

stützte sich auf andere vorausgegangene, und war eine Anwendung des betreffenden Princip's zur Feststellung der Structur einiger Verbindungen.

Baltimore, Ver. Staat., den 10. April 1878.

233. C. Engler: Ueber schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzophenons.

(Eingegangen am 27. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

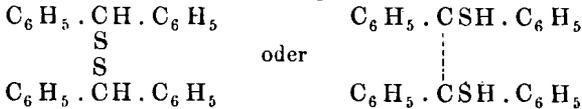
Ueber die Umwandlung des Benzophenons in schwefelhaltige Derivate liegen bis jetzt nur wenig Versuche vor, obgleich zu erwarten ist, dass bei der relativen Indifferenz der an den CO-Kern angelagerten Phenylcomplexe Verbindungen einfacher Constitution sich bilden, die einen Rückschluss auf die complicirter zusammengesetzten, in ihrer Structur zum Theil noch nicht hinreichend bekannten Thialdehyde gestalten. Arno Behr¹⁾ war der erste, der durch Einwirkung von Schwefelkalium auf Benzophenonchlorid ein Thio-Benzophenon darstellte, im Uebrigen liegen meines Wissens nur der Versuch von H. Klingner²⁾ vor, durch welchen constatirt wurde, dass Schwefelwasserstoff auf Benzophenon gar nicht oder nur wenig einwirkt.

1) Einwirkung von Schwefelammonium auf Benzophenon. Vermischt man eine alkoholische Lösung von Benzophenon mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Schwefelammonium, leitet in das Gemisch Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und lässt in verschlossener Flasche am lauwarmen Ort stehen, so bemerkt man schon nach einigen Tagen die Ausscheidung feiner Nadeln, die sich mit der Zeit noch zusehends vermehren. Zur Beendigung der Reaction wird die Flüssigkeit von 8 zu 8 Tagen mit Schwefelwasserstoff von Neuem gesättigt, worauf nach ca. 6 Wochen die Reaction an ihrem Ende angelangt zu sein scheint. Zur Abscheidung von Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff und Alkohol wird die ganze Flüssigkeit mit dem doppelten Volum Wasser vermischt, die sich abscheidende, weisse, krystallinische Masse abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, abgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die gebildete Verbindung scheidet sich beim Erkalten in fast schneeweissen, feinen Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt 151° zeigen. Bei der Elementaranalyse wurde gefunden: 78.20; 78.30; 78.06 pCt. C, 5.41; 5.48; 5.89 pCt. H, der S, nach Carius bestimmt, ergab 16.52 und 15.98 pCt.

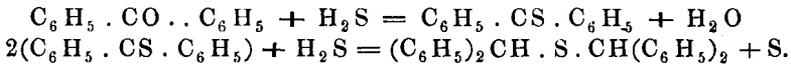
¹⁾ Diese Berichte V, 970.

²⁾ Ibid. IX, 1896.

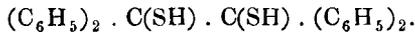
Ohne Zweifel liegt hier die gleiche Substanz vor, die schon Arno Behr durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von KSH auf Benzophenonchlorid erhalten hat; ausser im Schmelzpunkt, den Behr zu 152—153° angiebt, stimmen die beiden Substanzen in allen Eigenschaften miteinander überein. Auf Grund des reactiven Verhaltens jedoch ist anzunehmen, dass dieser Körper nicht wie Arno Behr muthmasst, das Sulfid des Benzophenons $C_6H_5 \cdot CS \cdot C_6H_5$ ist, vielmehr als ein pinakonartiger Körper



betrachtet werden muss, welcher 78.39 C, 5.53 H und 16.08 S enthält. Die Verbindung $C_6H_5 \cdot CS \cdot C_6H_5$ verlangt 78.79 C, 5.05 H und 16.16 S, während Arno Behr 77.90 C, 5.61 H und 17.09 S fand. Obgleich diese Zahlen im Allgemeinen mehr für die von mir vorgeschlagene Formel sprechen, bieten sie bei der so nahe kommenden Zusammensetzung der beiden Körper doch nicht genügend Sicherheit einen Ausschlag für die eine oder die andere Zusammensetzung zu geben, wesshalb ich zur Begründung meiner Auffassung auf die weiter unten zu beschreibenden anderen Bildungsweisen sowie das reactive Verhalten dieser Verbindung aufmerksam mache. Die Entstehung derselben aus Benzophenon mit Schwefelammonium resp. Schwefelwasserstoff erklärt sich durch die beiden Reactionen:

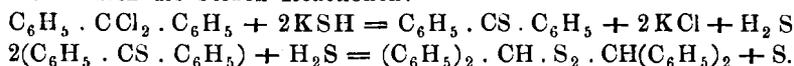


Immerhin ist auch möglich, dass zuerst die Reduction des Benzophenons zu Pinakon durch H_2S und nun erst der Eintritt des Schwefels erfolgt. — Dafür, dass die Verbindung nicht das Mercaptan $(C_6H_5)_2CH \cdot SH$ ist, spricht der Umstand, dass sie weder eine Metallverbindung liefert, noch auch bei Oxydation eine Sulfosäure giebt. Wenig wahrscheinlich ist mir aus demselben Grund, auch wegen einer weiter unten beschriebenen Reaction, die Formel



2) Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Benzophenonchlorid. Zum Vergleich der von mir erhaltenen Schwefelverbindung mit der von Arno Behr dargestellten, wurde Benzophenonchlorid tropfenweise in eine gesättigte alkoholische Lösung von KSH eingetragen, die breiige Masse nach 24 Stunden filtrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol aus Aether umkrystallisirt. Sie wurde dabei in grossen, spiessigen Krystallen erhalten, die ebenso wie die aus Benzophenon mit NH_4SH dargestellten, den Schmelzpunkt 151° zeigten. Die beiden Körper müssen als identisch betrachtet werden und erklärt sich die Bildung

der pinakonartigen Verbindung bei der von Behr angegebenen Methode durch die beiden Reactionen:



Die vereinigten alkoholischen Mutterlaugen, die bei der Reinigung des Productes der Einwirkung von KSH auf Benzophenonchlorid erhalten wurden, gaben beim Verdunsten eine braune, schmierige Masse, die jedoch nach 14tägigem Stehen fest geworden war. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether gelang es, aus dieser Masse eine ziemliche Menge kleiner, weisser Krystallnadelchen abzuscheiden, die den Schmelzpunkt 146.5° zeigten. Da ich vermuthete, es läge hier die weiter oben beschriebene Schwefelverbindung nur in noch etwas unreinem Zustand vor, wurde wiederholt umkrystallisirt, ohne dass jedoch eine Aenderung des Schmelzpunktes eingetreten wäre. Die Analyse der Verbindung ergab $\text{C} = 78.85$ und 78.06 ; $\text{H} = 5.22$ und 5.89 ; $\text{S} = 16.49$ und 15.95 . Diesen Resultaten nach ist es möglich, dass die Verbindung als das eigentliche Thiobenzophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zu betrachten ist, welches 78.79 C; 5.05 H; 16.16 S verlangt.

In reactivrer Beziehung unterscheidet sich der bei 146.5° schmelzende Körper von demjenigen mit dem Schmelzpunkt 151° insbesondere durch sein Verhalten in alkoholischer Lösung gegen molekulares Kupfer. Während letzterer, wie noch genauer gezeigt werden soll, dabei leicht Teträphenyläther liefert, wirkt unter gleichen Umständen Kupfer auf den ersteren gar nicht ein.

Um einen weiteren Beleg dafür beizubringen, dass der bei 146.5° schmelzende Körper in der That das eigentliche Thiobenzophenon ist, wurde Benzophenonchlorid auf eine alkoholische Lösung von K_2S , erhalten durch Glühen von schwefelsauren Kali mit Kohle und Auslaugen mit absolutem Alkohol, zur Einwirkung gebracht. Hier war also die Möglichkeit der Bildung des Pinakons sowohl, als auch eines Sulhydrates ausgeschlossen, die Reaction konnte nicht gut anders als nach der Gleichung

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{K}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{KCl}$$

verlaufen. In der That zeigte sich starke Einwirkung; die Flüssigkeit, zuletzt auf dem Wasserbade erwärmt, schied reichlich Chlorkalium ab und ergab beim Eingiessen in viel Wasser eine bräunlichgelbe Masse, aus der durch mehrmaliges Umkrystallisiren zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol wieder ganz das gleiche bei 146.5° schmelzende Schwefelketon erhalten wurde. Die Analyse ergab: $\text{C} = 77.92$ und 78.60 ; $\text{H} = 5.28$ und 5.04 ; $\text{S} = 16.39$ und 16.48 .

Demnach dürfte es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass der von Arno Behr beschriebene, von mir aus Benzophenon mit NH_4SH erhaltene Körper nicht das eigentliche Benzophenonsulfid, vielmehr

der oben erwähnte pinakonartige Körper ist. Allerdings entsteht bei Einwirkung von KSH aus Benzophenonchlorid auch das Sulfid, jedoch vom Schmelzpunkt 146.5° und in nur zurücktretenden Mengen.

Auch bei der Einwirkung von Schwefelkalium auf das Chlorid des Benzhydrols $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$, habe ich das bei 151° schmelzende pinakonartige Sulfid erhalten.

Lässt man auf das Thiobenzophenon in alkoholischer Lösung lange Zeit H_2S wirken, oder besser, tropft man Salzsäure zu einer Lösung von KSH und dem Thiobenzophenon, so scheint der letztere Körper in den pinakonartigen überzugehen ähnlich wie gewöhnliches Benzophenon in Benzpinakon, wenigstens habe ich bemerkt, dass der Schmelzpunkt von 146.5 auf 150° in die Höhe ging, auch lässt sich nach dieser Umwandlung beim Kochen der alkoholischen Lösung mit metallischem Kupfer leicht das Tetraphenyläthan erhalten, gerade so wie aus dem auf anderem Weg dargestellten Pinakonsulfid. Uebrigens zeigt sich das Kupfer gegenüber dem Thiobenzophenon vollkommen wirkungslos nur dann, wenn ganz absoluter Alkohol als Lösungsmittel verwendet wird, nimmt man wässrigen Alkohol, so entsteht auch aus dem Thiobenzophenon etwas Tetraphenyläthan, wenn auch nur ganz langsam. Es darf wohl angenommen werden, dass Wasser und molekulares Kupfer in diesem Falle als Wasserstoffquelle wirken, wodurch der Körper $C_6H_5 \cdot CS \cdot C_6H_5$ in den pinakonartigen umgewandelt wird.

Beide Schwefelverbindungen des Benzophenons liefern bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure nur Benzophenon. Die Substanzen wurden bei dem Versuch in Eisessig gelöst und vorsichtig mit in Eisessig gelöster Chromsäure versetzt, zuletzt damit gekocht, wieder mit Wasser ausgefällt und aus Aether umkrystallisirt. Bei den verschiedenen Versuchen fand sich entweder nur Benzophenon oder Benzophenon und unzersetztes Sulfid; von einem Zwischenprodukt konnte nichts wahrgenommen werden.

Da ich bei der Einwirkung weder des KSH auf Benzophenonchlorid, noch auch des NH_4SH auf Benzophenon die Bildung des eigentlichen Sulphydrates constatiren konnte, wurde zur Darstellung des letzteren Fünffachschwefelphosphor auf Benzhydrol zur Wirkung gebracht. Das Benzhydrol wurde in einem Kölbchen gerade zum Schmelzen erhitzt und der feingepulverte P_2S_5 vorsichtig eingetragen. Es trat bald energische Reaction ein. Die wiedererkaltete Masse wurde mit Wasser vermischt, mit Aether aufgenommen und schied sich nun als eine von Oel durchdrungene krystallinische Masse ab, aus der mittelst kalten Aethers die darin schwer lösliche, krystallinische Substanz leicht von dem leicht löslichen Oel zu trennen war. Erstere erwies sich nach einigemaligem Umkrystallisiren als das bei 151° schmelzende Schwefelderivat. Das Oel, welches nach Verdunsten des

Aethers zurückbleibt, besitzt einen höchst penetranten Geruch, ist leicht in Aether, in Alkohol schwer löslich und lässt sich wegen Zersetzung nicht destilliren. Da es nicht möglich war, das Oel von dem darin gelösten festen Sulfide vollständig zu trennen, wurde die Darstellung einer Quecksilberverbindung versucht. Mit Quecksilberoxyd zusammen gebracht, tritt sofort Reaction ein, ebenso geben sowohl die alkoholischen als auch die ätherischen Lösungen mit Quecksilberchlorid weisse Niederschläge. Der aus ätherischer Lösung mit ätherischer Quecksilberchloridlösung erhaltene gut gewaschene Niederschlag ergab bei der Analyse 33.78 pCt. Hg. Die Verbindung $[(C_6H_5)_2CH \cdot S]_2Hg$ verlangt 33.44 pCt. Hg.

In Berücksichtigung der oben mitgetheilten Resultate würde es sich vielleicht lohnen, zu untersuchen, ob nicht in einem der drei bis jetzt dargestellten Thiobenzaldehyde ein dem pinakonartigem Sulfid analoger Körper, vielleicht ein Phenylmethyldisulfid $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2S_2$ vorliegt. Dem Verhalten der von Klinger¹⁾ näher untersuchten α und β Thiobenzaldehyde nach, aus welchen sich mit Kupfer leicht Stilben bilden lässt, sind dieselben als wirkliche Thialdehyde zu betrachten. Dagegen wäre noch zu untersuchen, ob nicht der von Fleischer²⁾ dargestellte γ -Thiobenzaldehyd, als ein pinakonartiger Körper aufzufassen ist.

234. C. Engler: Neue Darstellungsweisen und einige Eigenschaften des Tetraphenyläthans.

(Eingegangen am 27. April; verlesen in der Sitzung von A. Pinner.)

Das Tetraphenyläthan ist bis jetzt nach vier Methoden erhalten worden: von Staedel³⁾ durch Reduction des Benzophenons mit Zinkstaub, von Gräbe⁴⁾ aus dem Benzpinakon mit Jodwasserstoff und Phosphor, von Zagoumeny⁵⁾ bei Einwirkung von Salzsäure und Zink auf in Eisessig gelöstes Benzhydrol und neuerdings von Thörner und Zincke⁶⁾ aus Benzpinakolin mit Phosphor und Jodwasserstoff. Ich kann diesen Bildungsreihen zwei neue hinzufügen, von welchen sich insbesondere die erstere zur Darstellung grösserer Mengen empfiehlt.

1) Tetraphenyläthan aus dem pinakonartigen Sulfid des Benzophenons. Löst man das bei 151° schmelzende Schwefelderivat des Benzophenons, welches nach der in vorhergehender Mittheilung

1) Diese Berichte IX, 1895 und X, 1877.

2) Ann. Chem. Pharm. 140, X, 234.

3) Diese Berichte VI, 1401.

4) Ibid. VIII, 1055.

5) Ibid. IX, 277 und Annal. d. Chem. u. Pharm. 184, 174.

6) Diese Berichte XI, 67.