

wurde vereinigt, in Wasser aufgeschlämmt und mit Kohlensäure zerlegt. Die Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, filtriert, zum Sirup eingengt und in 96-proz. Alkohol eingegossen. Wir erhielten so 4.7 g Substanz, was, auf die gesamte Menge umgerechnet, 14.75 g Ca-Salz aus 15.7 g Glucose entspricht oder etwa 80% der Theorie.

CaO. Gef. 13.1, ber. 12.5.

$[\alpha]_D = +5.88^\circ$  (E. Fischer<sup>3</sup>) gibt für das wasser-freie Salz an:  $[\alpha]_D = +6.66^\circ$   
Schmelzpunkt des Phenyl-hydrazids: 195—200°,  $[\alpha]_D = +12.5^\circ$  (Nef<sup>4</sup>) gibt an  $+12^\circ$ .

Bei den vorliegenden experimentellen Untersuchungen wurde ich bestens von den Assistenten L. Ahlbom und T. Johnson unterstützt.

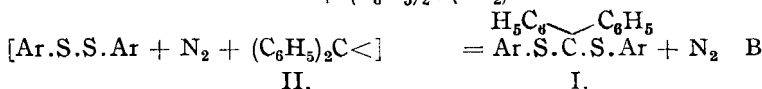
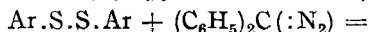
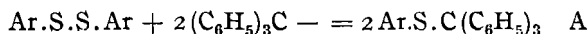
Åbo, Institut für Holzchemie der Akademie.

### 63. A. Schönberg, O. Schütz und J. Peter: Über die Bildung von Mercaptolen bei der Einwirkung aliphatischer Diazoverbindungen auf Disulfide. (12. (vorläufige) Mitteilung über organische Schwefelverbindungen<sup>1</sup>).

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

(Eingegangen am 22. Dezember 1928.)

Bekanntlich wird die S — S-Bindung gewisser aromatischer Disulfide durch „freie“ Methylradikale gesprengt<sup>2</sup>) (Formel A). Wir legten uns die Frage vor, ob eine entsprechende Reaktion auch mit „freien“ Methylenradikalen sich ermöglichen ließe, bei welchem Umsatz Mercaptole (Thioacetale der Ketone) entstehen sollten (Formel B). Dies ist in der Tat der Fall. Erwärmt man z. B. Diphenyl-diazomethan, so erhält man nach allgemeiner Anschauung zuerst „freies“ Diphenyl-methylen<sup>3</sup>) (II), welches sich durch weiteren Umsatz stabilisiert<sup>4</sup>). Wird diese Zersetzung jedoch in siedendem Benzol in Gegenwart von Diphenyldisulfid vorgenommen, so erhält man, wie wir fanden, das Diphenylmercaptol des Benzophenons (I, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> —).



<sup>3</sup>) B. 23, 2611 [1890].

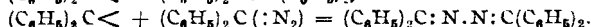
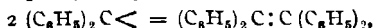
<sup>4</sup>) A. 403, 303 [1914].

<sup>1</sup>) II. Mitteilung, B. 62, 195 [1929].

<sup>2</sup>) vergl. H. Lecher, B. 48, 248, 528 [1915].

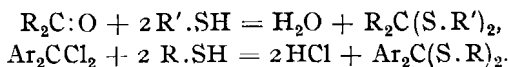
<sup>3</sup>) H. Staudinger, B. 49, 1888 [1916]; vergl. Wieland „Die Hydrazine“ S. 90, 104. Stuttgart 1913; O. Gerngroß in Houben-Weyl „Methoden der organ. Chemie“, 2. Aufl., 4. Band, S. 662.

<sup>4</sup>) Die Stabilisierung führt je nach den Versuchsbedingungen entweder zur Bildung des Tetraphenyl-äthylens oder des Ketazins:



Vergl. H. Staudinger, B. 49, 1887 [1916].

Mercaptole wurden bisher erhalten durch Einwirkung von Mercaptanen auf Ketone<sup>5)</sup> oder, falls es sich um reaktionsträge Ketone der aromatischen Reihe handelte, durch Einwirkung der Mercaptane auf die Ketochloride<sup>6)</sup>:



Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Diphenylmercaptols des Benzophenons (I, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ...) durch Einwirkung von Diphenyl-diazomethan auf Diphenyldisulfid.

9 g Diphenyl-diazomethan<sup>7)</sup> und 30 g Diphenyldisulfid wurden in 45 ccm wasser-freiem Benzol am Rückflußkühler in einer trocknen CO<sub>2</sub>-Atmosphäre unter Licht-Abschluß gekocht. Die ursprünglich tief violettrote Farbe der Lösung verlor allmählich an Intensität, und man erhielt nach ca. 3 Stdn. eine schwach braun gefärbte Lösung, welche noch weitere 3 Stdn. zum Sieden erhitzt wurde; hierauf wurde das Lösungsmittel verjagt und der Rückstand in absolutem Äther aufgenommen. Man engte auf 175 ccm ein und ließ die Lösung 18 Stdn. bei 0° stehen. Nach dieser Zeit hatten sich 6.5 g Benzophenon-diphenylmercaptol in gut ausgebildeten wasserklaren Prismen, welche teilweise bis 1/4 g schwer waren, abgeschieden; aus der Mutterlauge konnten weitere Mengen gewonnen werden (Gesamtausbeute über 50% der Theorie).

0.1667 g Sbst.: 0.4779 g CO<sub>2</sub>, 0.0752 g H<sub>2</sub>O. — 0.1995 g Sbst.: 0.2468 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 78.07, H 5.25, S 16.68. Gef. C 78.21, H 5.05, S 16.95.

Das so erhaltene Mercaptol schmolz bei 138° und gab keine Depression mit einem Präparat, welches nach E. Baumann<sup>8)</sup> aus Benzophenon und Thio-phenol dargestellt worden war. Das Mercaptol löst sich, wie wir fanden, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. Wird eine Probe der Substanz in einem Schmelzpunkts-Röhrchen in ein vorgewärmtes Bad von 230° 15 Sek. hineingetaucht, so liefert die farblose Substanz eine tiefblaugrüne Schmelze, weil sie bei dieser Temperatur unter Bildung von Thio-benzophenon zerfällt. Zur Analyse wurde das Mercaptol aus Äther, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisiert. Es ist leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Petroläther.

<sup>5)</sup> E. Baumann, B. 18, 887 [1885].

<sup>6)</sup> A. Schönberg und O. Schütz, A. 454, 51 [1927].

<sup>7)</sup> Darstellung: H. Staudinger, Anthes und Pfenninger, B. 49, 1932 [1916].

<sup>8)</sup> E. Baumann, B. 18, 888 [1885].