4.02, N 7.21. Gef. C 80.2, H 4.20, N 7.13.

Thio-xanthon-Hydrazon (XXIV)³⁴⁾.

Zu 2 g Thio-xanthion (1 Mol.) (XXIII)³⁵⁾ in 20 ccm warmem Alkohol fügte man 20 ccm warmes Benzol und 50-proz. Hydrazin-Hydrat (1 Mol.) in 10 ccm absol. Alkohol. Augenblicklich trat unter heftiger Schwefelwasserstoff-Entwicklung und Aufhellung der Lösung Reaktion ein. Es wurde noch 4 Stdn. auf dem Wasserbade rückfließend gekocht, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich. Nach dem Einengen der Lösung auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens krystallisierte das Hydrazon in der Kälte in gelblich weißen, glänzenden Blättchen: Schmp. 115°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther; in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe löslich.

0.1479 g Sbst.: 0.3752 g CO₂, 0.0634 g H₂O. — 4.18 mg Sbst.: 0.4581 ccm N (21°, 723 mm).

C₁₃H₁₀N₂S. Ber. C 69.0, H 4.5, N 12.4. Gef. C 69.1, H 4.8, N 12.1.

Diazo-thioxanthen (XXV)³⁴⁾.

1 g Thio-xanthon-Hydrazon wurde mit 2 g Quecksilberoxyd in 30 ccm Petroläther in einer mit Bunsen-Ventil verschlossenen Flasche 6 Stdn. bei 12° geschüttelt. Das blauviolette Filtrat wurde bei Zimmer-Temperatur im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand lieferte aus Petroläther grüne, nadelförmige Prismen, Schmp. 105°; die rote Schmelze

³⁴⁾ Darstellung: A. Schönberg u. Mitarbeiter, B. 61, 1382 [1928].

gab bei dieser Temperatur Stickstoff ab. Diazo-thioxanthen liefert in Äther, Petroläther und Benzol violette, grün fluoreszierende Lösungen; in konz. Schwefelsäure löst es sich mit orangeroter Farbe. Auf weißen Tonscherben liefert der Körper einen grünen Strich.

4.255 mg Stbst.: 10.87 mg CO₂, 1.55 mg H₂O.

C₁₃H₈N₂S. Ber. C 69.6, H 3.6. Gef. C 69.6, H 4.0.

Thioxanthon-ketazin (XXVI)³⁴).

1.3 g Thioxanthon-dichlorid³⁶ (XXVII) wurden in 100 ccm Benzol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Thio-xanthon-Hydrazon in 130 ccm Benzol auf dem Wasserbade unter Feuchtigkeits-Abschluß rückfließend gekocht. Es fiel bald ein gelber, voluminöser Niederschlag, der sich nach und nach wieder löste. Die Reaktion ging langsam unter Salzsäure-Abspaltung vor sich und war nach 30 Stdn. beendet. Die rote Lösung wurde heiß filtriert; in der Kälte schied sich das Ketazin in gelbroten Prismen ab; löslich in siedendem Benzol, schwer löslich in Petroläther und siedendem Alkohol. Schmp. 284⁰, dunkelrote Schmelze. In Schwefelsäure löst sich das Ketazin mit leuchtend roter Farbe. Auf weißen Tonscherben gibt der Körper einen orangeroten Strich.

0.1464 g Stbst. (aus Benzol umkrystallisiert): 0.4005 g CO₂, 0.0535 g H₂O. — 4.54 mg Stbst.: 0.2945 ccm N (21⁰, 723 mm).

C₂₆H₁₆N₂S₂. Ber. C 74.3, H 3.8, N 6.9. Gef. C 74.6, H 4.1, N 7.1.

Chromon-Hydrazon (XXXII).

1. aus Chromon: Zu einer heißen Lösung von Hydrazin-Hydrat (3 Mol.) in 10 ccm Alkohol gab man allmählich 5 g Chromon (1 Mol.) in 20 ccm heißem Alkohol. Die Reaktion verlief unter lebhafter Wärme-Entwicklung und war in 10 Min. vollkommen beendet. Dann wurde die alkohol. Lösung in der Kälte stark mit Wasser verdünnt, worauf das Hydrazon in fast farblosen Nadeln auskrystallisierte. Zur Analyse wurde es aus wenig Benzol mit Petroläther gefällt. Das Chromon-Hydrazon ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, schwer löslich in Benzin, Petroläther und Wasser. Schmp. 96⁰. Ausbeute 4.5 g.

0.1565 g Stbst.: 0.3894 g CO₂, 0.0686 g H₂O. — 0.1601 g Stbst.: 24.8 ccm N (17⁰, 748 mm).

C₉H₈ON₂. Ber. C 67.45, H 5.03, N 17.50. Gef. C 67.86, H 4.93, N 17.60.

2. aus 4-Thio-chromon (XXXIII): Zu einer heißen Lösung von 1 g Hydrazin-Hydrat in 5 ccm Alkohol wurde allmählich die heiße Lösung von 1 g 4-Thio-chromon³⁷) zugegeben. Es trat Reaktion unter Wärme- und Schwefelwasserstoff-Entwicklung ein, und die rote Farbe des Thio-chromons verschwand in einigen Minuten. Dann wurde die Lösung im Vakuum eingedampft und der ölige Rückstand mit wenig Wasser verrieben, worauf er krystallin erstarrte. Die Krystalle wurden abgesaugt, getrocknet und zur Reinigung aus wenig Benzol mit Petroläther vorsichtig gefällt. Lange, farblose Nadeln; Ausbeute 80% d. Th. Schmp. 96⁰; Misch-Schmelzprobe mit Chromon-Hydrazon aus Chromon und Hydrazin-Hydrat ergab keine Depression.

³⁶) Darstellung: A. Schönberg u. Mitarbeiter, B. 61, 1382 [1928].

³⁷) Darstellung: H. Simonis, Die Chromone (Stuttgart 1917), S. 115.