

550. L. Gattermann und H. Schulze: Ueber Thiobenzophenon.

(Eingegangen am 19. December.)

In unserer ersten Mittheilung über aromatische Thioketone (diese Berichte 28, 2869) haben wir erwähnt, dass beim Erhitzen von Benzophenon in Benzollösung mit Phosphorpentasulfid Thiobenzophenon entsteht, welches wie die bereits beschriebenen Thioketone intensiv blau gefärbt ist. Trotz zahlreicher Versuche ist es uns nicht gelungen, auf diesem Wege vollkommen reines Thioketon zu erhalten. Das Reactionsprodukt bestand im günstigsten Falle aus gleichen Theilen von Thiobenzophenon und gewöhnlichem Benzophenon, deren Trennung infolge der leichten Zersetzbarkeit des ersteren sich als nicht ausführbar erwies. Schliesslich ist es uns jedoch auf einem anderen Wege gelungen, unser Ziel zu erreichen und zwar durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelkalium auf Benzophenonchlorid. Letzteres erhielten wir, indem wir 12 g Benzophenon mit 20 g Phosphorpentachlorid ca. 4 Stunden am Rückflusskühler im Oelbade auf 220–240° erhitzten und das Reactionsproduct alsdann im Vacuum fractionirten, wobei das Ketonchlorid unter einem Drucke von 30 mm bei 193° destillirte. Das alkoholische Schwefelkalium stellten wir uns in bekannter Weise her, indem wir ein bestimmtes Volumen von alkoholischem Kali mit Schwefelwasserstoff sättigten und dann das so erhaltene Kaliumsulfhydrat mit dem gleichen Volumen alkoholischen Kalis versetzten. Da es sich als erforderlich erwies, keinen grösseren Ueberschuss von Schwefelkalium anzuwenden, so bestimmten wir quantitativ, wie viel Schwefelkalium unsere Lösung enthielt (durch Versetzen mit Bleiacetat und Wägen des Bleisulfides). Die von uns verwandte Lösung enthielt in 1 ccm 0.1124 g Schwefelkalium. Zur Darstellung des Thiobenzophenons versetzten wir 1 g Benzophenonchlorid mit 4.5 ccm Schwefelkaliumlösung. Nach wenigen Minuten erwärmt sich die Mischung von selbst; es tritt schliesslich lebhaftes Aufsieden ein und unter intensiver Blaufärbung scheidet sich Chloralkalium aus. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde sodann mit Wasser versetzt, das Thioketon ausgeäthert, der Aether verdampft, und der Rückstand der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei der leichten Zersetzbarkeit des Thioketons müssen alle diese Operationen möglichst schnell ausgeführt werden. Unter einem Druck von 14 mm ging das Thiobenzophenon constant bei 174° in Form eines prachtvoll tiefblau gefärbten Oeles über, welches bald zu langen blauen Nadeln erstarrte. Eine scharfe Schmelzpunktsbestimmung konnten wir nicht ausführen. Jedenfalls schmilzt das Thioketon niedriger als das Benzophenon, da die Krystalle bereits bei Handwärme sich verflüssigen. Will man dasselbe aufbewahren, so muss man es unter trockener Kohlensäure in ein Glasrohr einschmelzen und vor dem

Lichte schützen. Ein so dargestelltes Präparat zeigt nach Verlauf eines Jahres noch die gleiche prächtige blaue Farbe, wie kurz nach seiner Darstellung. Eine Schwefelbestimmung nach Carius ergab, dass wir reines Thiobenzophenon unter Händen hatten.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot CS \cdot C_6H_5$

Procente: S 16.16.

Gef. » » 16.10.

Erwärmt man das blaue Keton mit alkoholischem Kali, so geht es sehr schnell unter Entfärbung in das gewöhnliche Benzophenon über; eine Reaction, die auch schon beim längeren Stehen an der Luft sich von selbst vollzieht. Mit Hydroxylamin geht es in Benzophenonoxim über. Beim Erhitzen mit Kupferpulver bildet sich daraus quantitativ Tetraphenyläthylen.

Auch andere Ketonchloride setzen sich mit alkoholischem Schwefelkalium unter Bildung von blaufärbten Thioketonen um. Allein die Gewinnung der reinen Thioketone ist mit Schwierigkeiten verknüpft.

Heidelberg, Chem. Universitätslaboratorium.

551. Otto N. Witt und Jens Dedichen: Ueber Naphtacetol.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Die nachfolgende Untersuchung ist aus Erwägungen hervorgegangen, welche mit der Farbenindustrie in Verbindung stehen.

Es ist bekannt, dass die beiden Naphtole sich bezüglich der Natur der von ihnen abgeleiteten Azofarbstoffe sehr verschieden verhalten. Während das β -Naphtol mit allen seinen für die Farbentechnik wichtigen Abkömmlingen von eintretenden Azogruppen stets in der *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe substituiert wird und dabei Farbstoffe erzeugt, welche nur noch in ganz geringem Grade den phenolischen Charakter der Muttersubstanz zur Schau tragen, sind vom α -Naphtol zwei Reihen von Azofarbstoffen ableitbar, je nachdem die eintretende Azogruppe die *p*- oder die *o*-Stellung zu der Hydroxylgruppe aufsucht. Allerdings findet das erstere mit Vorliebe statt; die dabei entstehenden Farbstoffe zeigen stark ausgesprochen sowohl einen phenolischen wie einen basischen Charakter, indem sie sich sowohl mit Metalloxyden wie mit starken Säuren zu Salzen zu vereinigen vermögen. Bei der Bildung und dem Zerfall dieser Salze treten Farbenwechsel auf, ein Umstand, welcher den Werth dieser Körper als Farbstoffe stark beeinträchtigt. Es haben daher die *p*-Azoderivate des α -Naphtols in der Farbenindustrie nur beschränkte Verwendung gefunden.