

60. C. Böttiger: Zur Bildung von Kohlenoxysulfid.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zu einem von Hrn. Gabriel verfassten Referat über eine Arbeit von Gautier (diese Berichte XXII, Ref. 3) betreffend die Bildung von Kohlenoxysulfid durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Thone möchte ich bemerken, dass ich das Auftreten von Kohlenoxysulfid bei dem Erhitzen eines Gemisches von Ultramarin mit Kohle wahrgenommen und in meiner Arbeit über das Ultramarin (Ann. Chem. Pharm. 182, 317) erwähnt habe. Das von mir beobachtete Kohlenoxysulfid verdankt wohl vorgebildetem Schwefelkohlenstoff, den ich nicht nachzuweisen vermochte, obwohl ich auf ihn fahndete, seine Entstehung.

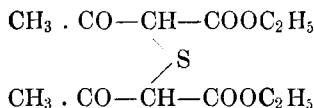
Worms, den 3. Februar 1889.

61. A. Delisle: Ueber Ketosulfide und Ketosulfidsäuren.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich in einer vorläufigen Mittheilung eines Körpers Erwähnung gethan, der durch Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf Acetessigester entsteht. Ich erwartete die Bildung des Diaceththiodiglycolsäureäthers:



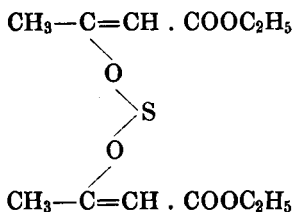
Während die ersten Analysenresultate auf die empirische Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}$ hindeuteten, ergab sich aus vielfach wiederholten Verbrennungen und Schwefelbestimmungen für den Körper in der That die elementare Zusammensetzung der genannten Diacetylverbindung:

- 0.2593 g Substanz gaben 0.4688 g Kohlensäure und 0.1482 g Wasser.
- 0.2360 g Substanz gaben 0.4298 g Kohlensäure und 0.1349 g Wasser.
- 0.2454 g Substanz gaben 0.2005 g Baryumsulfat.
- 0.2596 g Substanz gaben 0.2062 g Baryumsulfat.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2008.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{12}H_{18}O_6S$	I.	II.
C	49.65	49.31	49.67 pCt.
H	6.21	6.35	6.35 »
S	11.03	11.18	10.91 »

Derselbe Körper entsteht auch aus der Natriumverbindung des Acetessigesters und Zweifach-Chlorschwefel und ist jedenfalls identisch mit der von Buchka¹⁾ aus Natracetessigester und Halbchlorschwefel unter Schwefelabscheidung erhaltenen Verbindung, wesshalb ich von einer eingehenderen Untersuchung desselben einstweilen Abstand nahm. Aus Benzol erhaltene, wohl ausgebildete Krystalle schmolzen bei 83—84° (Buchka 81°), zeigten jedoch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol keinen constanten Schmelzpunkt mehr. Bei verschiedenen Reductionsversuchen trat der Schwefel, stets als Schwefelwasserstoff aus der Verbindung aus, so dass ich geneigt bin, dieselbe nicht als Acetessigestersulfid, sondern als eine ätherartige Verbindung von der Constitution:



aufzufassen.

Die Darstellung von Sulfiden, welche zugleich Ketone oder Ketonensäuren sind, beschäftigte mich seither. Nach zwei Richtungen hin versprach die Untersuchung solcher Verbindungen lohnend zu werden: einmal war es interessant, die Wirkung der Combination der Functionen von Ketonen und Sulfiden an einigen Repräsentanten der neuen Körperklasse eingehend zu studiren, und dann waren vielleicht in den Ketosulfiden oder Ketosulfidsäuren Verbindungen gegeben, die durch Condensation innerhalb des Moleküls in Derivate des Thiophens übergehen im Stande waren.

Von dem letzten Gesichtspunkte geleitet hat schon Hantzsch²⁾ einige Versuche mit Natriumphenylmercaptid und Chloracetessigester angestellt, als ausschliessliches Reactionsproduct jedoch Phenyldisulfid erhalten. Weitere Angaben über den Gegenstand liegen, so viel mir bekannt, in der Literatur nicht vor.

Weiter unten zu beschreibende Versuche haben ergeben, dass halogensubstituirte Ketone und Ketonensäureäther sich mit Thiophenol-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2090.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1290.

natrium glatt unter Bildung der entsprechenden Thiophenylverbindungen umzusetzen vermögen. Das Auftreten von Phenyldisulfid wurde in keinem Falle beobachtet; ob Chloracetessigester auch bei den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen eine Sonderstellung einnimmt, soll in Bälde entschieden werden.

Einwirkung von Monochloraceton auf Thiophenolnatrium.

4.5 g fein vertheiltes Natrium werden in einem Kölbchen mit 100 ccm absolutem Aether übergossen und dazu 22 g Phenylmercaptan zugegeben.

Feuchtigkeit wird durch einen Chlorcalciumrohrverschluss fern gehalten. Die Lösung des Metalls vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur und ist nach etwa 24 Stunden beendigt. Man stellt alsdann das Kölbchen in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz und zersetzt das im Aether suspendirte Thiophenolnatrium durch vorsichtigen Zusatz der berechneten Menge Monochloracetons (20 g) unter fleissigem Umschütteln des Kolbeninhaltes. Nach dem Abfiltriren und oft wiederholtem Auswaschen des Chlornatriumniederschlages mit Aether hinterbleibt nach Abdunsten des letzteren eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche, im Vacuum destillirt, fast glatt zwischen 143° und 145° übergeht (Temperatur des Bades: $160-165^{\circ}$, Luftdruck: 15 mm). Meist erstarrt das Destillat schon in der Vorlage zu schönen, grossen, durchsichtigen Krystallen, bisweilen aber auch erst nach längerem Stehen an einem kühlen Ort oder nach Einbringen eines Krystalls. Durch Umkrystallisiren aus wenig Aether und Nachwaschen der Krystalle mit Petroleumäther lässt sich die Substanz leicht rein erhalten:

Analyse:

0.2912 g Substanz gaben im Sauerstoffstrom mit chromsaurem Blei verbrannt 0.6973 g Kohlensäure und 0.1577 g Wasser.

0.1789 g Substanz gaben mit rauchender Salpetersäure bei 300° oxydirt 0.2437 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_9H_{10}OS$	Gefunden
C	65.06	65.31 pCt.
H	6.02	6.02 »
S	19.28	18.71 »

Das Acetonylphenylsulfid besitzt einen eigenartigen, nicht gerade unangenehmen Geruch. Sein Schmelzpunkt liegt bei $34-35^{\circ}$. Aus Aether krystallisirt es in grossen, meist tafelförmig ausgebildeten Krystallen. Weniger leicht als in Aether ist es in Alkohol löslich, während Petroleumäther kaum etwas davon aufnimmt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelbrother Farbe, die beim Erwärmen in ein prachtvolles Dunkelviolett umschlägt. Die Phenylhydrazinverbindung desselben schmilzt bei $82-83^{\circ}$.

Die dem Acetylphenylsulfid entsprechende Sulfonverbindung $\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$ wurde von R. Otto¹⁾ in einer vorläufigen Mittheilung erwähnt und ihr Schmelzpunkt zu 57—58° angegeben.

Bromacetophenon und Thiophenolnatrium.

Bei Einhaltung oben angeführter Versuchsbedingungen findet hier die Umsetzung, wie bei dem Chloraceton, quantitativ statt. Nach Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, die nach kurzem Stehen im Exsiccator erstarrt. Der Körper wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

0.2462 g Substanz gaben im Sauerstoffstrom mit chromsaurem Blei verbrannt 0.6591 g Kohlensäure und 0.1134 g Wasser.

0.1709 g Substanz lieferten 0.1788 g Baryumsulfat.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OS}$	Gefunden
C	73.68	73.01 pCt.
H	5.26	5.12 »
S	14.04	14.37 »

Das Phenylacetylphenylsulfid schmilzt bei 52—53°. Aus concentrirter alkoholischer Lösung krystallisirt es in blendend weissen, glänzenden Blättchen, in der Regel wird es in Nadeln erhalten. In Aether und Aceton ist es ungemein leicht löslich.

Bromlävulinsäureäthyläther und Thiophenolnatrium.

Ebenso leicht wie die halogensubstituirten Ketone setzt sich auch der Bromlävulinsäureäther mit Thiophenolnatrium um. Der erhaltene β -Thiophenyllävulinsäureäthyläther ist flüssig; bei langsamem Erhitzen im Graphitbade geht er bei einem Druck von 15 mm glatt bei 196—197° über.

0.2389 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom 0.5397 g Kohlensäure und 0.1228 g Wasser.

0.2004 g Substanz lieferten nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure 0.1976 g Baryumsulfat.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$	Gefunden
C	61.90	61.61 pCt.
H	6.35	5.71 »
S	12.70	13.54 »

Bonn, den 2. Februar 1889.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1641.