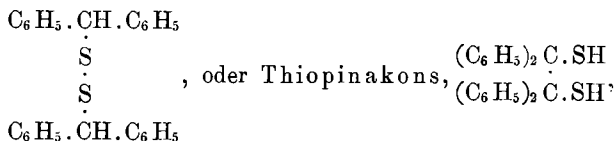


407. Emil Fromm und H. Höller: Über die Einwirkung von Schwefelammonium auf Ketone.

[Mitteilung aus dem Chem. Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B., Abteilung der philosophischen Fakultät.]

(Eingegangen am 6. Juni 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Engler hat gezeigt¹⁾, daß Benzophenon durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung in einen geschwefelten bimolekularen Körper übergeht, welchem von jenem Autor die Formel des Disulfids:



zugeschrieben wird. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln ist von Engler nicht erbracht worden. Er hat weder durch Reduktion zu einem Mercaptan gezeigt, daß die Formel des Disulfids die berechnete ist, noch etwa den Nachweis von Sulfhydrylgruppen erbracht, die die andere Formel hätten erklären können.

Engler hat dann seine Reaktion auf das Acetophenon²⁾ übertragen, in der Erwartung, auch in diesem Falle ein Disulfid oder Thiopinakon zu bekommen. Das Resultat war indessen ein Körper, für den Engler den Schmp. 119.5° angibt und den er für Thioacetophenon oder ein Polymeres desselben hält.

In der Meinung, hier das längst gesuchte zweite stereoisomere Trithioacetophenon³⁾ vor sich zu haben, haben Baumann und Fromm die Englerschen Versuche wiederholt und erkannt, daß diesen Versuchen ein prinzipieller Fehler innewohnt, nämlich der, daß Engler die Stoffe, welche er in Händen hatte, trocken destilliert hat. Alle die Stoffe, welche durch die Einwirkung von Schwefelammonium auf Aldehyde und Ketone entstehen, sind aber gegen höhere Temperaturen nicht beständig und zerfallen unter Abspaltung von Schwefel und Schwefelwasserstoff in andere kompliziertere Verbindungen.

Baumann und Fromm⁴⁾ konnten in der Tat feststellen, daß auch bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Acetophenon bei gewöhnlicher Temperatur das Disulfid, $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} < \text{C}_6\text{H}_5$, entsteht. Sie⁴⁾ haben gezeigt, daß hier in der Tat ein Disulfid und

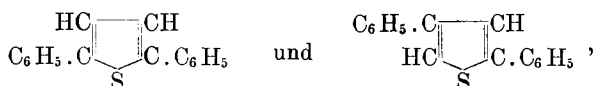
¹⁾ Diese Berichte **11**, 922 [1878].

²⁾ Diese Berichte **11**, 930 [1878].

³⁾ Diese Berichte **28**, 895 [1895].

⁴⁾ Diese Berichte **28**, 907 [1895].

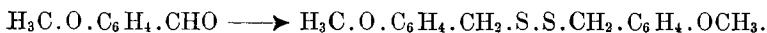
kein Thiopinakon vorliegt, denn es gelang, dieses Disulfid zu dem entsprechenden Mercaptan, dem α -Phenyläthylmercaptan zu reduzieren. Baumann und Fromm¹⁾ haben endlich gezeigt, daß sowohl dieses Disulfid als auch das Trithioacetophenon, als auch endlich das Anhydrotriacetophenondisulfid, kurz, daß also sämtliche Körper, die bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Acetophenon entstehen, beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in Styrol und Schwefel zerfallen und daß bei weiterer Einwirkung der Schwefel das Styrol in die beiden Diphenylthiophene:



verwandelt.

Nach diesen Untersuchungen war der Körper, den Engler durch sein Verfahren erhalten hatte, ein Gemenge von Diphenylthiophen und Schwefel.

Im übrigen scheinen sich auch die Aldehyde nach den Untersuchungen von Baumann und Fromm²⁾ analog gegen Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu verhalten, wenigstens geht der Anisaldehyd durch Schwefelammonium in das sog. Anisyldisulfid über.



So konnte man nach diesen Untersuchungen und den Untersuchungen von Baumann und Fromm über die Trithioaldehyde und Trithioketone feststellen, daß Schwefelwasserstoff in saurer Lösung die Aldehyde bzw. Ketone in Thioaldehyde bzw. Thioketone verwandelt, daß dagegen Schwefelwasserstoff in alkalischer, insbesondere ammoniakalischer Lösung Aldehyde wie Ketone in die geschwefelten Verbindungen verwandelt und dann zu Disulfiden reduziert. In neuerer Zeit haben nun Manchot und Krische sich mit dieser Materie beschäftigt und die Ansicht ausgesprochen, daß bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Ketone vielfach Thiopinakone³⁾ und nicht Disulfide entstanden, wie dies Baumann und Fromm in der oben erwähnten Arbeit⁴⁾ gezeigt haben. Dafür, daß sie Thiopinakone in Händen hatten, sind diese Autoren indessen den Beweis schuldig geblieben.

Thiopinakone müßten zweiwertige Mercaptane sein, müßten sich in Alkalien lösen, müßten sich zu Disulfiden oxydieren lassen und müßten endlich leicht in Thioäther verwandelt werden können. Von

¹⁾ Diese Berichte **28**, 900 [1895].

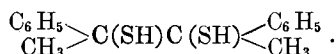
²⁾ Diese Berichte **24**, 1455 [1891].

³⁾ Ann. d. Chem. **337**, 170 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte **28**, 907 [1895].

allen diesen Möglichkeiten, die Existenz der Thiopinakone zu beweisen, haben Manchot und Krische keinen Gebrauch gemacht. In einer späteren Arbeit¹⁾ haben Manchot und Zahn sich mit der Einwirkung von Schwefelammonium auf Aldehyde beschäftigt und sich hier von der Regel überzeugt, welche schon durch die Arbeiten von Baumann und Fromm bekannt war, nämlich davon, daß Schwefelammonium auch auf die Aldehyde erst schwefelnd und dann reduzierend einwirkt. Dies hat dazu geführt, daß in dieser späteren Arbeit die Ansicht von der Existenz der Thiopinakone eine starke Einschränkung erfahren hat, die sich übrigens nicht auf ein Produkt aus Acetophenon und Schwefelammonium erstreckt.

Manchot und Krische²⁾ erheben gegen Baumann und Fromm den Vorwurf, diese letzteren hätten das Produkt, welches Engler aus Acetophenon und Schwefelammonium erhalten hat, nicht herausgearbeitet. Sie geben eine ganz genaue Vorschrift dafür an, wie man ein solches Produkt zu gewinnen hat, analysieren dieses Produkt³⁾, für welches sie den Schmp. 118° angeben und erklären dasselbe für das Diphenyldimethylthiopinakon:



Tatsächlich haben aber Baumann und Fromm⁴⁾ früher dasselbe Produkt in Händen gehabt und gezeigt, daß es ein Gemenge ist und zwar ein Gemenge von elementarem Schwefel und α, β' -Diphenylthiophen. Um indessen auch diesen Einwand von Manchot, Krische und Zahn endgültig zu entkräften, haben wir die Versuche von Manchot und Krische genau in der von diesen Autoren angegebenen Weise⁵⁾ wiederholt.

500 ccm absoluten Alkohols wurden zunächst mit trockenem Ammoniakgas und dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt; darauf wird eine Lösung von 50 g Acetophenon in 100 ccm absoluten Alkohols zugegeben und die Mischung verschlossen unter öfterem Umschütteln 14 Tage lang stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Lösung in einer geräumigen Flasche mit dem 3—4-fachen Volumen Wasser verdünnt und die milchige Flüssigkeit ausgeäthert und ausgesalzen. Nach dem Abdestillieren des Äthers und eines Teiles des Alkohols wird unter Atmosphärendruck destilliert, wobei zunächst der Rest des Alkohols und Wasser übergehen. Von etwa 100° ab tritt eine Zersetzung des Kolbeninhalts ein, welche übrigens Manchot und Krische nicht erwähnen; es entweichen große Mengen von Schwefelwasserstoff, während übelriechende Zersetzungsprodukte (Äthylbenzol, Thioacetophenon) übergehen.

¹⁾ Ann. d. Chem. **345**, 315 ff. [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **337**, 170 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte **28**, 910 [1895].

³⁾ Schwefelbestimmung fehlt.

⁵⁾ Ann. d. Chem. **337**, 186.

Nachdem die Temperatur auf 200° gestiegen ist, wird der Rückstand, genau nach den Vorschriften von Manchot und Krische, der Destillation im Vakuum unterworfen. Dabei geht zwischen $130-240^{\circ}$ ein rotes Öl über, das in der Vorlage sofort erstarrt. Durch Umkrystallisieren der erstarrten Masse aus verdünntem Alkohol erhält man nun in der Tat einen Körper, der einen ähnlichen Schmelzpunkt zeigt, wie ihn Manchot und Krische angegeben haben. Manchot und Krische gaben 118° an, Engler hat 119.5° beobachtet, wir selbst fanden $119-120^{\circ}$.

Es genügt indessen, den Körper nur einmal unter das Mikroskop zu bringen, um zu erkennen, daß man es mit einem Gemenge von organischer Verbindung und elementarem Schwefel zu tun hat. Man erkennt ganz leicht neben den hellgefärbten Krystallen der organischen Verbindung die dunkelgefärbten oktaedrischen Schwefelkrystalle.

Es ist übrigens eine häufig gemachte Erfahrung, daß elementarer Schwefel, welcher einer organischen Verbindung beigemengt ist, durch Umkrystallisieren nur äußerst schwer von der organischen Substanz zu trennen ist. Der Schwefel geht in fast alle gebräuchlichen Lösungsmittel, auch mäßig verdünnten Alkohol, mit über und fällt beim Erkalten fast immer mit der organischen Verbindung aus.

Obwohl nach allen diesen Beobachtungen kein Zweifel mehr darüber obwalten kann, daß Manchot und Krische ein Gemenge in den Händen gehabt und analysiert haben, so haben wir dennoch eine Schwefelbestimmung ausgeführt, welche Werte ergab die den Berechnungen von Manchot und Krische sehr nahe kommen.

0.1127 g Sbst.: 0.1739 g BaSO_4 .

Thiopinakon. Ber. S 23.36. Gef. S 21.19.

Obwohl also, wie oben gezeigt worden ist, ein Gemenge vorliegt, so kommt dessen Schwefelgehalt doch dem für das Thiopinakon berechneten ziemlich nahe, so daß es begreiflich ist, daß auch die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen von Manchot und Krische Werte ergeben haben, die auf Thiopinakon stimmen.

Es ist oben bereits erwähnt worden, daß es fast unmöglich ist, Schwefel, der organischen Verbindungen beigemengt ist, von diesen durch Krystallisationen zu trennen.

Es gibt indessen ein ganz einfaches Mittel, den Schwefel aus den in Wasser und Alkalien unlöslichen Substanzen zu entfernen, nämlich farbloses Schwefelammonium. Wenn man eine wäßrige Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff sättigt, den durch Schwefel verunreinigten Körper hineinbringt, wiederholt durchschüttelt und dann über Nacht stehen läßt, so erhält man nach dem Abfiltrieren und Aus-

waschen mit warmem Wasser ein Produkt, das sich unter dem Mikroskop als vollkommen rein und schwefelfrei erweist. Der Schmp. von 124° ist der des reinen α, β' -Diphenylthiophens. Daß dieser Körper wirklich vorliegt, wird außerdem durch die Analysen bestätigt.

0.1092 g Subst.: 0.3238 g CO_2 , 0.0514 g H_2O . — 0.0969 g Subst.: 0.0973 g BaSO_4 .

Diphenylthiophen, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{S}$. Ber. C 81.36, H 5.09, S 13.56.

Gef. » 80.87, » 5.26, » 13.79.

Eine Wiederholung dieser Versuche ergab genau dieselben Resultate, nur etwas bessere Ausbeuten, weil man in diesem Falle kleinere Mengen auf einmal verarbeitete und auch den im Destillationskolben verbliebenen Rückstand durch Extraktion verwertete.

Sowohl das reine Diphenylthiophen, als auch das mit Schwefel verunreinigte Produkt zeigen beide die Laubenheimersche Thiophenreaktion¹⁾, allerdings nicht eben sehr deutlich.

Der von Manchot und Krische beschriebene Körper, der als Dimethyldiphenylthiopinakon angesprochen worden ist, ist somit weiter nichts als ein Gemenge des bereits von Baumann und Fromm dargestellten α, β' -Diphenylthiophens mit Schwefel. Demnach ist bisher kein einziges Thiopinakon nachgewiesen und dieser Name ist daher aus der Literatur zu streichen.

408. Emil Fromm und H. Höller: Über Thioderivate der Ketone. V. Mitteilung²⁾: Duplobenzylidenthioaceton, ein Körper mit ungewöhnlichen Additionsfähigkeiten.

[Mitteilung aus dem Chem. Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.,
Abteilung der philosoph. Fakultät.]

(Eingegangen am 6. Juni 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Baumann und Fromm haben die Thioketone dargestellt, welche bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure auf Monoketone (Aceton und Acetophenon) entstehen. Fromm und Ziersch²⁾ haben die Einwirkung derselben Reagenzien auf 1.3-Diketone studiert. Ungesättigte Ketone sind bisher noch nicht in den Kreis dieser Unter-

¹⁾ Diese Berichte **8**, 224 [1875]; V. Meyer, diese Berichte **16**, 1624 [1883].

²⁾ Vergl. Baumann und Fromm, diese Berichte **22**, 1035, 2592 [1889], sowie **28**, 895 [1895]; Fromm und Ziersch, diese Berichte **34**, 3599 [1906].