

d_4^{20} 1.1464, n_D^{20} 1.63700, n_D^{20} 1.64503, n_D^{20} 1.66646²⁸⁾.

Ber. für C_7H_7NS : Mol.-Gew. 139.14.

	M_a	M_D	$M_p - M_s$
	41.97	42.28	1.08
Gef.	43.57	44.00	1.59
EM	+1.60	+1.72	+0.51
EΣ	+1.15	+1.24	+47%

3-Methylmercapto-azobenzol (XVI).

Eine Mischung von 3-Amino-phenylmethylsulfid in 5 ccm Eisessig mit 1.5 g Nitrosobenzol in 20 ccm Äthanol wurde mehrere Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Die tiefblaue, im durchfallenden Lichte dunkelorange erscheinende abgekühlte Lösung schied auf Zusatz von 10 ccm Wasser ein nach mehreren Tagen fest gewordenes Öl ab, das auf Ton abgepreßt wurde. Die so erhaltenen gelbbraunen Schuppen lieferten beim Umkrystallisieren aus siedendem Äthanol das 3-Methylmercapto-azobenzol in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 46°. Aus der abgesaugten Mutterlauge wurde auf Zusatz von Wasser noch eine weitere Menge der Azo-Verbindung gewonnen.

5.930, 4.332 mg Sbst.: 5.960, 4.440 mg $BaSO_4$.

$C_{18}H_{12}N_2S$. Ber. S 14.0. Gef. S 13.8, 14.1.

Die Azo-Verbindung XVI löste sich leicht in Methanol, Äthanol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig aber nur sehr wenig in Wasser. Die Lösung in Eisessig zeigte auf Zusatz von 70-proz. Überchlorsäure braunstichig rote Halochromie, die auf Zusatz von Wasser verschwand.

Marburg a. L., Oktober 1936.

59. K. Brand, Werner Gabel und Erwin Rosenkranz: Über das 3-Methylmercapto-triphenyl-carbinol. Untersuchungen in der Triphenyl-methan-Reihe (XIV. Mitteil. über Thiophenole¹⁾).

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Marburg a. L.]

(Eingegangen am 11. Januar 1937.)

In einer Reihe von Veröffentlichungen²⁾ wurde gezeigt, daß die bathochrome Wirkung der Methylmercapto-Gruppe derjenigen der Dimethylamino-Gruppe sehr nahe steht. Dementsprechend zeigen die Lösungen der mineral-sauren Salze von 4,4'-Dimethylmercapto- und von 4,4',4''-Trimethylmercapto-triphenyl-carbinol fast die gleiche Farbe und die gleichen Absorptions-Spektren wie Malachitgrün und Krystallviolett.

Im Gegensatz zur Dimethylamino-Gruppe besitzt aber die Methylmercapto-Gruppe nur äußerst geringe Neigung, Mineralsäuren unter Salz-bildung anzulagern. Daher ist bei den Methylmercapto-triphenyl-carbinolen die Gefahr, daß die Farbe ihrer Salze durch gleichzeitige Salz-bildung

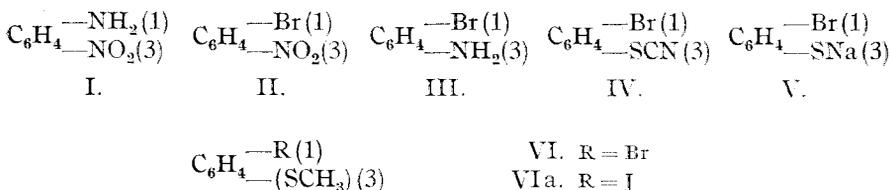
²⁸⁾ Eigenschaften des 2- und 4-Amino-phenylsulfids s. K. Brand u. K. W. Krauz, Journ. prakt. Chem. [2] **115**, 143 ff. [1927].

¹⁾ XIII. Mitteil. s. S. 284.

²⁾ s. z. B. K. Brand, O. Stallmann, W. Groebe u. H. Stein, Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 1—40 [1924].

der Methylmercapto-Gruppe („Eigensalzbildung“) verändert, und zwar aufgehellt wird, äußerst gering, während bei den Dimethylamino-triphenyl-carbinolen, insbesondere bei den 3-Dimethylamino-triphenyl-carbinolen, mit einer solchen störenden „Eigensalzbildung“ der Dimethylamino-Gruppe gerechnet werden muß. Aus diesem Grunde ist die Kenntnis der 3-Methylmercapto-triphenyl-carbinole für die Frage nach der Konstitution der farbigen Salze von Triaryl-carbinolen wichtig. 2- und 4-Methylmercapto-triphenyl-carbinole wurden aus den entsprechenden Brom- oder Jod-phenylmethylsulfiden nach Grignard dargestellt. Die erforderlichen 2- und 4-Halogen-phenylmethylsulfide konnten leicht über die 2- und 4-Amino-phenylmethylsulfide aus den 2- und 4-Nitro-phenylmethylsulfiden gewonnen werden. Letztere sind aus den 2,2'- und 4,4'-Dinitrophenyl-disulfiden zugänglich, die in einfacher Weise aus 2- und 4-Nitro-chlorbenzol und Natriumdisulfid erhalten werden können²⁾.

Da 3-Nitro-chlorbenzol mit Natriumdisulfid nicht reagiert, so ist der eben gekennzeichnete Weg für die Herstellung von 3-Amino-(VII) und damit auch für die von 3-Brom-(VI) und 3-Jod-phenylmethylsulfid(VIa) verschlossen. Deshalb wurde zunächst versucht, in der durch die folgenden Formeln angegebenen Weise zum 3-Brom-phenylmethylsulfid zu gelangen:



Aber das so gewonnene 3-Brom-phenylmethylsulfid (VI) zeigte trotz eines richtigen Bromgehalts aus bisher noch unbekanntem Gründen einen zu hohen Schwefelgehalt und reagierte nicht mit Magnesium und Äther³⁾. Dagegen lieferten sowohl das nach dem Verfahren von Th. Zincke und Joh. Müller⁴⁾ aus acetylmethanilsaurem Natrium als auch das aus 3-Nitro-rhodanbenzol über 3-Nitro-phenylmethylsulfid erhaltene 3-Amino-phenylmethylsulfid(VII)¹⁾ ein für die Grignardsche Reaktion geeignetes 3-Brom-(VI) und 3-Jod-phenylmethylsulfid(VIa).

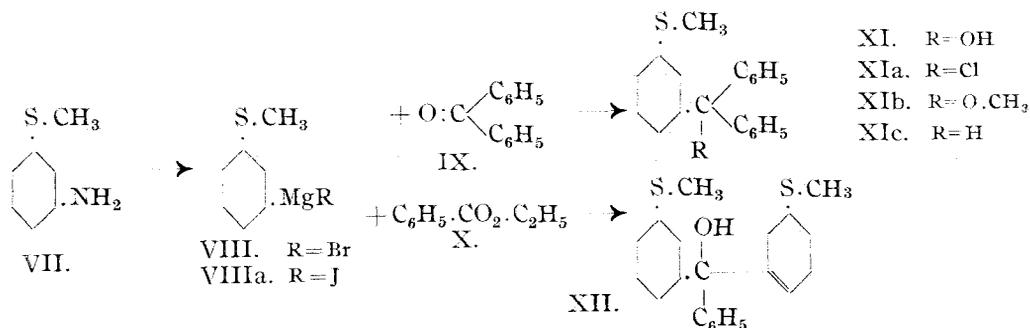
3-Methylmercapto-phenyl-magnesiumbromid (VIII) und -jodid(VIIIa) reagierten sowohl mit Benzophenon(IX) als auch mit Benzoesäure-äthylester(X) in normaler Weise, aber es gelang nicht das 3-Methylmercapto-(XI) und das 3,3'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinol(XII) in analysenreiner Form zu gewinnen. Es wurden goldgelbe, in der Kälte zäh- und in der Wärme dünnflüssige Öle erhalten, die wohl mit Eisessig-Überchlorsäure und mit Eisessig-Schwefelsäure satt grüne Halochromie zeigten, die aber allen Krystallisationsversuchen widerstanden. Auch alle Bemühungen, aus diesen Ölen krystallisierte Abkömmlinge der Carbinole XI und XII zu erhalten, waren vergeblich⁵⁾.

³⁾ Ernst Brück, Dissertat. Gießen, 1929.

⁴⁾ B. **46**, 779 [1913].

⁵⁾ Herm. Wilh. Leyerzapf, Dissertat. Marburg, 1935.

Wie W. Dilthey und F. Harenberg⁶⁾ mitteilen, konnten 4-Phenthio-, 4,4'-Diphenthio- und 4,4',4''-Triphenthio-triphenyl-carbinol ebenfalls nur als Öle erhalten werden, doch lieferten diese Carbinole kristallisierte Perchlorate.



Da das für die Herstellung von 3-Brom- und 3-Jod-phenylmethylsulfid benutzte Verfahren langwierig ist und nur mäßige Ausbeuten lieferte, standen uns für die Reindarstellung der öligen Carbinole XI und XII nur geringe Mengen zur Verfügung. Deshalb gingen wir später zur Gewinnung von 3-Methylmercapto-triphenyl-carbinol (XI) von dem nach dem Verfahren von S. Smiles und J. Stewart⁷⁾ aus Benzoesäure und Chlorsulfonsäure leicht in größerer Menge erhältlichen Benzoesäure-3-sulfochlorid (XIII) aus, das entsprechend den Angaben dieser Autoren mit guter Ausbeute zur Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(3,3') (XIV) reduziert werden konnte. Da wir aber beim Behandeln der Dicarbonsäure XIV mit Alkalihydroxyd und Dimethylsulfat⁷⁾ nur eine Ausbeute von 50% an roher 3-Methylmercapto-benzoesäure (XVI) erhielten, reduzierten wir die Dicarbonsäure XIV zunächst mit Natriumsulfid zum 3-mercaptobenzoesauren Natrium, methylierten dieses sofort mit Dimethylsulfat und erhielten so eine Ausbeute von 76% an roher (Schmp. 124—126°) und 73% an reiner 3-Methylmercapto-benzoesäure vom Schmp. 126.5°. Diese lieferte mit Methanol und Chlorwasserstoff den 3-Methylmercapto-benzoesäure-methylester (XVII), der ohne Schwierigkeiten mit Phenyl-magnesiumbromid in 3-Methylmercapto-triphenyl-carbinol (XI, Ausbeute 91%) übergeführt werden konnte.

Auch das auf diesem Wege gewonnene Carbinol XI bildet ein klares, goldgelbes, in der Kälte zäh- und in der Wärme dünnflüssiges Öl, das trotz mehrjährigen Aufbewahrens bis heute noch nicht die geringsten Anzeichen von Krystallisation zeigt. Aber unter den weiter unten angegebenen Bedingungen lieferte es eine sich in farblosen, oft zu Drusen vereinigten Krystallen abscheidende Verbindung mit Benzol von der Zusammensetzung

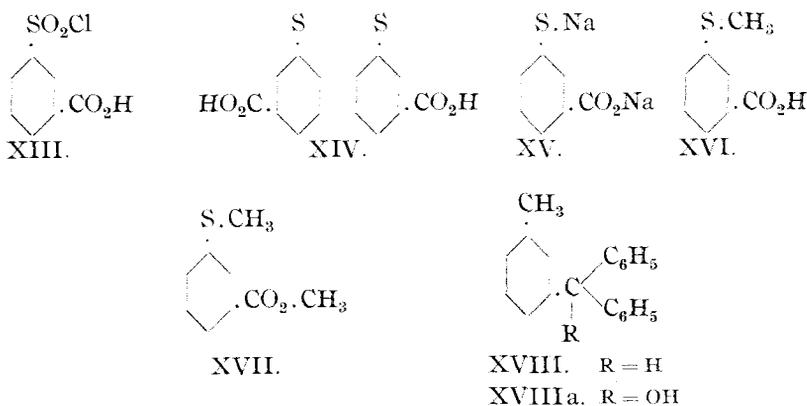
$C_{19}H_{14} - S.CH_3$
 $-OH.C_6H_6$, die, — wie auch das aus ihr durch Erwärmen zurückgewonnene, wiederum flüssige Carbinol XI — bei der Analyse stimmende Werte ergab.

⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **136**, 49 [1933].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **119**, 1792 [1921].

Die Lösung des Carbinols XI zeigte auf Zusatz von Eisessig-Schwefelsäure oder Eisessig-Überchlorsäure satt gelbstichig grüne Halochromie, die von der unter gleichen Bedingungen auftretenden Halochromie des 2-Methylmercapto-triphenyl-carbinols²⁾ mit bloßem Auge nicht zu unterscheiden war.

Bisher gelang es trotz Wechsels der Versuchsbedingungen nicht, das Carbinol XI in das 3-Methylmercapto-triphenyl-chlormethan(XIa) oder in den 3-Methylmercapto-triphenyl-methyläther(XIb) zu verwandeln, und auch Versuche, das Carbinol XI mit Äthanol oder Propanol-(2) und Chlorwasserstoff zu reduzieren, verliefen ergebnislos. Dagegen konnte das Carbinol mit Zink und Eisessig zu dem farblose Krystalle bildenden 3-Methylmercapto-triphenyl-methan(XIc) reduziert werden.



Beständigkeit von 3-Methylmercapto-triphenyl-carbonium-perchlorat gegen Hydrolyse durch wasserhaltigen Alkohol.

Schon früher⁸⁾ wurde darauf hingewiesen, daß die Methylmercapto-Gruppe zwar einen stark bathochromen Einfluß auf die Farbe, aber keinen erheblichen Einfluß auf die Beständigkeit der Triphenyl-carboniumsalze gegen Hydrolyse durch wasserhaltigen Alkohol ausübt, daß also optische Eigenschaften und Beständigkeit gegen Hydrolyse durch wasserhaltigen Alkohol bei den untersuchten Triphenyl-carboniumsalzen in keinem unmittelbaren Zusammenhang miteinander stehen. Nur innerhalb der meisten Reihen (*o*-, *m*- und *p*-) verlaufen bei gleichartig substituierten Triphenyl-carboniumsalzen Farbtiefe und Beständigkeit gegen Hydrolyse parallel.

A. v. Baeyer und V. Villiger⁹⁾ fanden, daß von den Methoxy-triphenylcarboniumsalzen die *p*-Verbindungen die größte, die *m*-Verbindungen dagegen die geringste Beständigkeit gegen Hydrolyse durch wasserhaltigen Alkohol zeigten. Es war deshalb von Interesse, die Beständigkeit von 3-Methylmercapto-triphenyl-carboniumperchlorat zu ermitteln. Hierzu wurde das Verfahren von v. Baeyer und Villiger benutzt:

10 ccm einer 0.001-*m*. Lösung des betr. Carbinols in Eisessig wurden mit 10 ccm einer Mischung aus gleichen Raumteilen 70-proz. Überchlorsäure und Eisessig versetzt und die entstandene halochrome Lösung mit Weingeist auf „farblos“ titriert.

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 109, 32ff. [1925].

⁹⁾ B. 35, 3013 [1902].

	Verbrauchte ccm Weingeist	
Triphenyl-carboniumperchlorat	11.6	1
3-Methyl-triphenyl-carboniumperchlorat	13.2	1.1
2-Methylmercapto-triphenyl-carboniumperchlorat	15.5	1.3
3-Methylmercapto-triphenyl-carboniumperchlorat	8.3	0.7

Beim Eintritt einer Methylmercapto-Gruppe in 3-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom wird mithin die Beständigkeit von Triphenyl-carboniumperchlorat gegen Hydrolyse nicht erhöht sondern verringert, während Methylmercapto-Gruppen in 2- oder 4-Stellung⁸⁾ zum Zentralkohlenstoffatom die Beständigkeit von Triphenyl-carboniumsalzen gegen Hydrolyse vergrößern, und zwar in 4-Stellung mehr als in 2-Stellung. Obgleich also das 3-Methylmercapto-triphenyl-carboniumperchlorat viel tiefer farbig ist als Triphenyl-carboniumperchlorat, ist dieses gegen wasserhaltigen Alkohol beständiger als jenes, was mit den früheren Ausführungen⁸⁾ im Einklang steht¹⁰⁾.

Spektrochemische Untersuchung des 3-Methylmercapto-triphenyl-carbinols und einiger verwandter Verbindungen.

Da auch das über die Benzol-Verbindung gereinigte 3-Methylmercapto-triphenyl-carbinol (XI) bisher in kristallisierter Form nicht erhalten werden konnte, sondern ein bei Raumtemperatur zähes, bei 70—80° aber dünnflüssiges Öl bildet, wurden zur näheren Kennzeichnung dessen optische Brechung und Streuung gemessen. Im Anschluß hieran wurden zum Vergleich auch Brechung und Streuung des 3-Methylmercapto-triphenyl-methans (XIc), des 3-Methyl-triphenyl-carbinols (XIIIa) und des 3-Methyl-triphenyl-methans (XVIII) bestimmt. Die beiden zuletzt genannten Verbindungen wurden nach den Angaben von A. Bistrzycki und Joseph Gyr¹¹⁾ hergestellt.

Die Brechungsindices für die D-Linie wurden mit Heliumlicht ermittelt und alle Messungen bei 90° vorgenommen¹²⁾. Bei Berechnung der Molekularrefraktionen und

¹⁰⁾ Auf S. 179, Tl. A, der Berichte 68, [1935] schreibt Hr. Friedrich Richter in „Adolf v. Baeyer, zur hundertsten Wiederkehr seines Geburtstages“: „Freilich vermochte er (A. v. B.) keine klare Vorstellung davon zu geben, worin nun eigentlich das Wesen dieser besonderen Valenz bestand, und seine Basizitätsmessungen ruhen, wie Ziegler gezeigt hat, auf zu einfachen Voraussetzungen um eine mehr als qualitative Bedeutung zu haben“. Bereits längere Zeit vor dem Erscheinen der Arbeit von K. Ziegler u. E. Boye, A. 458, 246 [1927] habe ich im Journ. prakt. Chem. [2] 109, 33 [1925] darauf hingewiesen, daß bei der Messung der sogenannten Basizität der Triphenyl-carbinole nach der Methode von Baeyer und Villiger vier miteinander gekoppelte Reaktionen wirksam sind, und daß wir nicht bestimmt wissen, welche den stärksten Einfluß auf die nach der Methode von Baeyer u. Villiger gewonnenen Ergebnisse hat. K. Ziegler u. E. Boye haben meine Ausführungen über diese vier gekoppelten Reaktionen in ihre eben angeführte Arbeit wörtlich übernommen, und zwar in durchaus loyaler Weise unter Nennung der Quelle.

Wie mir Hr. Fr. Richter auf meinen Einwand gegen seine oben angeführte Darstellung mitteilte, war ihm der Sachverhalt nicht bekannt. Brand.

¹¹⁾ B. 37, 1245 [1904].

¹²⁾ Die Messungen wurden mit einem schon seit längerer Zeit von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Refraktometer „Pulfrichs Neukonstruktion“ der Fa. Zeiss, Jena, ausgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei auch an dieser Stelle bestens für ihre Unterstützung gedankt.

-dispersionen wurden die von K. v. Auwers und Mitarbeitern¹³⁾ benutzten Werte für Schwefel $S: H_a = 7.877$, $D = 7.933$ und $H_\beta - H_a = 0.255$ eingesetzt. Die folgende Tabelle enthält die gefundenen spezif. Exaltationen der Molekularrefractionen und -dispersionen. Wegen der hohen Versuchstemperatur sind die spezif. Exaltationen der Molekularrefractionen 0.2—0.3 Einheiten höher, als sie bei 20° sein würden¹⁴⁾. Da das angewandte 3-Methylmercapto-triphenyl-carbinol (XI) bisher nur über seine kristallisierte Benzol-Verbindung gereinigt werden konnte, besteht immerhin die Möglichkeit, daß es noch nicht ganz rein war, und daß hierdurch die gefundenen optischen Werte etwas beeinflusst worden sind. Daher sollen die Messungen im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen mit einem auf anderem Wege gereinigten 3-Methylmercapto-triphenyl-carbinol (XI) wiederholt werden.

Vor einiger Zeit haben K. v. Auwers und F. Bergmann¹⁵⁾ die optische Brechung und Streuung von Triphenylmethan und von Triphenylmethan in α -Methyl-naphthalin-Lösung gemessen. Zum Vergleich wurden die von diesen Forschern ermittelten optischen Werte für Triphenylmethan ebenfalls in die Tabelle aufgenommen.

Formel	t	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E\Sigma_a^3$
$CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)_2 \dots$	90°	+0.76	+0.80	+28 %	+0.5
$CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2 \dots$	90°	+0.34	+0.38	+25 %	+0.1
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)_2 \dots \dots$	90°	+0.70	+0.72	+20.5 %	+0.4
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2 \dots$	90°	+0.61	+0.67	+22 %	+0.4
$(C_6H_5)_3CH \dots \dots \dots$	100.5°	+0.57	+0.59	+18 %	+0.3 ¹⁵⁾
	18.2°	+0.48	+0.54	+19 %	+0.55 ¹⁵⁾ ; in

$CH_2 \cdot C_{10}H_7$ gem.

Lichtabsorption einiger Triphenyl-methan-Abkömmlinge.

Die halochromen Lösungen der untersuchten Triphenyl-carbinole in Eisessig sind recht beständig. Deshalb wurde bei den folgenden Versuchen als Lösungsmittel stets Eisessig verwendet, obgleich dessen Eigenabsorption im Gebiete kürzerer Wellen etwa von 265 $\mu\mu$ an als störend empfunden wurde. In den folgenden Tafeln sind die Wellenlängen auf der Abscisse, die Molarextinktionen auf der Ordinate aufgetragen.

Fig. 1: Triphenyl-methan (Kurve 1), 3-Methyl-triphenyl-methan (2) sowie 2- und 3-Methylmercapto-triphenyl-methan (3 u. 4) absorbieren erst weit im kurzwelligen Spektralgebiet, und hier konnten aus den eben genannten Gründen die Maxima der Absorption nicht gefaßt werden. Doch läßt der Kurvenverlauf erkennen, daß eine in 3-Stellung zum Zentralkohlenstoff eintretende Methylgruppe (2) die Absorption des Triphenyl-methans (1) nur ganz wenig ändert, während Eintritt einer Methylmercapto-Gruppe in 2- oder in 3-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom (3 u. 4) eine erhebliche Verschiebung der Absorption nach dem Gebiete der längeren Wellen hin zur Folge hat.

Fig. 2: Die Absorptionskurven der vier untersuchten Triphenyl-carbinole zeigen im wesentlichen den gleichen Verlauf wie die der entsprechenden Triphenyl-methane (s. Fig. 1). Auch die Absorption des Triphenyl-carbinols (1) wird durch eine in 3-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom eintretende Methylgruppe (2) nur sehr wenig geändert, durch Eintritt einer Methylmercapto-Gruppe in 2- oder in 3-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom (3 u. 4) aber beträchtlich in das Gebiet längerer Wellen verschoben.

¹³⁾ K. v. Auwers u. F. Arndt, B. **42**, 540 [1909]; K. v. Auwers, A. **408**, 281ff. [1915]; K. v. Auwers u. Waltraut Ernst, Ztschr. physik. Chem. **122**, 217ff. [1926] (C. **1926** II, 2305).

¹⁴⁾ K. v. Auwers u. Adelheid Fröhling, A. **422**, 167ff. [1921].

¹⁵⁾ A. **476**, 272—279 [1928].

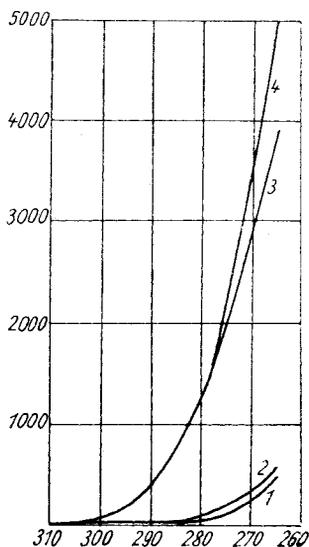


Fig. 1.

- 1: Triphenyl-methan
- 2: *m*-Methyltriphenyl-methan
- 3: *o*-Methylmercapto-triphenyl-methan
- 4: *m*-Methylmercapto-triphenyl-methan

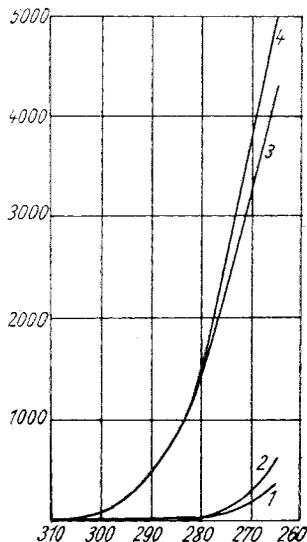


Fig. 2.

- 1: Triphenyl-carbinol
- 2: *m*-Methyltriphenyl-carbinol
- 3: *o*-Methylmercapto-triphenyl-carbinol
- 4: *m*-Methylmercapto-triphenyl-carbinol

Fig. 3: Gemessen wurden Lösungen der oben genannten Carbinole in einer Mischung aus gleichen Raumeilen Eisessig und 70-proz. Überchlorsäure. Alle 4 Carboniumperchlorate zeigen bei etwa 265 $\mu\mu$ Absorption, deren Maximum unter den angewandten Versuchsbedingungen aber nur beim 3-Methylmercapto-triphenyl-carboniumperchlorat (4) gefunden wurde. Bei etwa 312 $\mu\mu$ ist die Absorption der vier Carboniumperchlorate auf ein Minimum gesunken, steigt von hier aus wieder stark an und erreicht ihr Maximum beim Triphenyl- (1) und 3-Methyl-triphenyl-carboniumperchlorat (2) zwischen 400 bis 425 $\mu\mu$ mit einer über 30000 liegenden Molarextinktion. Die maximale Absorption des 3-Methylmercapto-triphenyl-carboniumperchlorats (4) liegt bei etwa 420 $\mu\mu$, die des 2-Methylmercapto-triphenyl-carboniumperchlorats (3) zwischen 425—450 $\mu\mu$; erstere ist also wenig, letztere dagegen weiter in das langwellige Spektralgebiet gerückt. Aber die Molarextinktionen beider Methylmercapto-triphenyl-carboniumperchlorate (3 u. 4) erreichen nicht die gleiche Höhe wie die der schwefelfreien Carboniumperchlorate (1 u. 2), und zwar bleibt die der 2-Methylmercapto-Verbindung (3) noch hinter der der 3-Methylmercapto-Verbindung (4) zurück.

Diesen Maxima folgen bei allen vier Carboniumperchloraten starke Minima der Absorption, die von hier an wohl bei den beiden Methylmercapto-triphenyl-carboniumperchloraten (3 u. 4), nicht hingegen bei dem Triphenyl- (1) und bei dem 3-Methyl-triphenyl-carboniumperchlorat (2) nach dem roten Ende des Spektrums hin wieder ansteigt. Ihr Maximum dürfte die Absorption beim 2-Methylmercapto-triphenyl-carboniumperchlorat (3) erst im äußersten Rot erreichen.

Aus den Messungen geht hervor, daß — wie erwartet wurde, — die Methylmercapto-Gruppe sowohl in 2- als auch in 3-Stellung zum Zentral-kohlenstoffatom nicht nur die Absorption des Triphenyl-carboniumperchlorats (Fig. 3), sondern auch die des Triphenyl-carbinols (Fig. 2) und die des Triphenyl-methans (Fig. 1) nach dem langwelligen Gebiete hin verschiebt, also bathochrom wirkt. Bemerkenswert ist weiterhin,

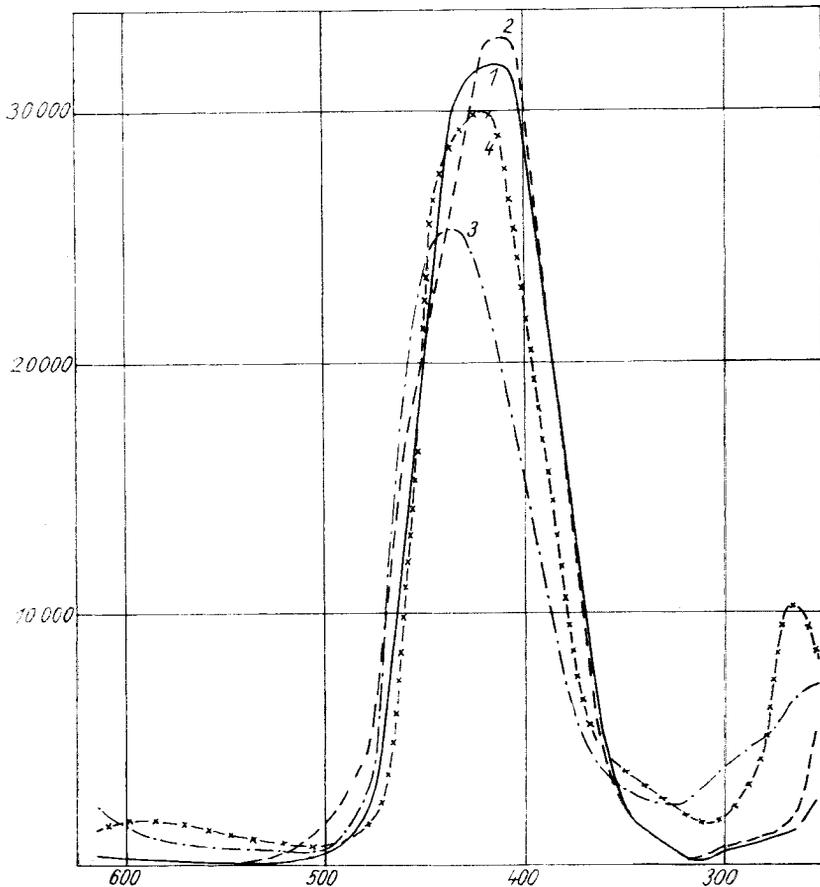
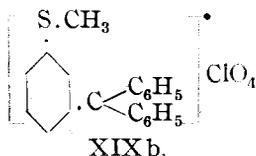
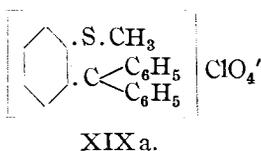


Fig. 3.

- 1: Triphenyl-carbinol
- 2: *m*-Methyl-triphenyl-carbinol
- 3: *o*-Methylmercapto-triphenyl-carbinol
- 4: *m*-Methylmercapto-triphenyl-carbinol

in gleichen Raunteilen Eisessig und 70-proz. Überchlorsäure.

daß die Absorptionskurven des 2-Methylmercapto-(XIX a) und des 3-Methylmercapto-triphenyl-carboniumperchlorats (XIX b) — von einigen geringfügigen Abweichungen abgesehen — nahezu vollkommene Übereinstimmung zeigen, die ihren sichtbaren Ausdruck in der Farbe der halochromen Lösungen beider Carbinole findet.



Beschreibung der Versuche.

3-Brom-phenylmethylsulfid (VI)¹⁶⁾.

Die Lösung von 8 g aus acetylmethanilsaurem Natrium nach Th. Zincke und Joh. Müller⁴⁾ hergestelltem 3-Amino-phenylmethylsulfid in 50 ccm Wasser und 11 ccm konz. Schwefelsäure wurde mit einer Lösung von 4.5 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser diazotiert und allmählich zu einer auf 60—70° erwärmten Aufschlammung von Kupfer(I)-bromid (aus 25 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$) in einer konz. wäbr. Lösung von 15 g Kaliumbromid gegeben. Nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung wurde mit 100 ccm konz. Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das übergegangene Öl wurde mit Natronlauge gut durchgeschüttelt und in Äther aufgenommen. Der mit Chlorcalcium getrocknete Äther-Auszug hinterließ nach Verdampfen des Äthers ein Öl, dessen Hauptmenge bei 110—116°/12 mm destillierte.

0.2823, 0.2198 g Sbst.: 0.2616, 1.2041 g AgBr. — 0.1200, 0.1372 g Sbst.: 0.1380, 0.1570 g BaSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{BrS}$. Ber. Br 39.4, S 15.8.

Gef. „ 39.4, 39.5, „ 15.8, 15.7.

Ein aus 3-Nitro-phenylmethylsulfid über 3-Amino-phenylmethylsulfid in größerer Menge hergestelltes 3-Brom-phenylmethylsulfid zeigte folgende Eigenschaften¹⁷⁾:

Sdp.₁₄ 121°; d_4^{20} 1.5094; n_D^{20} 1.61698; n_D^{20} 1.62403; n_D^{20} 1.64248.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrS}$, Mol.-Gew. 203.03.	46.27	46.62	1.18
Gef.	47.06	47.49	1.55
EM	+0.79	+0.87	+0.37
EΣ	+0.39	+0.43	+31 %.

Benzoesäure-3-sulfochlorid (XIII).

Eine Mischung von 122 g (1 Mol) Benzoesäure und 325 ccm Chlorsulfonsäure wurde nach den Angaben von Smiles und Stewart⁷⁾ 1 Stde. im Ölbad auf 125° erhitzt und die entstandene Lösung nach dem Abkühlen auf Eis gegossen. Das ausgeschiedene Benzoesäure-sulfochlorid wurde unter Wasser zerrieben, abgesaugt und im Vak. über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute nahezu quantitativ.

Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(3,3') (XIV)⁷⁾.

Zu der Lösung von 22 g rohem Benzoesäure-3-sulfochlorid (0.1 Mol) in 150 ccm Alkohol und 100 ccm konz. Salzsäure wurden unter ständigem Rühren und zeitweisem Kühlen innerhalb von 4 Stdn. 35 g Zinkstaub in kleinen Anteilen gegeben und dann das vom unverbrauchten Zink und dem ausgeschiedenen Zinksalz abgesaugte Filtrat mit so viel festem Eisenchlorid versetzt, daß die Flüssigkeit braun gefärbt blieb. Der entstandene kristalline Niederschlag von Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(3,3') wurde ab-

¹⁶⁾ Entnommen der Dissertat. von E. Brück, Gießen 1929; s. auch Anm. 3.

¹⁷⁾ Entnommen der Dissertat. von H. W. Leyerzapf, Marburg 1935; s. auch Anm. I u. 5. Über die Eigenschaften des 2- und 4-Brom-phenylmethylsulfids s. K. Brand u. K. W. Kranz, Journ. prakt. Chem. [2] 115, 143 ff. [1927].

gesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute bis zu 13 g (85% d. Th.). Aus Eisessig: Schmp. 246°. Eine immerhin ansehnliche Menge der Säure konnte noch durch Auskochen der von mehreren Arbeitsgängen herrührenden und vereinigten Zink-Zinksalz-Rückstände mit Alkohol und Salzsäure gewonnen werden.

3-Methylmercapto-benzoesäure (XVI).

Nach dem von Smiles und Stewart⁷⁾ mitgeteilten Verfahren wurden nur 50% an roher 3-Methylmercapto-benzoesäure erhalten, die allerdings sofort vollkommen geruchlos war. Erheblich bessere Ausbeuten ergab folgende Arbeitsweise: Die Lösung von 30.6 g (0.1 Mol) Diphenyldisulfid-dicarbon-säure-(3.3') und 12 g (0.05 Mol) Natriumsulfid ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$) in 500 ccm *n*-Natronlauge wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, unter der Wasserleitung gut abgekühlt, unter dauerndem Umschütteln nach und nach mit 28 g reinem Dimethylsulfat versetzt und 3—4 Stdn. geschüttelt. Die durch Ansäuern mit Salzsäure ausgeschiedene 3-Methylmercapto-benzoesäure wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Sie zeigte deutlichen Geruch nach Mercaptan. Deshalb wurde sie noch feucht 5—6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, zerrieben und noch 2—3 Stdn. auf dem Wasserbade getrocknet. Nach dieser Behandlung besaß die Säure nur noch einen ganz geringen Geruch. Ausbeute 25—26 g rohe Säure vom Schmp. 124—126°. Sie wurde aus 50-proz. Methanol unter Zusatz von Sorboid II umkrystallisiert; erhalten wurden 24—25 g (73% d. Th.) farblose, fast geruchlose, glänzende Blättchen vom Schmp. 126.5°. 0.7 g Säure wurden noch aus der Wasser-Methanol-Mutterlauge nach Verdampfen des Lösungsmittels erhalten.

3-Methylmercapto-benzoesäure-methylester (XVII).

In die kochende Lösung von 16.8 g (0.1 Mol) 3-Methylmercapto-benzoesäure in 100 ccm Methanol wurde 2—3 Stdn. getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet, dann mit Wasser versetzt und der Ester mit Äther aufgenommen. Aus dem nacheinander mit Wasser, Sodalösung und Wasser gewaschenen, über Natriumsulfat getrockneten Äther-Auszug wurde ein schwach braunes Öl erhalten, das bei 132°/4 mm¹⁸⁾ als klare, farblose, angenehm würzig riechende Flüssigkeit überging.

0.1608, 0.1412 g Sbst.: 0.2038, 0.1802 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$. Ber. S 17.6. Gef. S 17.4, 17.5¹⁹⁾.

3-Methylmercapto-triphenyl-carbinol (XI)¹⁷⁾.

A) Die aus 1 g aktiviertem Magnesium mit 8 g 3-Brom- oder 10 g 3-Jod-phenylmethylsulfid und 20 ccm Äther erhaltene Reaktionsflüssigkeit wurde gut mit Eis gekühlt, dann unter Umschütteln tropfenweise mit einer Lösung von 7 g Benzophenon in 20 ccm Äther versetzt, die Mischung unter Eiskühlung über Nacht sich selbst überlassen, hierauf 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich mit Eis und dann mit verd.

¹⁸⁾ 2-Methylmercapto-benzoesäure-methylester: Schmp. 71°. P. Friedländer, A. **351**, 402 [1907]; 4-Methylmercapto-benzoesäure-methylester: Schmp. 82° s. K. Brand u. O. Stallmann, Journ. prakt. Chem. [2] **107**, 378 [1924].

¹⁹⁾ Die Ausführung der Analyse verdanken wir Hrn. cand. pharm. et chem. H. W. Stephan.

Schwefelsäure behandelt. Bei der Destillation mit Wasserdampf gingen zunächst Äther und ein stark riechendes Öl, dann unverbrauchtes Benzophenon über, während ein zähes Öl zurückblieb. Es wurde in Äther aufgenommen, der Äther-Auszug nacheinander mit Sodalösung, verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther-Rückstand, ein durchsichtiges, zähes, gelbes Öl, konnte trotz wochenlangen Bemühens nicht zur Krystallisation gebracht werden. Von Eisessig-Überchlorsäure wurde es mit gelbstichig grüner Farbe aufgenommen, die auf Zusatz von Wasser verschwand.

Bei der Destillation des Öles unter 1—4 mm ging zwischen 210—230° übelriechendes, durchscheinendes, hellgelbes Harz über, das zwar im Kältebade mit einigen Kryställchen durchsetzt war, aber beim Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln ebenfalls nicht krystallisierte.

B) Die aus 7.5 g Magnesium, 50 g Brombenzol und 100 ccm Äther erhaltene Lösung von Phenyl-magnesiumbromid wurde im Verlaufe einer Stde. langsam mit 18.2 g (0.1 Mol) 3-Methylmercapto-benzoesäure-methylester in 20 ccm Äther versetzt und über Nacht stehengelassen. Nach Zugabe von Eis wurde die Mischung mit verd. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther-Auszug hinterließ nach Waschen mit verd. Sodalösung und Wasser einen Rückstand, der so lange mit Wasserdampf behandelt wurde, bis kein Biphenyl mehr überging. Die nunmehr hellgelbe Masse wurde mit Äther aufgenommen und die Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat vom Äther befreit. Die Ausbeute an dem so gewonnenen rohen Carbinol betrug 28 g (91% ber. auf angew. Ester).

Zur Reinigung wurde die filtrierte Lösung des rohen Carbinols in 20 ccm Benzol mit etwa 40 ccm Petroläther (Sdp. 35°) versetzt. Nach längerem Stehen in der Kälte schied die Flüssigkeit weiße, zu Drusen vereinigte Krystalle von 3-Methylmercapto-triphenyl-carbinol-Benzol, $C_{20}H_{18}OS$, C_6H_6 , ab, die mit Petroläther gewaschen wurden. Die Krystalle verwittern an der Luft oder im Exsiccator auch in der Kälte allmählich und hinterlassen das zähflüssige, reine, benzolfreie 3-Methylmercapto-triphenyl-carbinol.

Zur Analyse kamen große Krystalle der Benzol-Verbindung.

0.1058 g Sbst.: 0.3130 g CO_2 , 0.0640 g H_2O , 0.0708 g $BaSO_4$. — 0.3494, 0.1250 g Sbst. hinterließen nach dem Erwärmen auf 100° 0.2793, 0.1011 g Rückstand.

$C_{20}H_{18}OS$, C_6H_6 . Ber. C 81.2, H 6.3, S 8.3, C_6H_6 20.3.

Gef. „ 80.7, „ 6.8, „ 9.2, „ 20.1, 19.1.

Zur Herstellung von reinem, benzolfreiem 3-Methylmercapto-triphenyl-carbinol wurde die Benzol-Verbindung im Trockenschrank bei 100° vom Benzol befreit.

0.1142, 0.1011 g Sbst.: 0.3257, 0.2889 g CO_2 , 0.0620, 0.0541 g H_2O , 0.0824, 0.0772 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{18}OS$. Ber. C 78.4, H 5.9, S 10.5.

Gef. „ 77.8, 77.9, „ 6.1, 6.0, „ 9.9, 10.5.

Auch das über die Benzol-Verbindung gereinigte 3-Methylmercapto-triphenyl-carbinol ist ein gelbes, in der Kälte zähes, in der Wärme dünnflüssiges Öl, das sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löst und bisher nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden konnte. Seine Lösung in Eisessig zeigt auf Zusatz von Eisessig-Schwefelsäure oder -Überchlorsäure satt gelbstichig grüne Halochromie, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

d_4^{20} 1.1409; n_D^{20} 1.61390; n_D^{20} 1.62067; n_D^{20} 1.63833.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_{20}H_{18}OS$, Mol.-Gew. 306.21	92.49	93.21	2.38
Gef.	93.53	94.36	2.97
EM	+1.04	+1.15	+0.59
EΣ	+0.34	+0.38	+25 %.

3-Methylmercapto-triphenyl-methan (XI c).

6 g 3-Methylmercapto-triphenyl-carbinol in 100 ccm Eisessig wurden mit 5 g Zinkstaub und 5 g Zinkspänen 12 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die vom ungelösten Zink abgegossene, eingeeigte und dann mit Wasser versetzte Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der mit verd. Sodalösung und Wasser gewaschene, mit Natriumsulfat getrocknete Ätherauszug hinterließ einen Rückstand, der beim Aufbewahren im Kühlschrank über Nacht erstarrte. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methanol wurden schneeweiße Krystalle erhalten, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure und Chlorcalcium im Vak. bei 49.5° schmolzen.

 0.1011 g Sbst.: 0.3078 g CO_2 , 0.0571 g H_2O , 0.0812 g $BaSO_4$.

 $C_{20}H_{18}S$. Ber. C 82.7, H 6.25, S 11.

Gef. „ 83 „ 6.3 „ 11.

3-Methylmercapto-triphenyl-methan löst sich in heißem Äthanol mäßig, in den anderen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln dagegen leicht. Siedendes Methanol nimmt etwa $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes an 3-Methylmercapto-triphenyl-methan auf und scheidet es beim Erkalten zunächst ölig ab. Die Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von konz. Schwefelsäure allmählich schwach grünlich gelb; von kalter Schwefelsäure wird die Verbindung kaum aufgenommen.

 d_4^{20} 1.0753; n_D^{20} 1.60679; n_D^{20} 1.61352; n_D^{20} 1.63146.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_{20}H_{18}S$, Mol.-Gew. 290.21	90.97	91.69	2.37
Gef.	93.17	94.01	3.03
EM	+2.20	+2.32	+0.66
EΣ	+0.76	+0.80	+28 %.

3-Methyl-triphenyl-carbinol (XVIII a).

Das Carbinol, nach den Angaben von A. Bistrzycki und Joseph Gyr¹¹⁾ gewonnen, zeigte den Schmp. 67°.

 d_4^{20} 1.0643; n_D^{20} 1.58453; n_D^{20} 1.59152; n_D^{20} 1.60651.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_{20}H_{18}O$, Mol.-Gew. 274.14	84.61	85.28	2.15 ₅
Gef.	86.27	87.11	2.62
EM	+1.66	+1.83	+0.47
EΣ	+0.61	+0.67	+22 %.

3-Methyl-triphenyl-methan (XVIII).

Der Kohlenwasserstoff, nach den Angaben von A. Bistrzycki und Joseph Gyr¹¹⁾ bereitet, schmolz bei 60.2°. Zur Bestimmung der Brechung

wurde wiederholt aus Methanol umkrystallisiert und in der Pistole unter vermindertem Druck bei etwa 35° getrocknet.

d_D^{20} 1.0072; n_D^{20} 1.57666; n_D^{30} 1.58264; n_D^{50} 1.59824.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_{20}H_{18}$, Mol.-Gew. 258.14 ..	83.09	83.75	2.15
Gef.	84.89	85.61	2.59
EM	+1.80	+1.86	+0.44
EΣ	+0.70	+0.72	+20.5 %.

Marburg a. Lahn, Herbst 1936.

60. Burckhardt Helferich und Rudolf Hiltmann: Die Spaltung von Cyclopentan-*trans*-diol-(1.2) in optisch aktive Komponenten.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 16. Januar 1937.)

Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten, die später veröffentlicht werden sollen, haben wir Glucoside des Cyclopentan-*trans*-diols-(1.2) (I) hergestellt. Dabei ergab sich die Möglichkeit, das *trans*-Diol in seine optisch aktiven Komponenten zu zerlegen.

Daß dieses *trans*-Diol, nach einer der bekannten Methoden dargestellt, aus einer *d*- und einer *l*-Verbindung besteht, also spaltbar ist, hat Hr. Chr. van Loon in einer ausführlichen Arbeit über die Stereochemie von Cyclopentan-diolen-(1.2) durch Überführung des Diols in ein Gemisch der Dimethyl-urethane nachgewiesen¹⁾. Eine Isolierung der optischen Antipoden ist damals nicht durchgeführt worden.

Die Möglichkeit, racemische Alkohole durch Überführung in Glykoside, z. B. der *d*-Glucose, und Trennung der so entstandenen diastereomeren Verbindungen spalten zu können, ist von Neuberg²⁾ am optisch aktiven Amylalkohol, am Menthol und am Borneol durchgeführt worden.

Das *racem.* Cyclopentan-*trans*-diol-(1.2) (I) entspricht mit seinen zwei gleichwertigen, gleichsinnig drehenden asymmetrischen Kohlenstoffatomen der *d*, *l*-Weinsäure, während das *cis*-Diol als Meso-Form nicht spaltbar ist.

Zunächst wurde das Diol (im erheblichen Überschuß) mit Aceto-bromglucose in ein Tetracetyl-mono- β , *d*-glucosid (II) übergeführt. Aus dem *d*-, wie aus dem *l*-Diol kann jedesmal nur ein Monoglucosid entstehen, da die beiden Hydroxyle der optisch aktiven *trans*-Diole auch sterisch gleichwertig sind. Unser aus dem racemischen Diol hergestelltes Tetracetyl-mono- β , *d*-glucosid (II) macht nach Schmelzpunkt und Drehung einen einheitlichen Eindruck. Nach der Entacetylierung konnte ein krystallisiertes *trans*-Diol-mono-*d*-glucosid (III) aber nur in mäßiger Ausbeute (37%) krystallisiert erhalten werden, während sonst die Entacetylierung acetylierter Glykoside in viel besserer Ausbeute zu den acetylfreien Glykosiden führt. Die mit Emulsin durchgeführte Verseifung des freien Glucosids (III) ergab ein rechtsdrehendes Cyclopentan-diols (IX). Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, daß schon bei der ersten Reaktion mit der Aceto-bromglucose das *rechts*-

¹⁾ Chr. van Loon, Stereochemie der Cyclopentan- und der Hydrinden-1.2-diole, Dissertat. Delft 1919.

²⁾ Neuberg u. Mitarb., Fermentchemie 10, 504 [1929].