

dem vorliegenden Falle diese Auswertung für ähnliche Wellenlängen vorgenommen und finden für  $c_1$ : 0.0045. Verfügt man über Cuvetten von genügend großer Schichtdicke, so ist es möglich, weniger als 0.001%<sup>10)</sup> Benzol im Alkohol zu bestimmen, eine Empfindlichkeit, die durch keine andere Methode erreicht werden dürfte.

Auch für andere Zwecke dürften absorptions-spektroskopische Methoden in Frage kommen, so für die Bestimmung des Benzols und der Benzol-Kohlenwasserstoffe im Benzin, zur Ermittlung des Pyridins und pyridin-ähnlicher Verbindungen im Ammoniak; auch der Nachweis und die Bestimmung stark absorbierender Stoffe (Benzol u. a.) in Gasgemischen erscheint prinzipiell möglich. Schließlich dürfte auch die Technik derartige spektroskopische Methoden zum schnellen Nachweis bestimmter Stoffe bisweilen mit Vorteil verwenden; auf diese Fragen wird an anderer Stelle noch näher einzugehen sein.

Hrn. Dr. F. Volbert danken wir bestens für die Ausführung einiger Nachprüfungen.

**413. Alexander Schönberg und Otto Schütz:  
Über das Verhalten der Mercaptane gegen Phenanthrenchinon, Isatin  
und  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone (7. Mitteilung über organische Schwefel-  
verbindungen<sup>1)</sup>; experimentell mitbearbeitet von Grete Arend  
und Josef Peter).**

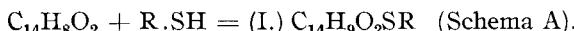
[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 20. September 1927.)

I. Die Einwirkung einfacher aliphatischer und aromatischer Mercaptane auf Phenthrenchinon ist wiederholt untersucht worden, so z. B. die des Äthyl-<sup>2)</sup> und des Phenylmercaptans<sup>3)</sup>. Übereinstimmend wird angegeben, daß diese Mercaptane sich mit Phenanthrenchinon nicht umsetzen.

Wir haben im Zusammenhang mit den Untersuchungen<sup>1)</sup> des einen von uns (Schönberg) über wärme-empfindliche organische Verbindungen diese Ergebnisse nachgeprüft in der Annahme, daß Äthyl- und Phenylmercaptan, sowie verwandte Körper auf Phenanthrenchinon unter Bildung wärme-empfindlicher Körper einwirken, die wegen ihrer thermischen Unbeständigkeit bisher der Forschung entgangen sein konnten.

In der Tat fanden wir, daß Phenanthrenchinon auf die bisher von uns untersuchten Mercaptane<sup>4)</sup> leicht und schon bei Zimmer-Temperatur einwirkt; es findet hierbei ein Umsatz nach folgender Gleichung statt:



Die Verbindungen, die hierbei entstehen (I), sind gut krystallisierende, hellgelbe Substanzen, die sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen. Gegen Wärme sind die Verbindungen sehr empfindlich und zerfallen teilweise schon bei Zimmer-Temperatur in Mercaptan und Phenanthrenchinon.

<sup>10)</sup> mit einem Fehler von beiläufig 5--6%. <sup>1)</sup> 6. Mitteilung: A. **454**, 47 [1927].

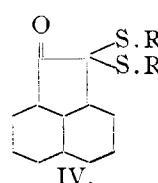
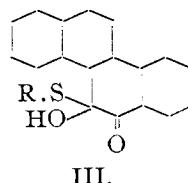
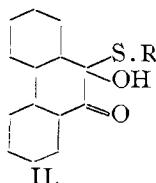
<sup>2)</sup> Tarbouriech, Bull. Soc. chim. France [3] **25**, 314; C. **1901**, I 892.

<sup>3)</sup> vergl. A. **336**, 167.

<sup>4)</sup> Phenyl-, Benzyl-, Äthyl-, *n*-Butylmercaptan und Thio-glykolsäure.

Da bekanntlich Phenanthrenchinon mit gewissen organischen Verbindungen, so z. B. mit Hexamethyl-benzol<sup>5)</sup>,  $\alpha$ -Naphthol<sup>6)</sup> und 9,10-Dioxy-phenanthren<sup>7)</sup>, unter Bildung von Molekülverbindungen reagiert, die, wie die Körper aus Mercaptan und Phenanthrenchinon, durch Zusammentreten der Komponenten im Verhältnis ihrer Molekülgewichte entstehen, so könnte man vielleicht geneigt sein, auch die Verbindungen aus Mercaptan und Phenanthrenchinon als Molekülverbindungen anzusehen. Da jedoch die Molekülverbindungen des Phenanthrenchinons gleich- oder tieferfarbig als das Phenanthrenchinon selbst sind, die Verbindungen aus Phenanthrenchinon und Mercaptan jedoch hellgelb (Farbaufhellung), so dürften letztere wohl kaum als Molekülverbindungen anzusehen sein. Wir teilen ihnen vielmehr die Formel (II) zu; danach liegen „Halbmercaptole“ vor, von denen man als hochmolekulare Thio-äther eine hellgelbe Farbe erwarten kann.

Gegen Chrysochinon verhalten sich die Mercaptane ähnlich wie gegen Phenanthrenchinon. Es ist allerdings ungeklärt, an welchem Carbonyl die Addition erfolgt (z. B. III).



Eine der Gleichung A entsprechende Reaktion mit Acenaphthenchinon durchzuführen, ist bisher nicht gelückt, dagegen reagiert Acenaphthenchinon mit den einfachen Mercaptanen, wie wir fanden, sehr leicht unter Bildung von Monomercaptolen, so z. B. mit Benzylmercaptan unter Bildung des Benzylmonomercaptols des Acenaphthenchinons<sup>8)</sup> (IV, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>—).

II. Über die Konstitution der Verbindungen, welche durch Einwirkung der Mercaptane auf Isatin und N-Acetyl-isatin entstehen.

E. Baumann<sup>9)</sup> setzte Isatin mit Phenylmercaptan um und erhielt eine hellgelbe Verbindung, welche schon beim Erwärmen in Benzol wieder unter Bildung von Isatin zerfiel. Wir fanden, daß sich Isatin auch mit Äthyl- und Benzylmercaptan in entsprechender Weise umsetzt.

Über die Konstitution der Verbindung, welche durch Einwirkung von Phenylmercaptan auf Isatin entsteht, macht E. Baumann keine nähere Angaben. Er nennt sie Isatin-phenylmercaptan und teilt ihr die Formel C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>S zu.

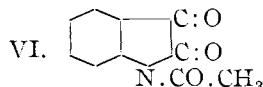
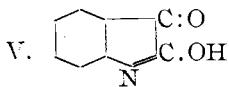
Man könnte vielleicht annehmen, daß die Mercaptane bei der Einwirkung auf Isatin sich an die vom N ausgehende Doppelbindung des Isatins (Lactim-Formel V.) addieren. Dies ist jedoch wenig wahrscheinlich, denn wir fanden, daß N-Acetyl-isatin (VI), welches eine derartige Doppelbindung nicht

<sup>5)</sup> P. Pfeiffer, A. 404, 17 [1914]. <sup>6)</sup> H. Meyer, B. 42, 1149 [1909].

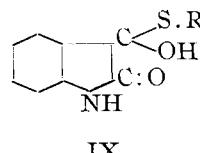
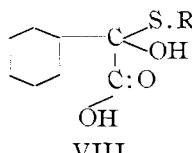
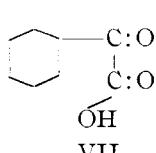
<sup>7)</sup> C. Liebermann und P. Jacobson, A. 211, 69 Anm. [1882].

<sup>8)</sup> vergl. hierzu Praphulla Chaudraguha und Manindoa Nath Chakladar, C. 1926, I 2700, welche ein Mercaptol des Acenaphthenchinons mit Dithiobrenzcatechin beschrieben haben. <sup>9)</sup> B. 18, 890 [1885].

aufweist, sich mit Mercaptanen zu Verbindungen umsetzt, welche den Verbindungen aus Isatin und Mercaptan sehr ähnlich sind. Die neuen Verbindungen aus Isatin resp. *N*-Acetyl-isatin und Mercaptan entstehen durch Zusammentritt der Komponenten im Verhältnis ihrer Molekulargewichte, sie sind heller farbig als die Stammkörper (rotes Isatin gibt gelbes, gelbes *N*-Acetyl-isatin farbloses Produkt) und sind thermisch sehr unbeständig.

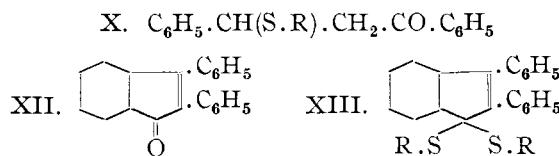
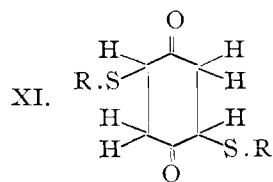


Wir nehmen an, daß die Einwirkungsprodukte der Mercaptane auf Isatin als 2-Oxo-3-oxy-3-[alkyl(aryl)-mercapto]-indoline (IX) anzusehen sind. Diese Formel macht die große Verwandtschaft, welche zwischen den Einwirkungsprodukten der Mercaptane auf Phenanthrenchinon (II) und denjenigen auf Isatin resp. *N*-Acetyl-isatin besteht, verständlich. Formel IX wird weiter dadurch gestützt, daß die Benzoyl-ameisensäure (VII), die der Diketo-Form des Isatins im Aufbau ähnlich ist, sich mit Mercaptanen unter Bildung von Verbindungen<sup>10)</sup> der Formel VIII umsetzt.



### III. Über Mercaptole $\alpha, \beta$ -ungesättigter Ketone.

Mercaptole  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Ketone scheinen bisher nicht erhalten worden zu sein. Wie sich aus der Literatur<sup>11)</sup> ergibt, entstehen Thio-äther bei der Einwirkung der Mercaptane auf  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone (und zwar auf acyclische und cyclische). So liefert z. B. Benzal-acetophenon mit Chinon<sup>12)</sup> die Verbindungen X und XI.



Unsere Bemühungen, Mercaptole  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Ketone darzustellen, waren insofern erfolgreich, als wir fanden, daß 2,3-Diphenyl-indon (XII) mit Benzyl- und Phenylmercaptan unter Bildung von Mercaptolen (XIII) reagiert.

Diese Mercaptole (XIII) sind farblose ( $R = C_6H_5 \cdot CH_2 -$ ) resp. hellgelbe ( $R = C_6H_5 -$ ), krystallisierende Substanzen, welche Halochromie-Erscheinung mit konz. Schwefelsäure zeigen und sich, über ihren Schmelzpunkt erhitzt,

<sup>10)</sup> E. Baumann, B. 18, 891 [1885].

<sup>11)</sup> vergl. R. Stoermer, Houbens Methoden d. organ. Chemie, 3. Aufl., Bd. II, 1908 [1925]. — Nachschrift bei der Korrektur: Vergl. hierzu Andor Récesi, B. 60, 1836 [1927].

<sup>12)</sup> Posner, A. 336, 149 ff. [1904].

unter Rotfärbung zersetzen<sup>13)</sup>). Erhitzt man das in Eisessig gelöste Benzylmercaptol (XIII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>-) mit konz. Schwefelsäure, so erhält man das 2,3-Diphenyl-indon zurück.

Bei dieser und der auf S. 2351 folgenden Untersuchung wurden wir durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt, welcher wir auch an dieser Stelle ergebenen Dank sagen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Einwirkung von Benzylmercaptan auf Phenanthrenchinon.

3 g Phenanthrenchinon löst man bei Zimmer-Temperatur unter Schütteln (Schüttelmaschine) in 25 ccm Benzylmercaptan. Die filtrierte Lösung versetzt man mit 75 ccm Äther und wäscht die ausgefallenen hellgelben Krystalle mit Äther nach. Ausbeute 3,2 g. Man erhält so das Benzyl-halbmercaptol des Phenanthrenchinons (II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>-), das sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe unt. Zers. löst. Bei ca. 115° (bei schnellem Erhitzen) nimmt der Körper eine rot-orange Farbe an und zerfällt in Phenanthrenchinon und Benzylmercaptan.

4.155 mg Sbst.: 11.590 mg CO<sub>2</sub>, 1.930 mg H<sub>2</sub>O. — 20.410 mg Sbst.: 14.640 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 75.90, H 4.86, S 9.66. Gef. C 76.07, H 5.19, S 9.85.

#### Thermische Zersetzung des Benzyl-halbmercaptols des Phenanthrenchinons in Benzylmercaptan und Phenanthrenchinon.

Das Halbmercaptol wurde in der üblichen Apparatur für die Destillation im Vakuum (Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe; durch die Capillare strich ein CO<sub>2</sub>-Strom) während 1/2 Stde. auf 130—160° (langsam steigernd) erwärmt. Der Kolbeninhalt färbte sich dunkelbraun, und ein Öl destillierte über, welches stark nach Benzylmercaptan roch. Zur Identifizierung wurde es, wie unten beschrieben, in das Dibenzyldisulfid überführt. Der Kolbeninhalt bestand aus Phenanthrenchinon und wenig Phenanthrenchinhydrone<sup>14)</sup> (entstanden durch den reduzierenden Einfluß des Benzylmercaptans), er wurde aus Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure (Oxydation des Chinhydrons<sup>14)</sup>) umkristallisiert. Es wurden so reichliche Mengen reinen Phenanthrenchinons vom Schmp. 207° erhalten.

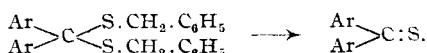
3.970 mg Sbst.: 11.725 mg CO<sub>2</sub>, 1.525 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.77, H 3.84. Gef. C 80.55, H 4.29.

#### Oxydation des Benzylmercaptans zu Dibenzyldisulfid.

Das überdestillierte Öl (siehe oben) wurde in Äther aufgenommen und die Lösung nach der Vorschrift von Märcker<sup>15)</sup> mit Brom bis zur bleibenden Bromfarbe versetzt. Der Äther-Rückstand wurde mehrmals als Alkohol umkristallisiert. Es wurden so

<sup>13)</sup> vergl. das Verhalten der Benzylmercaptole aromatischer Ketone in der Wärme: es tritt Zerfall unter Bildung von Thio-ketonen ein (A. Schönberg und O. Schütz A. 454, 47 [1927]:



<sup>14)</sup> E. Liebermann und P. Jacobson, A. 221, 69 [1882].

<sup>15)</sup> Märcker, A. 140, 86 [1866].

farblose Krystalle vom Schmp.  $72^{\circ}$  erhalten, welche mit Dibenzyl-disulfid keine Schmelzpunkts-Depression gaben.

4.165 mg Sbst.: 10.440 mg CO<sub>2</sub>, 2.145 mg H<sub>2</sub>O. — 19.000 mg Sbst.: 35.725 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 68.30, H 5.73, S 26.07. Gef. C 68.36, H 5.76, S 25.82.

#### Einwirkung von Thio-phenol auf Phenanthrenchinon.

2 g fein gepulvertes Phenanthrenchinon behandelt man bei Zimmer-Temperatur unter Schütteln mit 10 g Thio-phenol. Sobald fast alles Phenanthrenchinon in Lösung gegangen ist, filtriert man und versetzt das Filtrat langsam unter Schütteln mit der 3-fachen Menge Petroläther. Es fallen sofort hellgelbe, einheitliche Krystalle aus, die isoliert und mit Petroläther gewaschen wurden. Ausbeute 2.5 g. Man erhält so das Phenyl-halb-mercaptopol des Phenanthrenchinons (II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—): Hellgelbe Krystalle, die schwer löslich in Petroläther sind und sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe unt. Zers. lösen. Schnell erhitzt, färbt sich die Verbindung bei ca.  $100^{\circ}$  orangerot und zerfällt in Phenanthrenchinon und Thio-phenol.

0.1764 g Sbst.: 0.4914 g CO<sub>2</sub>, 0.0721 g H<sub>2</sub>O. — 0.1597 g Sbst.: 0.1135 g BaSO<sub>4</sub>. C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 75.50, H 4.44, S 10.09. Gef. C 75.96, H 4.60, S 9.76.

#### Einwirkung von Äthylmercaptopan auf Phenanthrenchinon.

2 g fein gepulvertes Phenanthrenchinon übergießt man in einer Stöpsel-flasche mit 25 ccm Äthylmercaptopan und schüttelt 2–3 Tage. Die Flasche ist dann gefüllt mit einer rotgelben Flüssigkeit, die durchsetzt ist mit hellgelben Blättchen. Letztere isoliert man und wäscht sie gut mit Petroläther aus. Man erhält so das Äthyl-halbmercaptopol des Phenanthrenchinons (II, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>—), welches sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe unt. Zers. löst. Es ist thermisch viel unbeständiger als das entsprechende Benzyl-derivat und zerfällt schon bei Zimmer-Temperatur teilweise in seine Komponenten. Daher ist es schwierig, befriedigende Resultate der Verbrennung zu erhalten.

0.1702 g Sbst.: 0.4503 g CO<sub>2</sub>, 0.0798 g H<sub>2</sub>O. — 0.1624 g Sbst.: 0.1399 g BaSO<sub>4</sub>. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 71.11, H 5.23, S 11.88. Gef. C 72.16, H 5.24, S 11.83.

#### Einwirkung von *n*-Butylmercaptopan auf Phenanthrenchinon.

1 g gepulvertes Phenanthrenchinon löst man heiß in 4 g *n*-Butylmercaptopan und fällt die erkalte Lösung mit Petroläther. Man isoliert die hellgelben Krystalle und wäscht sie mit Petroläther. Ausbeute fast quantitativ. So wird das *n*-Butyl-halbmercaptopol des Phenanthrenchinons (II, R = CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>—) erhalten, welches sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe unt. Zers. löst. Es zerfällt schon bei Zimmer-Temperatur leicht in seine Komponenten, noch leichter beim Erhitzen. Es ist thermisch viel unbeständiger als die entsprechende Benzylverbindung und ähnelt in seinem Verhalten dem Äthylkörper.

4.050 mg Sbst.: 10.855 mg CO<sub>2</sub>, 2.370 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1468 g Sbst.: 0.1215 g BaSO<sub>4</sub>. C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 72.50, H 6.08, S 10.75. Gef. C 73.10, H 6.54, S 11.36.

#### Einwirkung von Benzylmercaptopan auf Chrysochinon.

2 g Chrysochinon löst man auf dem Wasserbade in 25 g Benzylmercaptopan und filtriert die heiße Flüssigkeit. Bei  $30-40^{\circ}$  versetzt man die Lösung

mit 75 ccm absol. Äther, worauf sich sofort gelbe Nadeln abscheiden. Ausbeute ca. 2 g. Man erhält so das Benzyl-halbmercaptopol des Chrysochinons, das sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löst (Chrysochinon mit blauer Farbe). Es hat keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zerfällt in der Wärme unter orange Färbung in seine Komponenten. Es ist beständiger als die entsprechende Verbindung des Phenanthrenchinons.

4.150 mg Sbst.: 11.880 mg CO<sub>2</sub>, 1.835 mg H<sub>2</sub>O. — 19.185 mg Sbst.: 10.570 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 78.53, H 4.75, S 8.39. Gef. C 78.07, H 4.94, S 7.56.

#### Einwirkung von Benzylmercantan auf Acenaphthenechinon<sup>16)</sup>:

Acenaphthenechinon-dibenzylmercaptopol (IV, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>—).

2 g Acenaphthenechinon löst man bei 60° in Eisessig, fügt 5 g Benzylmercantan hinzu und leitet während 3 Stdn. durch die allmählich erkaltende Lösung wasser-freie Salzsäure. Dann erwärmt man wieder auf 60° und wiederholt das Einleiten. Am nächsten Tage gießt man die Lösung und die ausgefallenen Krystalle in Wasser und löst den Niederschlag aus Äthylalkohol wiederholt um. Das so erhaltene Benzyl-monomercaptopol des Acenaphthenechinons bildet schwach gelbe Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe lösen. Schmp. 104—105°. Die Schmelze ist gelb und färbt sich bei höherer Temperatur rot.

43.85 mg Sbst.: 12.230 mg CO<sub>2</sub>, 2.010 mg H<sub>2</sub>O. — 20.635 mg Sbst.: 23.180 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>OS<sub>2</sub>. Ber. C 75.68, H 4.89, S 15.55. Gef. C 76.08, H 5.10, S 15.43.

#### Einwirkung von Äthylmercantan auf Isatin.

Es wurden 0.5 g fein gepulvertes Isatin, welches sich in einer Stöpselflasche befand, mit 7 ccm Äthylmercantan übergossen und häufig geschüttelt. Nach 48 Stdn bestand der Inhalt der Flasche aus einer gelben Flüssigkeit, welche mit gelben Krystallen durchsetzt war. Man versetzte mit Petroläther (Sdp. 40—50°), isolierte nach einiger Zeit die hellgelben Krystalle und wusch sie gründlich mit Petroläther. Ausbeute fast theoretisch. Das 2-Oxo-3-oxy-3-äthylmercaptopo-indolin (IX, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—) löst sich in konz. Schwefelsäure unt. Zers. mit grüner Farbe. Es ist gegen Wärme sehr empfindlich und zersetzt sich, einige Zeit auf 40° im Vakuum erwärmt, nahezu quantitativ unter Rückbildung von Isatin.

0.1715 g Sbst.: 9.6 ccm N (17.5°, 764 mm). — 0.1487 g Sbst.: 0.1632 g BaSO<sub>4</sub>. C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. S 15.3, N 6.7. Gef. S 15.07, N 6.6.

#### Einwirkung von Benzylmercantan auf Isatin.

1 g Isatin wurde mit 13 g Benzylmercantan übergossen und auf dem siedenden Wasserbade so lange erwärmt, bis das Reaktionsprodukt rein gelb gefärbt war. Nach Erkalten fügte man 30 ccm Petroläther hinzu, filtrierte nach einiger Zeit die hellgelben Krystalle ab und wusch sie gründlich mit Petroläther. Ausbeute fast quantitativ. Das 2-Oxo-3-oxy-3-benzylmercaptopo-indolin (IX, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>—) ist unlöslich in Wasser und löst sich in konz. Schwefelsäure unt. Zers. mit grüner Farbe.

0.1590 g Sbst.: 0.1429 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1808 g Sbst.: 7.9 ccm N (17°, 768 mm). C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. N 5.16, S 11.8. Gef. N 5.11, S 12.4.

<sup>16)</sup> Nach Versuchen von U. Ostwald.

Einwirkung von Benzylmercaptan auf *N*-Acetyl-isatin.

*N*-Acetyl-isatin<sup>17)</sup> wird auf dem siedenden Wasserbade in wenig Benzylmercaptan gelöst. Zu der Lösung gibt man in der Kälte Petroläther, isoliert nach einiger Zeit die farblosen Krystalle, die sich ausgeschieden haben, und wäscht sie gründlich mit Petroläther nach. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das *N*-Acetyl-2-oxo-3-oxy-3-benzylmercapto-indolin löst sich in konz. Schwefelsäure unt. Zers. mit brauner Farbe.

0.1748 g Sbst.: 6.7 ccm N (17.5°, 759 mm). — 0.1513 g Sbst.: 0.1098 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. N 4.42, S 10.24. Gef. N 4.49, S 9.97.

Darstellung von 2,3-Diphenyl-indon-diphenylmercaptol (XIII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—) durch Einwirkung von Thio-phenol auf 2,3-Diphenyl-indon (XII)<sup>18)</sup>.

2 g 2,3-Diphenyl-indon löst man in der Hitze in so viel Eisessig, daß bei Zimmer-Temperatur nichts ausfällt, und fügt ca. 4 g geschmolzenes Zinkchlorid und 4 g Thio-phenol hinzu. In diese Lösung leitet man 2—3 Stdn. Salzsäure-Gas ein. Nach 12-stdg. Stehen wiederholt man das Einleiten und gießt am nächsten Tage die Eisessig-Lösung und die Krystalle, welche sich abgeschieden haben, in Wasser. Die Fällung nimmt man in Äther auf, wäscht diesen gut mit Wasser und krystallisiert den Äther-Rückstand mehrmals aus Äthylalkohol um. Oft kommt der Körper anfangs ölig heraus, das Öl erstarrt jedoch nach einiger Zeit. Man erhält so das Mercaptol in schwach gelblichen Krystallen, die sich in konz. Schwefelsäure in brauner Farbe lösen. Schmp. 134—136° unscharf, gelbe Schmelze, bei höherer Erhitzung Rotfärbung.

3.985 mg Sbst.: 11.895 mg CO<sub>2</sub>, 1.920 mg H<sub>2</sub>O. — 21.910 mg Sbst.: 21.255 mg BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 81.77, H 4.99, S 13.24. Gef. C 81.44, H 5.39, S 13.32.

Darstellung von 2,3-Diphenyl-indon-dibenzylmercaptol durch Einwirkung von Benzylmercaptan auf 2,3-Diphenyl-indon.

1 g Diphenyl-indon löst man heiß in 30 ccm Eisessig, gibt 5 g geschmolzenes Zinkchlorid hinzu und nach dem Erkalten 2 g Benzylmercaptan. In diese Lösung leitet man mehrere Stunden gasförmige Salzsäure ein und wiederholt das Einleiten am folgenden Tage. Es beginnt bald die Krystallisation des Mercaptols. Am nächsten Tage gießt man die Lösung samt Krystallen in Wasser, nimmt die Ausscheidung in Äther auf und wäscht den Äther mit viel Wasser nach. Den Äther-Rückstand krystallisiert man mehrmals aus Äthylalkohol um und erhält so das Mercaptol in farblosen Krystallen (Tierkohle), die sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen. Schmp. 142—143°. Gelbe Schmelze, bei höherem Erhitzen Braunrotfärbung. Es ist schwer löslich in siedendem Äther und in Alkohol, leicht löslich in Aceton.

4.270 mg Sbst.: 12.885 mg CO<sub>2</sub>, 2.100 mg H<sub>2</sub>O. — 21.445 mg Sbst.: 19.845 mg BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>35</sub>H<sub>28</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 82.0, H 5.5, S 12.5. Gef. C 82.3, H 5.5, S 12.7.

<sup>17)</sup> Darstellung: R. Camps, Arch. Pharmaz. 237, 687 [1899].

<sup>18)</sup> Darstellung nach A. Löwenbein und G. Ulich: B. 58, 2662 [1925]. — Hrn. Löwenbein danken wir auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung genügender Mengen des Indons.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf 2,3-Diphenyl-indon-dibenzylmercaptol.

Man löst das Mercaptol heiß in Eisessig, versetzt mit wenig konz. Schwefelsäure und erwärmt einige Zeit. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung in Wasser und isoliert nach 48-stdg. Stehen die ausgefallenen roten Krystalle. Nach dem Umlösen aus Alkohol erhält man granatrote Krystalle des 2,3-Diphenyl-indons vom Schmp. 150—151°.

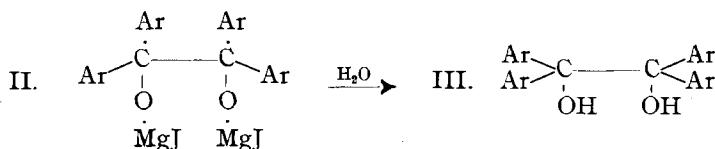
4.070 mg Sbst.: 13.290 mg CO<sub>2</sub>, 2.005 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 89.44, H 4.96. Gef. C 89.08, H 5.55.

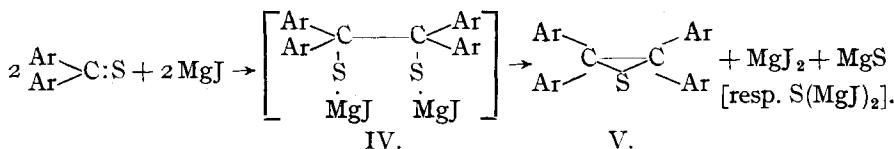
**414. Alexander Schönberg und Otto Schütz:  
Über die Einwirkung von Mg + MgJ<sub>2</sub> auf aromatische Thio-ketone.  
(8. Mitteilung über organische Schwefelverbindungen; experimentell  
mitbearbeitet von Walter Marschner).**

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]  
(Eingegangen am 20. September 1927.)

M. Gomberg und W. E. Bachmann<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß Magnesium auf eine ätherische Lösung von Magnesium(II)-jodid derart einwirkt, daß sich ein Gleichgewicht: Mg + MgJ<sub>2</sub> ⇌ (I.) 2 MgJ einstellt. Gibt man hierzu ein aromatisches Keton, so lagert sich das Magnesiumsubjodid (I) an das Keton an; wird das Reaktionsprodukt (II) dann mit Säuren zersetzt, so erhält man das dem Keton entsprechende Pinakon (III):



Aus Gründen, die aus unseren weiteren Ausführungen ersichtlich sein werden, interessierte es uns, die Einwirkung von Magnesiumsubjodid auf aromatische Thio-ketone zu untersuchen. Es hat sich ergeben, daß in einer Reihe von Fällen eine Reaktion eintritt, nach deren Beendigung man jedoch nicht (wie bei den Sauerstoff-Ketonen) ein Magnesiumsalz findet, sondern eine magnesium-freie Verbindung, nämlich das dem angewandten Thio-keton entsprechende Äthylensulfid (V)<sup>2)</sup>:



IV. V.

<sup>1)</sup> M. Gomberg und W. E. Bachmann, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 236—257 [1927].

<sup>2)</sup> Als Beispiel für diese Reaktion beschreiben wir die Einwirkung von Magnesiumsubjodid auf Dianisyl-thioketon (*p*-CH<sub>3</sub>.O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C:S; über weitere Beispiele wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.