

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 Sbst.: 0.3238 g CO₂, 0.0514 g H₂O. — 0.0969 g Sbst.: 0.0973 g BaSO₄.

Diphenylthiophen, C₁₆H₁₂S. 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].

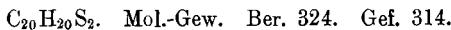
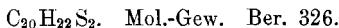
²⁾ Vergl. Baumann und Fromm, diese Berichte 22, 1035, 2592 [1889], sowie 28, 895 [1895]; Fromm und Ziersch, diese Berichte 34, 3599 [1906].

suchungen gezogen worden, daher versuchte man in der vorliegenden Arbeit, Benzylidenaceton in das entsprechende Thioketon überzuführen.

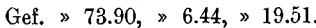
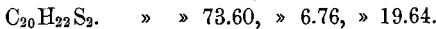
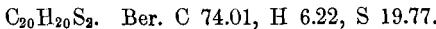
Wird eine alkoholische Lösung von Benzylidenaceton erst mit Schwefelwasserstoff und dann mit Salzsäuregas gesättigt, so ergibt sich ein in Alkohol leicht löslicher, dunkel gefärbter Stoff, der bisher allen Krystallisations- und Reinigungsversuchen getrotzt hat.

Einen gut krystallisierenden und leicht zu reinigenden Stoff erhält man aber, wenn man 40 g Benzylidenaceton in kaltem Alkohol auflöst, in die Lösung erst trocknes Ammoniakgas und dann unter Eiskühlung Schwefelwasserstoff einleitet. Die neue Verbindung scheidet sich zugleich mit Schwefelammonium als Krystallbrei ab. Man filtriert, wäscht den Filterrückstand zur Entfernung des Schwefelammoniums mit Wasser und krystallisiert den Rückstand mehrmals aus Alkohol um. Die neue Verbindung enthält Krystallalkohol, verwittert leicht an der Luft und verliert den Alkohol beim Trocknen vollständig. Sie löst sich leicht in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform und schmilzt alkoholfrei bei 132.5°.

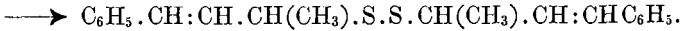
0.1077 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin 0.24° Schmelzpunktserniedrigung hervor.



0.1425 g Sbst.: 0.3861 g CO₂, 0.0823 g H₂O. — 0.1399 g Sbst.: 0.1992 g BaSO₄.



Nach den Erfahrungen, die bisher mit der Einwirkung von Schwefelammonium auf die Ketone gemacht worden sind¹⁾, sollte man annehmen, daß in diesem neuen Stoffe ein Disulfid vorliege:



Die oben angeführten Analysen stimmen auch in der Tat ebenso wie die Molekulargewichtsbestimmung auf einen solchen Körper C₂₀H₂₂S₂, stimmen allerdings auch auf eine Verbindung C₂₀H₂₀S₂.

Ein ungesättigtes Disulfid der oben erwähnten Formel sollte Brom addieren. In der Tat ließ sich eine Addition von Brom auch feststellen, wenn es auch nicht gelungen ist, das leicht zersetzbare Additionsprodukt zu fassen.

Um die Formel C₂₀H₂₂S₂ des Disulfids endgültig zu beweisen, mußte man versuchen, dasselbe durch Reduktion in das zugehörige ungesättigte Mercaptan, C₆H₅.CH:CH.CH(SH).CH₃, überzuführen.

¹⁾ Vergl. vorstehende Arbeit.

Der Verlauf solcher Reduktionsversuche zeigte aber klar, daß man es sicher nicht mit einem Disulfid, $C_{20}H_{22}S_2$, zu tun habe, sondern mit einer Verbindung $C_{20}H_{20}S_2$, welche wir Duplobenzylidenthioaceton nennen wollen.

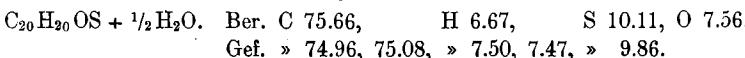
Am besten zeigte dies der Verlauf von Versuchen, das Duplobenzylidenthioaceton mit Zinkstaub und Eisessig zu reduzieren. Hierbei ergab sich nämlich, daß das Ausgangsmaterial dieselben Produkte lieferte, gleichviel, ob man seine alkoholische, mit Eisessig versetzte Lösung für sich oder mit Zinkstaub 2 Stunden lang kochte. Hieraus darf man natürlich ohne weiteres schließen, daß die Umwandlungsprodukte keine Reduktionsprodukte sind. Als Umwandlungsprodukte entstehen aber bei dieser Behandlung Schwefelwasserstoff, ein fester und ein flüssiger Körper.

Versetzt man das Reaktionsprodukt mit etwas Wasser, so fällt der feste Körper aus, welcher aus Alkohol umkristallisiert bei 186.5° schmilzt und nach Molekulargewichtsbestimmung und Analysen der Formel $C_{20}H_{20}OS + \frac{1}{2}H_2O$ entspricht. Wir nennen diesen Körper Duplobenzylidenthiooxyaceton.

0.2123 g Sbst. ergaben in 10.957 g Naphthalin eine Schmelzpunktserniedrigung von 0.43° .



0.1122 g Sbst.: 0.3084 g CO_2 , 0.0752 g H_2O . — 0.1353 g Sbst.: 0.0972 g $BaSO_4$. — 0.1178 g Sbst.: 0.3243 g CO_2 , 0.0787 g H_2O .



Wie das halbe Molekül Wasser gebunden ist, ob als Konstitutions- oder festhaftendes Krystallwasser, ist nicht zu entscheiden. Jedenfalls war es nicht möglich, durch längeres Erhitzen auf 115° einen Gewichtsverlust zu erzielen.

Derselbe Körper entsteht übrigens auch bei der Einwirkung anderer Säuren (HCl , HBr , HNO_3 , H_2SO_4) auf alkoholische Lösungen des Duplobenzylidenthioacetons.

Engt man das Filtrat vom Duplobenzylidenthiooxyaceton stark ein, so scheidet sich am Boden des Gefäßes ein gelbes Öl aus, welches zwar nicht ganz rein erhalten, aber dennoch als Benzylidenacetone erkannt wurde.

In Eisessig gelöst und mit Phenylhydrazin versetzt liefert das Öl das Benzylidenacetone-phenylhydrazon, $C_{16}H_{16}N_2$, vom Schnip. 156° (Emil Fischer gibt 157° an¹), Knorr²) findet 156°).

0.1380 g Sbst.: 14.75 ccm N (18.5°, 735 mm).

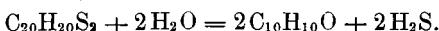
$C_{15}H_{16}N_2$. Ber. N 11.86. Gef. N 11.91.

¹⁾ Diese Berichte 17, 576 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 20, 1099 [1887].

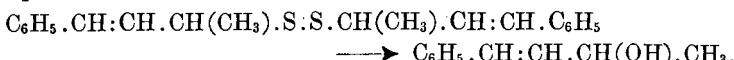
Das Duplobenzylidenthioaceton wird also durch Kochen mit Eisessig in zwei Phasen gespalten. In der ersten Phase entsteht Duplobenzylidenthiooxyaceton:



In der zweiten Phase aber entsteht Benzylidenacetone:



Diese letztere Spaltung ist ein zwingender Beweis gegen die oben erwähnte Disulfidformel. Bei der Spaltung eines solchen Disulfids hätte niemals Benzylidenacetone, sondern stets nur der diesem Keton entsprechende sekundäre Alkohol entstehen dürfen:

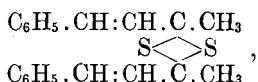


Demnach entspricht also das Duplobenzylidenthioaceton nicht der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{S}_2$, sondern der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2$ und es fragt sich nun, welcher Konstitutionsformel dieser Stoff entsprechen möge.

Da, wie in der vorstehenden Arbeit gezeigt worden ist, Schwefelammonium auf Ketone erst schwefelnd und dann reduzierend einwirkt, so konnte man zu der Annahme kommen, daß im besonderen Falle des Benzylidenacetons die Wirkung des Schwefelammoniums bei der ersten Phase stehen geblieben sei:



Für diese Annahme spricht eine von Harries¹⁾ vertretene Regel, welche durch zahlreiche Beobachtungen gestützt ist und nach welcher bei der Reduktion α, β -ungesättigter Ketone eher die Doppelbindung als die Carbonylgruppe angegriffen wird. Es würde einer Erweiterung dieser Regel entsprechen, daß Schwefelammonium nicht imstande ist, das Thioketon zum Disulfid zu reduzieren, da es ja nicht einmal die Doppelbindung angreift. Der neue Körper würde also ein Benzylidenthioaceton darstellen und wäre, weil er, wie oben erwähnt, bimolekular ist, als Duplobenzylidenthioaceton:

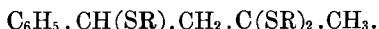


anzusprechen. Zu einer anderen, allerdings etwas weniger wahrscheinlichen Formulierung gelangt man, wenn man Beobachtungen zu Rate zieht, welche Posner bei der Einwirkung von Mercaptanen auf α, β -ungesättigte Ketone in Gegenwart von Salzsäure gemacht hat. Posner fand²⁾, daß Benzylmercaptan und Amylmercaptan auf Benzylidenacetone

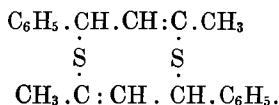
¹⁾ Ann. d. Chem. 330, 212 [1904].

²⁾ Diese Berichte 35, 804 [1902].

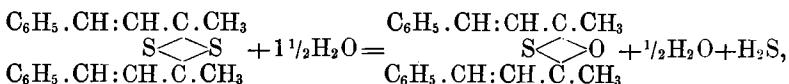
derart einwirken, daß drei Mercaptanreste in das Molekül des Ketons eintreten:



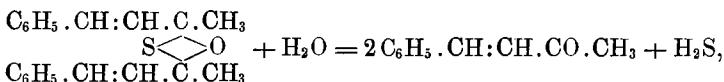
Es findet also in diesen Fällen Mercaptolbildung und Addition des Mercaptans an der doppelten Bindung statt. Bei der Einwirkung von Phenylmercaptan auf Benzylidenaceton konnte Posner nachweisen, daß neben einem Produkt, welches analog dem oben erwähnten drei Mercaptanreste enthält, auch ein weiteres Produkt entsteht, das nur einen Mercaptanrest enthält. Dies letztere Produkt ist so zustande gekommen, daß Phenylmercaptan nur an die doppelte Bindung angelagert worden ist: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Man könnte nun annehmen, daß Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung analog auf Benzylidenaceton einwirkt und sich nur an die Doppelbindung anlagert: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{SH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Dann müßte man allerdings die weitere Annahme machen, daß 2 Moleküle dieses primären Produkts in einer tautomeren Form Wasser abspalten könnten. So käme man zu der folgenden Formulierung des Duplobenzylidenthioacetons,



Wir sind zurzeit noch nicht imstande, eine endgültige Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln zu treffen, halten aber einstweilen die erste Formel des Duplobenzylidenthioacetons für die wahrscheinlichere, und zwar, weil sie die oben beschriebene Umwandlung des Duplobenzylidenthioacetons in Duplobenzylidenthooxyaceton:



und die weitere Umwandlung dieses Körpers in Benzylidenaceton:



am einfachsten erklärt.

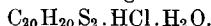
Additionsreaktionen.

Das Duplobenzylidenthioaceton zeigt außerordentlich merkwürdige Additionsreaktionen, auf welche wir zuerst aufmerksam wurden, als wir versuchten, unser vermeintliches Disulfid zu reduzieren und infolgedessen auf das Thioketon Zink und Salzsäure einwirken ließen.

Die Produkte, welche bei dieser Reaktion entstanden, waren keine Reduktionsprodukte, was schon allein daraus hervorgeht, daß man dieselben Produkte auch bei Abwesenheit von Zink erhält.

Läßt man in eine warme alkoholische Lösung des Duplobenzylidenthioacetons verdünnte Salzsäure (10 %) eintropfen, so scheidet sich sofort ein Gemenge zweier Körper aus. Man trennt diese Körper am besten durch Extraktion mit Äther im Soxhletschen Apparat. In Äther löslich ist eine Verbindung vom Schmp. 186.5°, welche mit dem oben erwähnten Duplobenzylidenthiooxyaceton identisch ist; unlöslich in Äther ist ein Stoff, welcher bei 229° schmilzt und merkwürdigerweise chlorhaltig ist. Die Analysen ergaben, daß unser Stoff durch Addition von je einem Molekül Salzsäure und Wasser entstanden ist und wir bezeichnen denselben daher als Duplobenzylidenthioaceton-hydrathydrochlorid.

0.1814 g Sbst.: 0.4179 g CO₂, 0.1157 g H₂O. — 0.1784 g Sbst.: 0.4152 g CO₂, 0.1024 g H₂O. — 0.2064 g Sbst.: 0.2549 g BaSO₄, 0.0778 g Ag Cl. — 0.2189 g Sbst.: 0.2710 g BaO₄. — 0.1878 g Sbst.: 0.4322 g CO₂, 0.1180 g H₂O. — 0.2134 g Sbst.: 0.2657 g BaSO₄, 0.0805 g Ag Cl.



Ber. C	63.37,	H	6.12,	S	16.93,
Gef. »	62.83, 63.46, 62.77,	»	7.14, 6.37, 6.66,	»	16.96, 17.00, 17.10.
		Ber. Cl	9.36,	O	4.22.
		Gef. »	9.32, 9.33.		

Die ersten vier Bestimmungen sind ausgeführt mit einem Material, das durch Extraktion mit salzsäurehaltigem, starkem Alkohol gereinigt war. Das Material für die letzten beiden Bestimmungen ist durch die oben erwähnte Ätherextraktion gereinigt. Das Hydratchlorid ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich und kann scheinbar nur aus 50-prozentigem Alkohol umkristallisiert werden. Hierbei zersetzt sich indessen die Substanz, zwar sehr langsam aber merkbar, wie aus den folgenden Bestimmungen hervorgeht:

C ₂₀ H ₂₀ S ₂ · HCl · H ₂ O.	Ber. C	63.37,	H	6.12,	S	16.93,	Cl	9.36.
einmal krystallisiert	gef. »	65.02,	»	7.92,	»	17.25,	»	8.01.
zweimal	»	»	»	64.52,	»	7.85,	»	17.41,
dreimal	»	»	»	65.01,	»	7.70,	»	— , » — .
viermal	»	»	»	66.33,	»	7.55,	»	13.54, » 3.84.

Wendet man statt verdünnter, wässriger Salzsäure trockne, gasförmige Salzsäure an, die man in die absolut-ätherische Lösung des Duplobenzylidenthioacetons einleitet, so scheint nur ein Molekül Salzsäure addiert zu werden.

0.1271 g Sbst.: 0.3105 g CO₂, 0.0823 g H₂O. — 0.1476 g Sbst.: 0.1858 g BaSO₄, 0.0548 g Ag Cl.

C ₂₀ H ₂₀ S ₂ · HCl.	Ber. C	66.53,	H	5.87,	S	17.77,	Cl	9.83.
Gef. »	66.63,	»	7.24,	»	17.28,	»	9.18.	

Dies wasserfreie Duplobenzylidenthioaceton-hydrochlorid schmilzt bei 208° und mußte als Rohprodukt analysiert werden, weil

es bei jedem Reinigungsversuch, z. B. schon beim Schütteln mit Benzol, Wasser aufnimmt und in das oben erwähnte Hydrathydrochlorid übergeht.

Versuche, an das Duplobenzylidenthioaceton gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Salzsäure (statt Wasser und Salzsäure) zu addieren, hatten nicht den gewünschten Erfolg, denn es entstanden nur die oben bereits erwähnten Chlorhydrate, auch dann, wenn in wasserfreien Lösungen gearbeitet wurde. Dagegen gelingt es leicht, statt der Salzsäure andere anorganische Säuren einzuführen.

So erhält man bei der Verwendung von 10-prozentiger Bromwasserstoffsäure neben dem bereits erwähnten Duplobenzylidenthiooxyaceton vom Schmp. 186.5° das Duplobenzylidenthioaceton-hydrathydrobromid, welches nach der Ätherextraktion bei 230° schmilzt.

0.1666 g Sbst.: 0.1856 g BaSO₄, 0.0732 g AgBr.

C₂₀H₂₀S₂.HBr.H₂O. Ber. S 15.15, Cl 18.89.

Gef. » 15.30, » 18.70.

So erhält man ferner bei der Verwendung von verdünnter Schwefelsäure wieder neben dem Körper vom Schmp. 186.5° das Duplobenzylidenthioaceton-hydratsulfat vom Schmp. 177° nach der Ätherextraktion.

I. 0.1100 g Sbst.: 0.2211 g CO₂, 0.0567 g H₂O. — II. 0.1642 g Sbst.: 0.3240 g CO₂, 0.0850 g H₂O. — II. 0.1745 g Sbst.: 0.3468 g CO₂, 0.0867 g H₂O. — I. 0.1219 g Sbst.: 0.1865 g BaSO₄. — II. 0.1667 g Sbst.: 0.2549 g BaSO₄.

C₂₀H₂₀S₂.H₂SO₄.H₂O.

Ber. C 54.50, H 5.49, S 21.84, O 18.17.

Gef. » 54.82, 53.82, 54.20, » 5.77, 5.79, 5.56, » 21.01, 21.00.

Auch verdünnte Salpetersäure wirkt auf das Duplobenzylidenthioaceton ein. Auch in diesem Falle entsteht das mehrfach erwähnte Duplobenzylidenthiooxyaceton vom Schmp. 186.5° und ein zweiter in Äther unlöslicher Körper, der bei 197° schmilzt. Dieser letztere Körper ist indessen nicht analog den vorher erwähnten zusammengesetzt und entspricht also nicht der Formel eines Duplobenzylidenthioacetonnitrhydrats, sondern vielmehr der Formel eines Duplobenzylidenthioaceton-nitrits, C₂₀H₂₀S₂.N₂O₃.

0.1363 g Sbst.: 0.2986 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — I. 0.2090 g Sbst.: 0.2441 g BaSO₄. — II. 0.1518 g Sbst.: 0.1766 g BaSO₄. — III. 0.1630 g Sbst.: 0.1882 g BaSO₄. — I. 0.2767 g Sbst.: 16.8 ccm (N 18.5°, 745 mm). — II. 0.2478 g Sbst.: 16 ccm N (18°, 750 mm). — III. 0.2671 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 755 mm).

C₂₀H₂₀S₂.N₂O₃.

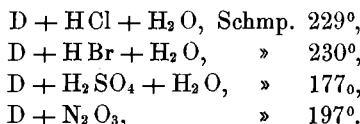
Ber. C 59.95, H 5.04, S 16.20, N 7.00, O 11.99.

Gef. » 59.75, » 5.27, » 16.04, 15.97, 15.85, » 6.97, 7.36, 6.76.

Nach diesen Analysen muß man wohl annehmen, daß die Salpetersäure einen Teil des Thioketons oxydiert hat und dabei selber zu N_2O_3 reduziert worden ist. Wenn dies der Fall war, so mußte das oben erwähnte Nitrit salpetrige Säure enthalten.

Daß in der Tat eine Addition von salpetriger Säure vorliegt, läßt sich auf folgende Weise zeigen. Man kocht das Duplobenzylidenthioacettone einiger Minuten lang mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak. Engt man die ammoniakalische Lösung nach dem Abfiltrieren stark ein, so erhält man beim Versetzen mit Jodkalium und Stärkelösung eine sehr intensive Blaufärbung, wodurch die Anwesenheit von salpetriger Säure erwiesen ist.

So addiert also Duplobenzylidenthioaceton = D verschiedene anorganische Säuren. Essigsäure wird, wie wir oben gesehen haben, nicht addiert, sondern wirkt lediglich spaltend. Die beobachteten Additionsprodukte sind:



Alle Additionsprodukte schmelzen unter starker Zersetzung, alle sind unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln und beständig gegen kaltes Wasser. Nur bei längerem Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol spalten diese Additionsprodukte einen Teil ihrer Säure, gleichzeitig aber auch einen Teil ihres Schwefels wieder ab.

Es ist wohl ohne weiteres ersichtlich, daß sich diese Additionsprodukte wesentlich von den Additionsprodukten anorganischer Säuren und α, β -ungesättigter Ketone unterscheiden. Diese letzteren sind von Claisen und Ponder¹⁾ entdeckt, von Baeyer und Villiger²⁾ und auch von Vorländer und Mumme³⁾ studiert worden.

Während die Additionsprodukte des Duplobenzylidenthioacetons aus verdünnten alkoholischen Lösungen durch verdünnte Säuren ausgefällt werden, kommen die Additionsprodukte der α, β -ungesättigten Ketone nur zustande, wenn diese Ketone trocken mit rauchender oder gasförmiger Salzsäure behandelt werden.

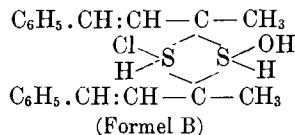
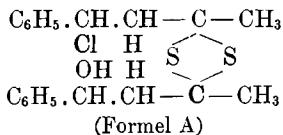
Die Additionsprodukte des Duplobenzylidenthioacetons sind farblos, die der ungesättigten Ketone gefärbt; die ersten sind beständig gegen kaltes Wasser, die letzteren außerordentlich unbeständig; die ersten sind meist wasserhaltig, die letzteren meist wasserfrei.

¹⁾ Ann. d. Chem. **223**, 142 [1884].

²⁾ Diese Berichte **34**, 2679, 2694 [1901].

³⁾ Diese Berichte **36**, 1470, 3528 [1903]; **37**, 3364 [1904].

Immerhin wird sich bei den Additionsprodukten des Duplobenzylenthioacetons dieselbe Frage erheben, welche bei den Additionsprodukten der α , β -ungesättigten Ketone erhoben worden ist, nämlich die Frage, ob die Addition an doppelten Bindungen (Formel A) oder ob die Addition an den Schwefelatomen (Formel B) stattgefunden hat.



Verdünnte Säuren und Wasser werden zwar im allgemeinen nicht an doppelte Bindungen addiert (Formel A). Es scheinen indessen doch gelegentlich solche Fälle vorzukommen. So beobachteten Kostanecki und Stoppiani¹⁾, daß gewisse Chalkone beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Flavanone übergehen, und nehmen an, daß dabei in erster Phase Additionsprodukte von Wasser an die Chalkone gebildet würden.

Die Formel B würde ihre Analogien in den in neuerer Zeit öfter diskutierten Oxonium- und Thioniumverbindungen finden; daß solche bei der Einwirkung verdünnter Säuren entstünden, ist bisher indessen nicht bekannt geworden.

Gegen die Formel B kann man übrigens auch den Umstand ins Feld führen, daß keine der Verbindungen, welche die Gruppierung $>\text{C}=\text{S}=\text{C}<$ enthalten, jemals Neigung gezeigt hat, irgend welche Säuren zu addieren. Hierher gehört das das Duplosulfaceton von Wislicenus²⁾, hierher gehört ferner das Tetraäthenylhexasulfid von Baumann und Bongartz³⁾ und von Fromm und Mangler⁴⁾, hierher gehören endlich die Thioderivate der Acetylacetone von Fromm und Ziersch⁵⁾.

Man konnte hoffen, durch Spaltungsreaktionen Aufschluß über die Art der Säureadditionsprodukte zu bekommen. In der Tat werden alle diese Additionsprodukte durch kochende, verdünnte Alkalien oder Alkalicarbonate glatt gespalten. Kocht man irgend eines der unlöslichen Additionsprodukte wenige Minuten mit verdünntem Alkali, so geht die Substanz zwar nicht in Lösung, wird aber dennoch verändert. Das Säureadditionsprodukt, welches vorher unlöslich in Alkohol war,

¹⁾ Diese Berichte **37**, 787 [1904].

²⁾ Ztschr. f. prakt. Chem. **1869**, 224.

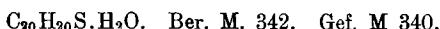
³⁾ Diese Berichte **19**, 2882 [1886].

⁴⁾ Diese Berichte **34**, 204 [1901].

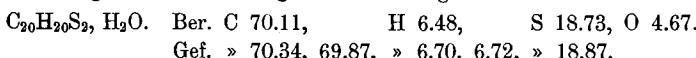
⁵⁾ Diese Berichte **39**, 3599 [1906].

ist nunmehr alkohollöslich geworden. Alle Säureadditionsprodukte geben übrigens dasselbe Spaltungsprodukt, welches aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 152° krystallisiert und der Formel $C_{20}H_{20}S_2 \cdot H_2O$ eines Duplobenzylidenthioaceton-hydrats entspricht.

0.1553 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin eine Schmelzpunktserniedrigung von 0.32° hervor.

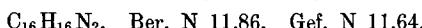
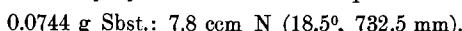


0.1235 g Sbst.: 0.3185 g CO_2 , 0.0747 g H_2O . — 0.0988 g Sbst.: 0.2531 g CO_2 , 0.0598 g H_2O . — 0.1363 g Sbst.: 0.1873 g $BaSO_4$.



Die Ausbeuten an diesem Hydrat sind keineswegs gute, da daselbe durch kochendes Alkali weiter zerlegt wird; köcht man längere Zeit mit Alkali, so wird sehr viel Schwefelwasserstoff abgespalten, und man kann im Reaktionsprodukt Benzaldehyd und Aceton nachweisen. Im übrigen enthält auch das Duplobenzylidenthioacetonhydrat noch den unveränderten Rest des Benzylidenacetons, denn es wird durch dauerndes Kochen mit alkoholischer Essigsäure in Schwefelwasserstoff und Benzylidenaceton gespalten.

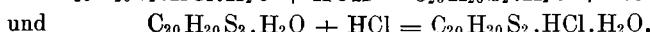
Das Benzylidenaceton wurde auch in diesem Falle in Gestalt seines Phenylhydrazons vom Schmp. 156° isoliert.



Ein Versuch, das Duplobenzylidenthioacetonhydrat nach Schotten-Baumann zu benzoxylieren, verlief resultatlos, indem dabei das Ausgangsmaterial unverändert wieder gewonnen wurde.

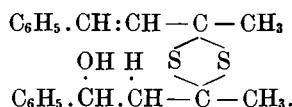
Dagegen gelingt es außerordentlich leicht, das Duplobenzyliden-thioacetonhydrat in die oben beschriebenen Säureadditionsprodukte zurückzuverwandeln; es genügt, den Körper in Alkohol zu lösen und eine verdünnte Säure, z. B. Salzsäure, zuzusetzen, um augenblicklich einen Niederschlag des oben erwähnten Chlorhydrathydrates zu erhalten.

Demnach verlaufen also die Reaktionen nach den folgenden Gleichungen:

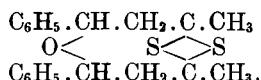


Man wird kaum Schwierigkeiten haben, diese Reaktionen mit der oben erwähnten Thioniumformel B in Einklang zu bringen, sie würden aber auch nicht gegen die andere Formel A sprechen. Es ist nichts Auffälliges, daß aus einem Halogensubstitutionsprodukt durch

Alkali Halogenwasserstoff unter Erzeugung einer doppelten Bindung abgespalten wird:



Daß die Hydroxylgruppe dieses Körpers nicht benzoiliert werden kann, könnte man vielleicht dadurch erklären, daß sie durch innere Addition verschwunden ist:

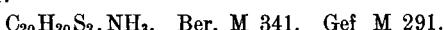


Immerhin bleibt es auffällig, daß diese ätherartige Sauerstoffbindung so leicht durch kalte verdünnte Säuren gesprengt werden sollte.

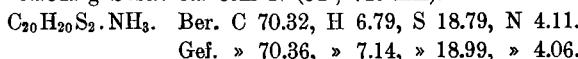
Dennoch wird kaum etwas anderes übrig bleiben als eine derartige Annahme, wenn man den Verlauf der Spaltung der Säureadditionsprodukte durch Ammoniak mit berücksichtigt.

Auch durch kochendes Ammoniak werden sämtliche Säureadditionsprodukte gespalten, auch in diesem Falle liefern sie alle dasselbe Reaktionsprodukt, welches aus Alkohol in schönen Nadeln oder Spießen vom Schmp. 142° krystallisiert. Dieses neue Spaltungsprodukt ist merkwürdigerweise stickstoffhaltig und entspricht der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2\cdot\text{NH}_3$ eines Ammoniakadditionsproduktes des Duplobenzylidenthioacetons.

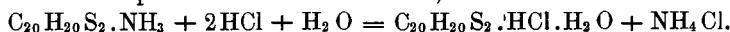
0.1619 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin eine Schmelzpunkterniedrigung von 0.39° hervor.



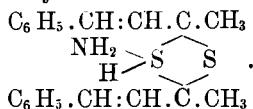
0.1143 g Sbst.: 0.2948 g CO_2 , 0.0730 g H_2O . — 0.1055 g Sbst.: 0.1463 g BaSO_4 . — 0.2842 g Sbst.: 9.2 ccm N (34°, 745 mm).



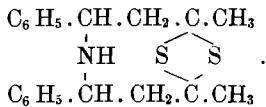
Auch dieses Ammoniakadditionsprodukt läßt sich nicht benzoilieren, auch dieses Ammoniakadditionsprodukt wird durch verdünnte Säuren sofort und glatt auch in der Kälte in die oben erwähnten Säureadditionsprodukte zurückverwandelt, z. B.



Diese außerordentlich auffallenden Reaktionen dürften mit der Formel B kaum mehr in Einklang zu bringen sein, man müßte denn gewillt sein, dem Ammoniakadditionsprodukt die folgende Formel zu erteilen, für welche es bis jetzt durchaus an Analogien fehlt:



Legt man dagegen die Formel A den Betrachtungen zugrunde, so kommt man ziemlich ungezwungen zu der folgenden Formulierung des Ammoniakadditionsproduktes:



Bei dieser Formel bleibt es immer noch auffällig, daß der Körper so leicht durch Säuren seines Stickstoffs beraubt und in die Säureadditionsprodukte zurückverwandelt wird.

Um die Formeln des Hydrats und des Ammoniakadditionsproduktes zu stützen, haben wir versucht, das erstere in das letztere überzuführen. Beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine kochende, alkoholische Lösung des Hydrats erhält man in der Tat ein Ammoniakadditionsprodukt:



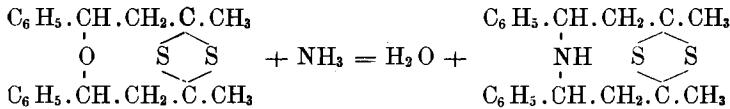
Das so erzeugte Produkt krystallisiert aus Alkohol und schmilzt bei 148°, also 6° höher als das oben erwähnte Additionsprodukt.

0.1470 g Sbst.: 0.3784 g CO₂, 0.0968 g H₂O. — 0.1058 g Sbst.: 0.1430 g BaSO₄. — 0.1800 g Sbst.: 7.6 ccm N (20.5°, 744 mm).!

C₂₀H₂₀S₂·NH₃. Ber. C 70.32, H 6.79, S 18.70, N 4.11.

Gef. » 70.20, » 7.37, » 18.56, » 4.72.

Ob hier ein Fall von Isomerie oder Stereoisomerie vorliegt, hat noch nicht festgestellt werden können. Möglicherweise sind aber beide Verbindungen trotz der Schmelzpunktsdifferenz identisch. Jedenfalls ergibt eine Mischung beider keine Depression des Schmelzpunkts. In diesem Falle wäre die Überführung des sauerstoffhaltigen in den stickstoffhaltigen Körper nicht ohne Analogien und durch die folgende Gleichung zu erklären:



Die Untersuchungen werden fortgesetzt.