

Erhitzt man den Körper entweder in wäßriger Lösung oder aber besser in trockenem Zustande im offenen Gefäß auf etwa 180°, wobei man für jeden einzelnen Versuch nur etwa 1 g anwendet, so verliert er Kohlensäure und Wasser und es verbleibt ein dunkel gefärbter Rückstand, der sich ohne weiteres umkrystallisieren läßt.

Man löst ihn hierfür in nicht zu viel heißem Wasser, behandelt die Lösung mit Tierkohle und filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich alsdann große tetragonale Prismen mit aufgesetzten Pyramiden aus, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich sind. Wie aus der Analyse hervorgeht, ist die Verbindung nach der Formel $C_6H_8N_2O_4$ zusammengesetzt und stellt nach den oben gegebenen Auseinandersetzungen das Dilactam der β, β' -Diamino- α, α' -dioxo-adipinsäure dar.

0.1861 g Sbst.: 0.2850 g CO_2 , 0.0779 g H_2O . — 0.2013 g Sbst.: 29.2 ccm N (21°, 751 mm).

$C_6H_8N_2O_4$. Ber. C 41.86, H 4.65, N 16.22.

Gef. » 41.71, » 4.68, » 16.33.

441. D. Vorländer und Ernst Mittag: Über Triphenyl-thiocarbinol.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1913.)

Das Triphenylcarbinol ist trotz der drei Phenyle nicht stärker sauer als ein aliphatischer Alkohol; es löst sich nicht in Alkalilauge auf. Dagegen hat es die Neigung zur Abtrennung des Hydroxyls, die basischen Eigenschaften, in höherem Grade als andre tertiäre Alkohole. Diese Verhältnisse entsprechen einer früher abgeleiteten Regel¹⁾, nach welcher die reaktive Wirkung der ungesättigten Gruppen auf anliegende Radikale in bestimmtem Abstände ein Maximum aufweist: der Wasserstoff des Hydroxyls im Triphenylcarbinol ist nicht sauer, weil die ungesättigten Phenyle sich in 4.5-Stellung zum Wasserstoff befinden $\overset{5}{(C=\overset{4}{C})}-\overset{3}{C}-\overset{2}{O}-\overset{1}{H}$, während das Maximum gewöhnlich Phenyl

bei beliebigen Elementen E in 3.4-Stellung $\overset{4}{E}=\overset{3}{E}-\overset{2}{E}-\overset{1}{H}$ gelegen ist. Das Hydroxyl aber wird beim Triphenylcarbinol leicht abgetrennt, weil

¹⁾ Vorländer, A. 320, 67 [1902] und 345, 251 [1906]; B. 34, 1633 u. 1637 [1901]; 35, 1845 [1902].

dessen Sauerstoff gerade in jenem, eine höhere Beweglichkeit bedingenden 3.4-Abstand von den Phenylgruppen steht: $(\overset{4}{\text{C}}=\overset{3}{\text{C}})-\overset{2}{\text{C}}-\overset{1}{\text{O}}-\text{H}$.
Phenyl

Da bei allen solchen Verhältnissen — abgesehen von andren Faktoren — die spezifischen Beziehungen zwischen den zu trennenden Elementen, Wasserstoff zu Sauerstoff, Sauerstoff zu Kohlenstoff, und zwischen den von außen hinzukommenden Agenzien mitsprechen, so haben wir die dem Triphenylcarbinol analoge Schwefelverbindung, das Triphenylthiocarbinol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.SH}$, dargestellt, um zu prüfen, ob auch für dieses die Regel gültig sei.

An älteren Versuchen zur Gewinnung des Thiocarbinols fehlt es nicht¹⁾; es scheint aber, daß sie zu keinem Resultate geführt haben, denn die Schwefelverbindung wird in Handbüchern nicht erwähnt. Wir erhielten die Verbindung durch Einwirkung von alkoholischer, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Natriumalkoholatlösung auf Triphenylchlor-methan. Das Triphenylthiocarbinol, eine prächtig krystallisierende, farblose Substanz, ist in Übereinstimmung mit jener Regel kaum so sauer als Schwefelwasserstoff oder Methylmercaptan: es löst sich in Alkalilauge, wird aber aus alkoholisch-alkalischer Lösung infolge hydrolytischer Spaltung des Alkalisalzes durch Wasser als freies Thiocarbinol gefällt, falls das Alkali nicht in größerem Überschuß vorhanden ist; in Alkalicarbonat-Lösung ist es schwer löslich, wenn nicht unlöslich. Im Vergleich mit Triphenylcarbinol ist das Thiocarbinol etwa in demselben Maße stärker sauer, als der Schwefelwasserstoff in seinen sauren Eigenschaften das Wasser übertrifft. Andererseits zeigt sich bei dem Thiocarbinol eine im Vergleich mit andren Thioalkoholen gesteigerte Tendenz zur Abtrennung der SH-Gruppe. Mit konzentrierter Schwefelsäure und mit Überchlorsäure-Lösung entwickelt es schon in der Kälte unter Aufschäumen Schwefelwasserstoff und geht in Triphenylcarbinol bezw. in dessen orange gefärbte Säure-Verbindungen über. Mit kochendem Essigsäure-anhydrid und weniger leicht mit Eisessig wird gleichfalls, aber sehr langsam Schwefelwasserstoff abgespalten. Beim Kochen mit verdünnter Alkalilauge erfolgt ganz allmählich Bildung von Schwefelalkali. Ungemein charakteristisch ist die Spaltung mit Silbersalzen: eine alkoholische Silbernitrat-Lösung gibt mit alkoholischer Lösung des Thiocarbinols nicht etwa dessen Silbersalz, sondern in der Kälte sofort einen Niederschlag von schwarzem Schwefelsilber, so daß nach dem Abfiltrieren ein schwefelfreies, Triphenylcarbinol enthaltendes Filtrat entsteht. Das Thiocarbinol hat bei dieser Umsetzung

¹⁾ B. 17, 700 [1884]; 37, 3060 [1904]; 38, 270 [1905]; A. 394, 182 [1912].

die Eigenschaften eines Alkali- oder Erdalkalimetall-Hydrosulfids.

Die Bruchstelle zwischen Schwefel und Kohlenstoff ist ferner in den Methyl-, Acetyl- und Benzoyl-Derivaten des Thiocarbinols, welche bereits von E. von Meyer und Fischer¹⁾ sowie von Wheeler²⁾ beschrieben worden sind, nachweisbar: aus einer alkoholischen Lösung des Benzoyl-thiocarbinols, $(C_6H_5)_3C.S.CO.C_6H_5$, gewinnt man mit Silbernitrat-Lösung thiobenzoesaures Silber, $AgS.CO.C_6H_5$, aus dem Methyl-Derivat Methylmercaptan-Silber, $AgS.CH_3$; kalte konzentrierte Schwefelsäure macht aus dem Methyl-Derivat das Mercaptan selbst frei. Die Umsetzungen mit Silbersalzen finden ebenso in Lösungen von Benzol, Äther u. a. statt: so fällt aus einer Lösung von trockenem, überchlorsaurem Silber in einer Mischung von trockenem Benzol und Nitrobenzol bei Zusatz von Triphenyl-thiocarbinol in den gleichen Lösungsmitteln sofort Schwefelsilber aus, und das gelbbraune krystallinische Triphenylmethyl-perchlorat von Gomberg und Cone³⁾ gewinnt man aus dem Filtrat. Im Gegensatz zu diesen Reaktionen, welche zeigen, daß die Beziehungen des Schwefels zum Kohlenstoff im Thiocarbinol etwa die gleichen sind, wie die Beziehungen des Chlors zum Kohlenstoff im Triphenyl-chlormethan, geben Silberlösungen kein Silberoxyd mit Triphenylcarbinol und kein Silbercyanid mit Triphenyl-methylcyanid. Das Cyanid entwickelt auch keinen Cyanwasserstoff mit kalter konzentrierter Schwefelsäure, und es gibt keine Färbung beim Übergießen mit kalter, konzentrierter Überchlorsäure-Lösung oder mit konzentrierter Schwefelsäure, so daß man an diesem Beispiele die Neigung des Kohlenstoffs, mit sich selber in festere Bindung zu treten, veranschaulichen kann. Versuche, Cyanid bezw. Hydrosulfid aus Triphenyl-carbinol und wasserfreier Blausäure bezw. Schwefelwasserstoff darzustellen, haben bisher einen nennenswerten Erfolg nicht gehabt. Beim Durchleiten von trockenem Schwefelwasserstoff durch geschmolzenes Triphenyl-chlor-methan bei 120—150° entweicht Chlorwasserstoff und zurück bleibt ein Gemisch, das Triphenylmethan und Schwefel enthält.

Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen aus dem Thiocarbinol Triphenyl-methan und Schwefelnatrium; bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Hypochlorit, Wasserstoffperoxyd, Ferricyankalium und auch mit dem Sauerstoff der Luft gewinnt man ein Gemisch von verschiedenen, einstweilen noch nicht rein dar-

¹⁾ J. pr. [2] 82, 524 [1910].

²⁾ Am. 26, 345; C. 1901, II, 1116.

³⁾ A. 370, 193 [1909]; K. A. Hofmann u. Kirmreuther, B. 42, 4856 [1909]; 43, 188 [1910].

gestellten Produkten. Bei der Einwirkung von Chlor auf das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Thiocarbinol erhielten wir Triphenylchlor-methan.

Das Triphenyl-methyl-disulfid, $[(C_6H_5)_3C]_2S_2$, haben wir aus dem Thiocarbinol in alkalisch-alkoholischer Lösung durch Einwirkung von Sulfurylchlorid nach dem Verfahren von Courant und O. Richter¹⁾ dargestellt. Das Disulfid entwickelt beim Übergießen mit konzentrierter Überchlorsäure-Lösung nicht so lebhaft Schwefelwasserstoff, wie das Thiocarbinol. In Benzol-Äther-Lösung wird es mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung zu einem gelben, sich bald schwärzenden Silbersalz ($Ag_2S_2 + xAgNO_3?$), in Benzol-Lösung mit Silberperchlorat zu einem braunen Silbersalz ($Ag_2S_2?$) umgesetzt. Chlor verwandelt es in Triphenylchlor-methan und Chlorschwefel.

Darstellung und Eigenschaften des Triphenyl-thiocarbinols.

Man sättigt eine Lösung von 7.5 g Natrium in 150 ccm absolutem Alkohol mit trockenem Schwefelwasserstoff-Gas bei Zimmertemperatur und trägt in diese Lösung von Hydronatriumsulfid 90 g trocknes, zu Staub zerriebenes Triphenylchlor-methan ein. Die kalte, in einem geräumigen Kolben mit Kühler befindliche Mischung wird nochmals während $\frac{1}{2}$ Stunde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und unter weiterem Durchleiten eines kräftigen Schwefelwasserstoff-Stroms und unter Umschütteln in ein großes Bad mit kochendem Wasser getaucht, so daß die jetzt beginnende, sehr lebhafte Reaktion binnen 2—3 Minuten beendet ist. Der Kolbeninhalt besteht dann aus einer am Boden liegenden, bräunlichen, öligen Masse von Triphenyl-thiocarbinol, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und einer darüber schwimmenden Aufschlammung von Chlornatrium in Alkohol. Nach Zusatz von Wasser wird das rohe, von bräunlichem Öl durchtränkte Thiocarbinol abgesaugt, gut zusammengepreßt und mit Wasser gewaschen, bis dieses klar abläuft, zuletzt durch Waschen mit wenig Petroläther möglichst von öligen und harzigen Nebenprodukten befreit.

Man gewinnt so nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator im günstigsten Falle 81 g rohes, aber wenig gefärbtes Thiocarbinol. Die Ausbeute ist abhängig von der Reinheit des Triphenylchlor-methans und von dem Verlauf der Umsetzung mit dem Hydronatriumsulfid; sie schwankt zwischen 60 und 90 %, der Theorie. Das Triphenylchlor-methan wurde nach der Methode von Gomberg dargestellt, mit wasserfreiem Äther abgeschieden, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Umsetzung mit dem Hydronatriumsulfid in alkoho-

¹⁾ B. 18, 3178 [1885]; Holmberg, A. 359, 91 [1908].

lischer Lösung führt hauptsächlich zur Bildung von Triphenyl-methyl-äthyläther, $(C_6H_5)_3C.O.C_2H_5$, wenn man die Lösung nicht völlig mit Schwefelwasserstoff sättigt, und wenn man sie stärker mit Alkohol verdünnt, oder wenn man die Reaktion allmählich verlaufen läßt, anstatt sie durch Eintauchen der Mischung in das kochende Wasser, wie oben angegeben, rasch einzuleiten und zu Ende zu führen.

Das getrocknete rohe Thiocarbinol wird in kochendem Benzol gelöst, nötigenfalls mit Tierkohle entfärbt und durch Zusatz von Petroläther zur Krystallisation gebracht, dann nochmals umkrystallisiert durch Auflösen in wenig Chloroform und Zusatz von heißem Alkohol; bei langsamem Abkühlen, auch aus absolut, alkoholischer Lösung, zentimeterlange, weiße, prismatische Krystalle; Schmp. 107° . Beim Erhitzen über freiem Feuer zersetzt sich das Thiocarbinol; ein Teil destilliert, ein anderer Teil färbt sich gelb und grün (Thio-benzophenon?) unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger leicht löslich in kaltem Äther, Eisessig, Alkohol und Petroläther.

Bei den Schwefel-Bestimmungen durch 3-tägiges Erhitzen im Rohr mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) bis über 300° bildet sich ein schwefelfreies, schwer oxydables, in Wasser kaum lösliches Öl in geringer Menge.

$(C_6H_5)_3C.SH$. Ber. C 82.6, H 5.8, S 11.6.

Gef. » 82.4, 82.3, » 5.7, 5.9, » 11.3, 11.4, 11.5.

Die sauren Eigenschaften der neuen Verbindung erkennt man daran, daß eine Emulsion, die man durch Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser erhält, sich bei Zusatz von verdünnter, überschüssiger Natronlauge fast völlig klärt. Die alkalische Lösung trübt sich an der Luft und bei Zusatz von Bromwasser oder Wasserstoffsuperoxyd. Die Fällung mit Bromwasser war halogenfrei und enthielt Triphenyl-carbinol. Das Natriumsalz in fester Form wurde erhalten beim Schütteln einer kalt gesättigten Lösung des Thiocarbinols in Äther mit kalter, höchst konzentrierter Natronlauge. Die wäßrige alkalische Lösung des Salzes ist in der Kälte ziemlich beständig bei Ausschluß von Luftsauerstoff; Kohlensäure und andre Säuren fällen das Thiocarbinol unverändert aus. Mit alkalischer Bleioxyd-Lösung entsteht aus alkalischer Thiocarbinol-Lösung ein voluminöses Bleisalz, welches sich beim Erwärmen mit der Alkalilauge nicht schwärzt. Beim Kochen der Lösung von 0.1 g Thiocarbinol in 20 ccm 10-prozentiger Natronlauge kann man nach einigen Minuten Schwefelnatrium nachweisen.

Sehr leicht vollzieht sich die Umwandlung des Thiocarbinols in das Sauerstoff-Carbinol beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure oder Überchlorsäure-Lösung; die Mischung färbt

sich sofort gelb bis orange, schäumt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf und trübt sich bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure durch abgeschiedenen Schwefel; man vollendet die Reaktion durch kurzes Erwärmen der Mischung im Wasserbade und fällt das Triphenyl-carbinol mit Wasser aus; beim Auflösen des Niederschlags in Alkohol bleibt Schwefel zurück; Schmelzpunkt des Carbinols nach dem Umkrystallisieren aus Benzol 160°; Identifizierung durch Mischprobe und durch Überführung in Triphenylmethyl-äthyl-äther (Schmp. 83°) beim Kochen mit absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure¹⁾. 70-prozentige Überchlorsäure-Lösung eignet sich zur Spaltung des Thiocarinols besser als konzentrierte Schwefelsäure, weil der Überchlorsäure die oxydative Wirkung fehlt.

Beim Kochen der Lösung in Eisessig wird das Thiocarinol so langsam zerlegt, daß man es größtenteils unzersetzt aus Eisessig umkrystallisieren kann; Schmp. 107°.

Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die kochende Benzollösung wird das Thiocarinol allmählich in Triphenyl-chlor-methan und Schwefelwasserstoff gespalten.

Zur Überführung in Triphenyl-methan wurde Natrium-Metall in die absolut-alkoholische, warme Lösung des Thiocarinols eingetragen; Abscheidung des Kohlenwasserstoffs mit Wasser, Ausschütteln mit Äther; Schmp. 93°; Mischprobe. Die alkalische Lösung enthielt Schwefelnatrium.

Beim Einleiten von trockenem Chlorgas in kalte Lösungen des Thiocarinols in Benzol, Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff bildet sich Triphenyl-chlor-methan, welches beim Abdunsten des Lösungsmittels (Geruch nach Chlorschwefel) krystallinisch zurückbleibt; umkrystallisiert aus trockenem Äther; farblos; schwefelfrei; entwickelt mit kalter, konzentrierter Schwefelsäure Chlorwasserstoff; Schmp. 110—112°; identifiziert durch Überführung in Triphenyl-carbinol und in Triphenylmethyl-äthyl-äther (Schmp. 83°).

Vergeblich waren alle Versuche, nach der Methode von Zincke²⁾ und seinen Mitarbeitern durch Einwirkung von Chlor (auch in Gegenwart von Calciumcarbonat oder Bleioxyd) zu einem Triphenylmethyl-schwefelchlorid zu kommen, doch ist es gelungen, die Verbindung nach einem andren Verfahren darzustellen; das Schwefelchlorid, $(C_6H_5)_3C.S.Cl$ (gelbe, prismatische Krystalle, Schmp. 137°)

¹⁾ Mamontoff, C. 1897, II, 408.

²⁾ B. 44, 769 [1911]; 45, 471 1495, 2965, 3457, 3468 [1912]; Ann. 391, 55 [1912].

und das Sulfamin, $(C_6H_5)_3C.S.NH_2$ (Schmp. 122—124°), sollen in einer besonderen Abhandlung ausführlicher beschrieben werden.

Die Spaltung des Thiocarbinols mit Silbersalzen erschien uns deshalb wichtig, weil sie die Aussicht eröffnet, aus den Derivaten des Thiocarbinols neue, auch anorganische Verbindungen (Chlor- und Amino-schwefelwasserstoff $ClSH$ und $HS.NH_2$?) darzustellen. Der bei Zusatz von überschüssiger absolut-alkoholischer Silbernitrat-Lösung zur absolut-alkoholischen Lösung einer gewogenen Menge Thiocarbinol entstehende bräunlich-schwarze Niederschlag von Schwefelsilber enthält nach dem Auswaschen mit kaltem Alkohol keine organische Substanz (0.802 g Thiocarbinol gaben 0.752 g bei 100° getrocknetes Schwefelsilber; theoretisch 0.721 g) und entspricht der Formel Ag_2S (gefunden durch Reduktion im Wasserstoff-Strom 0.644 g Ag, theoretisch 0.655 g). Im alkoholischen Filtrat befindet sich das Triphenyl-carbinol (oder dessen Nitrat), welches beim Abdestillieren des Alkohols als Triphenylmethyl-äthyl-äther (Schmp. 83°) zurückbleibt, beim direkten Ausfällen mit Wasser und Ausschütteln mit Äther als freies Carbinol gewonnen wird. In einer Lösung von Benzol und Nitrobenzol durch Umsetzung mit überchlorsaurem Silber¹⁾ verläuft die Reaktion ähnlich wie mit Silbernitrat; es gelingt dann leicht, das braungelbe Triphenylmethyl-perchlorat im Filtrat vom Schwefelsilber durch Zusatz von Benzol zum Auskrystallisieren zu bringen. Geranyl-phthalsaures Silber²⁾ und abietinsaures Silber³⁾ eignen sich nicht so gut zur Spaltung, weil sie zur Entstehung von kolloiden Lösungen der Silbersalze und des Silbersulfids in Benzol bzw. Äther Anlaß geben; die Kolloide lassen sich auf Zusatz von Spuren von konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) zur Ausflockung bringen.

Eine absolut-alkoholische Quecksilbercyanid-Lösung gibt mit einem Überschuß alkoholischer Thiocarbinol-Lösung nach einigen Augenblicken ein weißes, krystallinisches Quecksilbersalz des Thiocarbinols (kleine Nadeln); bringt man umgekehrt wenig Thiocarbinol zu einem Überschuß des Quecksilbercyanids, so entsteht zunächst eine gelbliche Trübung und nach einigen Stunden schwarzes Schwefelquecksilber. Mit alkoholischer Quecksilberchlorid-Lösung wird das Thiocarbinol leichter gespalten als mit Quecksilbercyanid unter Abscheidung gelber oder weißer Komplexsalze.

¹⁾ Gomberg und Cone, A. 370, 193 [1909].

²⁾ H. Erdmann und P. Huth, J. pr. [2] 56, 17 [1896].

³⁾ Maly, J. pr. [1] 86, 112 [1862].

Triphenylmethyl-thioacetat.

Beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid wird merkwürdigerweise der Schwefelwasserstoff aus dem Thiocarbinol leichter abgespalten als beim Kochen mit Eisessig. Wir brachten Acetylchlorid (2 g) tropfenweise zu einer mit Eis gekühlten Lösung von Thiocarbinol (6 g) in trockenem Pyridin (30 g). Nach 18-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die rötliche, durch salzsaures Pyridin getrübbte Lösung in eiskalte, überschüssige, verdünnte Schwefelsäure gegossen; das dabei abgeschiedene, ölige Thioacetat erstarrt nach einigen Stunden. Aus wenig warmem Xylol krystallisiert es in nadelförmigen Krystallen, aus heißem Alkohol in langen Nadeln; Schmp. 139—141¹⁾; erhalten 5.2 g Thioacetat; leicht löslich in Chloroform, Benzol, Xylol; wesentlich schwerer löslich in Alkohol; wenig löslich in Petroläther.

$(C_6H_5)_3C.S.CO.CH_3$. Ber. C 79.3, H 5.7, S 10.1.

Gef. » 79.1, » 6.0, » 10.0.

Das Thioacetat wird durch konzentrierte Schwefelsäure unterenspaltung von Schwefelwasserstoff zersetzt; in alkoholischer Lösung gibt es mit Silbernitrat einen bräunlichen Niederschlag, wahrscheinlich ein Gemisch von Schwefelsilber und thioessigsäurem Silber.

Triphenylmethyl-thiobenzoat,

aus 2 g Benzoylchlorid und 3.5 g Thiocarbinol in 18 g Pyridin, scheidet sich beim Eingießen der Reaktionsmischung in verdünnte Schwefelsäure krystallinisch ab; Nadeln aus Alkohol; Schmp. 185²⁾.

$(C_6H_5)_3C.S.CO.C_6H_5$. Ber. C 82.1, H 5.3, S 8.4.

Gef. » 81.7, » 5.5, » 8.5, 8.2.

Das Thiobenzoat zersetzt sich wie das Acetat mit konzentrierter Schwefelsäure; mit kochendem Eisessig entwickelt sich langsam Schwefelwasserstoff. Beständiger als das thioessigsäure Silber ist das thiobenzoesaure Silber³⁾, welches man als gelblich-weißen Niederschlag aus alkoholischer Lösung des Thiocarbinol-Derivats mit Silbernitrat ausfällen kann; es wurde mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$C_6H_5.CO.SAg$. Ber. Ag 44.1, S 13.1.

Gef. » 44.0, » 13.2.

Das Triphenyl-carbinol wurde im alkoholischen Filtrat vom Silbersalz nachgewiesen.

¹⁾ Nach E. von Meyer und Fischer: Schmp. 138°; nach Wheeler: Schmp. 138—140°.

²⁾ Nach Wheeler: Schmp. 184—185°; Prismen aus Benzol-Chloroform.

³⁾ Z. 1868, 356.

Methyl-triphenylmethyl-sulfid.

Beim Schütteln einer Lösung von 5 g Thiocarbinol und 0.9 g Natriumhydroxyd in 170 ccm Methylalkohol mit 2.6 g Dimethylsulfat scheidet sich der Methylthioäther aus; aus Methylalkohol umkrystallisiert; Schmp. 105—106°¹⁾. In besserer Ausbeute erhielten wir die Verbindung bei $\frac{3}{4}$ -stündigem Kochen äquimolekularer Mengen von Thiocarbinol, Kaliumhydroxyd und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton; schwerer löslich in Alkohol; unlöslich in Natronlauge; sehr beständig gegen kochende, verdünnte Alkalilauge.

Die Schwefel-Bestimmungen machten Schwierigkeiten, da beim Schmelzen mit Ätznatron etwas Mercaptan entweicht, und da konzentrierte Salpetersäure im Rohr bei 330° keine vollständige Verbrennung herbeiführt. Am besten bewährte sich ein Verfahren, welches Gabriel²⁾ in einem ähnlichen Falle benutzt hat.

(C₆H₅)₃C.S.CH₃. Ber. C 82.7, H 6.3, S 11.0.

Gef. » 82.4, 82.5, » 6.6, 6.5, » 10.7, 11.0, 11.2.

Mol.-Gew. Ber. 290. Gef. 274, 278 und 320 durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol-Lösung.

Der Methylthioäther färbt sich beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure rot-orange unter Entwicklung von Methyl-mercaptan. Beim Kochen mit Eisessig entweicht allmählich gleichfalls Methyl-mercaptan. Dieses wurde in vorgelegter Quecksilbercyanid-Lösung gesammelt (Freiwerden von Cyanwasserstoff); der weiße Niederschlag von Methylmercaptan-quecksilber liefert mit kalter verdünnter Salzsäure freies Mercaptan. Das Quecksilbermercaptan fängt etwa bei 155° an sich zu zersetzen und hat keinen scharfen Schmelzpunkt³⁾.

Der Methylthioäther wird in einer kalten Lösung von absolutem Alkohol + Äther durch Silbernitrat in absolut-alkoholischer Lösung sofort gespalten. Methylmercaptan-silber fällt als nahezu weißer oder sehr schwach bräunlich-gelber Niederschlag aus, während das Triphenyl-carbinol im Filtrat bleibt. Das Silbermercaptan zersetzt sich beim Aufbewahren; es wurde nach dem Auswaschen mit Alkohol-Äther auf Tonteller gestrichen und nach 2—3-stündigem Trocknen im Vakuum analysiert.

CH₃SAg. Ber. Ag 69.7. Gef. Ag 68.1, 69.6, 69.2.

Es gibt beim Übergießen mit verdünnter Salzsäure freies Methyl-mercaptan⁴⁾.

¹⁾ Nach E. von Meyer und Fischer: Schmp. 105°.

²⁾ B. 22, 1154 [1889].

³⁾ Obermeyer, B. 20, 2920 [1887]; Klason, B. 20, 3410 [1887].

⁴⁾ Klason, B. 20, 3411 [1887].

Triphenylmethyl-disulfid.

Nach Analogie mit andren aromatischen Disulfiden glaubten wir das Triphenylmethyl-disulfid leicht durch Oxydation der alkalischen Thiocarinol-Lösung mit Ferricyankalium darstellen zu können. Doch entstehen hierbei halb feste und harzige, in Äther teilweise lösliche Niederschläge, die trotz des Umkrystallisierens sehr unscharf und unter Zersetzung zwischen 120° und 180° schmelzen. Bei der Oxydation scheint ein Teil des Schwefels aus dem Thiocarinol unter Bildung schwefelfreier Produkte losgelöst zu werden. Recht glatt verläuft die Umsetzung des Thiocarinol-Alkalis in alkoholischer Lösung mit Sulfurylchlorid. Man löst 4 g Thiocarinol (2 Mol.) in 200 ccm heißem Alkohol, vermischt die Lösung nach dem Abkühlen mit einer Lösung von 1.2 g Natriumhydroxyd (4 Mol.) in 25 ccm Alkohol und läßt zu der mit Eis gekühlten Mischung 1 g Sulfurylchlorid (1 Mol.) unter Umschütteln zutropfen. Ohne Zusatz des Alkalis reagiert das Sulfurylchlorid sehr lebhaft nur mit dem Alkohol, und nach dem Zusatz von Wasser und nach dem Abdunsten des Alkohols bleibt unverändertes Thiocarinol zurück. In Gegenwart des Ätznatrons trübt sich die anfangs klare Lösung schon nach Zusatz der ersten Tropfen Sulfurylchlorid, erhält zuletzt das Aussehen einer dicken, milchigen Suspension, und gibt beim Eingießen in Wasser, Auswaschen des Niederschlags mit Wasser und Trocknen im Exsiccator ein weißes, chlorfreies, in Äther schwer lösliches Pulver von Disulfid. Dieses unterscheidet sich von dem Thiocarinol dadurch, daß es sich in Alkalilauge nicht auflöst und beim Übergießen mit konzentrierter Überchlorsäure-Lösung nicht aufschäumt unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung (H_2S_2 ?); beim Anwärmen mit der Säure tritt das Gas unter Abscheidung von Schwefel deutlicher auf.

Das Disulfid wurde aus Benzol-Lösung mit Petroläther-Zusatz in Form kleiner weißer Krystalle erhalten; Schmelzpunkt etwa 155° nach vorhergehender Zersetzung und Gelbfärbung bei etwa 140°; die Schmelze ist trübe und färbt sich bei weiterem Erhitzen im Röhrchen intensiv grün (Thio-benzophenon?). Aus Toluol und Xylol krystallisiert das Disulfid in kleinen Nadeln. Es ist löslich in Chloroform und Benzol, wenig löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Petroläther.

$[(C_6H_5)_3C]_2S_2$. Ber. C 82.9, H 5.5, S 11.6.
Gef. » 82.8, 82.7, » 5.4, 5.6, » 11.9, 10.6.

Mol.-Gew. in Benzol (Gefrierpunkts-Erniedrigung): Ber. 550. Gef. 543, 599.

Das Disulfid ist in mancher Hinsicht viel unbeständiger als das Thiocarinol: Beim Aufbewahren und Abdunsten der feuchten Lö-

sungen in Benzol-Äther, beim Erwärmen und Umkrystallisieren mit Alkohol und Äther bilden sich oft unter Schwefel- und Schwefelwasserstoff-Abscheidung grüne, nach der Entfärbung mit Tierkohle blaue Lösungen, aus denen beim Abdunsten unter andrem ein schwefelfreier, gegen 180° schmelzender Körper auskrystallisiert. Für die Gewinnung des Triphenylmethylschwefelchlorids ist das Disulfid unbrauchbar: beim Einleiten von trockenem Chlor in die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung bildet sich Triphenyl-chlor-methan. Mit alkoholischem Silbernitrat gibt eine absolut alkoholisch-ätherische Lösung in der Eiskälte einen gelben, sich bald schwärzenden Niederschlag; das Triphenylcarbinol ist im Filtrat enthalten; der gelbe Niederschlag färbt sich mit Wasser oder wäßrigem Ammoniak sofort schwarz.

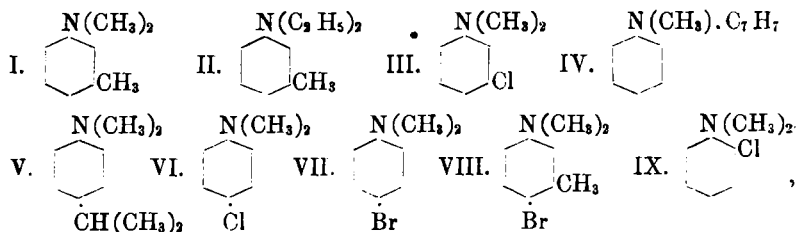
442. J. v. Braun und O. Kruber:

Tertiäre Derivate des *o*- und *p*-Amino-benzylalkohols. III.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1913.)

Nachdem in den ersten beiden Mitteilungen¹⁾ die Aufnahme des Formaldehyds von seiten des Dimethyl-, Diäthyl- und *cyclo*-Pentamethylen-anilins, des Dimethyl-*o*- und -*p*-toluidins beschrieben und die verschiedenen Umsetzungen der so entstehenden tertiären Amino-benzylalkohole geschildert worden sind, sind wir mit Rücksicht auf die Mannigfaltigkeit dieser Umsetzungen der Frage näher getreten, wie sich wohl bei einer weiteren Anzahl tertiärer aromatischer Basen die Aufnahmefähigkeit für Formaldehyd gestaltet, wie sie von den bereits vorhandenen Substituenten abhängt. Zu diesem Zweck wurden die folgenden neun Basen untersucht:



die sämtlich in ganz reiner Form zur Untersuchung gelangten. Wir stellten dabei zunächst fest, daß *meta*-Substitutionsprodukte des Di-

¹⁾ B. 45, 2977 [1912]; 46, 3056 [1913].