

Auch hier entsteht das isomere α' -Diphenylthiophen, aber in viel geringerer Menge als bei dem Zimmtsäureversuch beobachtet worden war.

Die Einwirkung des Schwefels auf das Styrol findet offenbar in der Art statt, dass zunächst ein Additionsproduct entsteht, das wir nicht isolirt haben. Erst dieses Additionsproduct von Styrol und Schwefel wird bei weiterem Erhitzen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Diphenylthiophene umgewandelt, wobei der Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel einen Theil der Substanz zu Aethylbenzol reducirt.

184. E. Baumann und E. Fromm: Ueber die Thioderivate der Ketone.

[III. Mittheilung ¹⁾.]

(Eingegangen am 8. April.)

In früheren Mittheilungen wurde gezeigt, dass Schwefelwasserstoff auf Aceton nur bei Gegenwart von Condensationsmitteln einwirkt. Reines Aceton oder wässrige Lösungen von Aceton werden durch Schwefelwasserstoff gar nicht angegriffen. Die Einwirkung erfolgt erst wenn Salzsäure oder Chlorzink oder andere condensirend wirkende Substanzen zugegen sind. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Aceton sehr wesentlich von der grossen Mehrzahl der Aldehyde, welche in wässriger oder weingeistiger Lösung sich direct mit Schwefelwasserstoff vereinigen. Die hierbei zunächst gebildeten Additionsproducte werden mehr oder weniger leicht weiter verändert, indem durch Wasseraustritt sauerstofffreie Körper gebildet werden. Es giebt nur wenige Aldehyde, welche in dieser Hinsicht sich anders verhalten, und mit Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung sich nicht direct verbinden. Zu diesen Ausnahmen gehörten der Traubenzucker und andere Aldosen, die in wässriger oder weingeistiger Lösung vom Schwefelwasserstoff nicht angegriffen werden. Dass diese Körper aber noch mit Mercaptanen sich vereinigen können, hat E. Fischer kürzlich gezeigt.

Wir haben neuerdings das Verhalten von verschiedenartig zusammengesetzten Ketonen in dieser Richtung geprüft, und fanden, dass Aethylmethylketon, Diäthylketon, Acetessigester, Methylhexylketon, Quindecylmethylketon, Pinakon, Acetophenon, Resacetophenon und Benzophenon mit Schwefelwasserstoff sich direct überhaupt nicht vereinigen, sich somit ebenso verhalten wie das Aceton.

¹⁾ Diese Berichte 22, 1035 und 2592.

Auch bei Gegenwart von Condensationsmitteln geben nur die einfacher zusammengesetzten Ketone Thioderivate, während Ketone von complicirterer Zusammensetzung auch dieser Einwirkung widerstehen. So ist es uns überhaupt nicht geglückt, auf diesem Wege Thioverbindungen aus Hexylmethylketon, Quindecylmethylketon, Resacetophenon zu erhalten. Nach den bisher vorliegenden Beobachtungen steht es ziemlich fest, dass kein einfaches oder gemischtes Keton sich direct mit Schwefelwasserstoff verbindet, während die Mehrzahl der Aldehyde diese Eigenschaft besitzt.

Es darf aber nicht verschwiegen werden, dass es unter den Ketonsäuren einen Körper giebt, welcher sich dem Schwefelwasserstoff gegenüber wie ein Aldehyd verhält, das ist die Brenztraubensäure. Diese nimmt selbst in sehr verdünnten wässrigen Lösungen, wo an eine condensirende Wirkung der Säure selbst nicht mehr zu denken ist, Schwefelwasserstoff auf, wobei zunächst ein Additionsproduct entsteht. Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf concentrirte Lösungen der Brenztraubensäure ist schon vor längerer Zeit von Böttiger ¹⁾ studirt worden.

Die Brenztraubensäure zeigt auch gegenüber den Mercaptanen ein besonderes Verhalten ²⁾, indem sie mit diesen Körpern direct zu meist wohlcharakterisirten Verbindungen von der allgemeinen Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{X} \end{matrix} - \text{COOH}$ sich vereinigt.

Aus früheren Untersuchungen von A. W. Hofmann, Klinger u. A. ist bekannt, dass die Aldehyde bei Gegenwart von Condensationsmitteln mit Schwefelwasserstoff die sogenannten Trithioaldehyde liefern, von welchen die Mehrzahl in je 2 isomeren Formen auftritt. Wir haben gezeigt, dass alle diese Körper Abkömmlinge des Trimethylentrisulfids sind, und dass ihre Isomerie als stereochemische anzusehen ist ³⁾.

Dadurch wurde in einfacher Weise erklärt, dass es nur ein Trimethylentrisulfid giebt bzw. geben kann, und dass das von uns dargestellte Trithioacetone gleichfalls nur in einer Form existiren kann.

Nach den von uns entwickelten Vorstellungen über die Isomerie der Trithioaldehyde war zu erwarten, dass aus gemischten Ketonen Trithioderivate entstehen, welche die Stereoisomerie der Trithioaldehyde gleichfalls zeigen.

Wir haben bis jetzt — so eingehend als es möglich ist — dieses Verhalten nur bei einem gemischten Keton, dem Acetophenon, untersucht, fanden aber dabei, dass man aus diesem Körper nur ein Trithioderivat erhält, wie auch immer die Bedingungen bei der Ein-

¹⁾ Diese Berichte 19, 404 und 804.

²⁾ Baumann, diese Berichte 18, 263.

³⁾ Diese Berichte 24, 1419.

wirkung des Schwefelwasserstoffs variirt werden mögen. Wir wollen hierbei gleich bemerken, dass wir in diesem Umstande keinen Widerspruch mit der Theorie der Isomerie der Trithioaldehyde erblicken, weil im Allgemeinen die Erfahrung lehrt, dass Stereoisomerie nicht immer da auftritt, wo sie theoretisch möglich ist. Ganz besonders ist dies der Fall bei der Isomerie der Trithioaldehyde, welche, wie neuere Untersuchungen gelehrt haben, eine Erscheinung von sehr subtiler Art ist, die leicht ganz ausfällt. E. Wörner²⁾, welcher im hiesigen Laboratorium unsere Beobachtungen über die Isomerie der Trithioaldehyde fortgesetzt hat, hat hierbei die bemerkenswerthe Thatsache constatirt, dass keiner der aromatischen Oxyaldehyde isomere Trithioderivate liefert. Aus diesen Körpern entsteht immer nur ein Trithioderivat. Dagegen werden stets beide der Theorie nach mögliche isomere Trithioderivate gebildet, wenn die in der Hydroxylgruppe alkylirten Oxyaldehyde geschwefelt werden, während die Isomerie wieder ausfällt, wenn das Benzoylderivat der gleichen Einwirkung des Schwefelwasserstoffs unterworfen wird.

Es ist nicht zu verkennen, dass hier gewisse Gesetzmässigkeiten vorliegen, welche das Zustandekommen oder das Ausbleiben von solchen Isomerien, welche nach dem gegenwärtigen Stande der stereochemischen Theorie als möglich vorauszusehen sind, beherrschen. Die genauere Erforschung gerade dieser Bedingungen wird ohne Zweifel von wesentlicher Bedeutung für die weitere Entwicklung des Verständnisses der Stereoisomerie werden.

Schwefelhaltige Derivate des Acetophenons.

Bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Acetophenon bei Gegenwart von Salzsäure haben wir die Bildung von 4 Producten beobachtet, welche neben und nach einander gebildet werden:

1) Thioacetophenon, $C_6H_5 \cdot CS \cdot CH_3$, ein blaues Oel, das sehr leicht veränderlich ist. Neben diesem ersten Product der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Acetophenon entsteht wahrscheinlich noch ein Additionsproduct des Thioacetophenons und des Schwefelwasserstoffs, welches nicht isolirt werden konnte,

2) Trithioacetophenon, $C_{24}H_{24}S_3$.

3) Anhydrotriacetophenondisulfid, $C_{24}H_{22}S_2$.

4) Eine sauerstoff- und schwefelhaltige Substanz, welche ein grün gefärbtes Harz darstellt.

Thioacetophenon, C_8H_8S , und Trithioacetophenon, $C_{24}H_{24}S_3$

Leitet man in die Lösung von Acetophenon in Alkohol gleichzeitig Schwefelwasserstoff und trocknes Salzsäuregas ein, so färbt sich

²⁾ Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Trithioaldehyde, Inauguraldissertation, Rostock 1995.

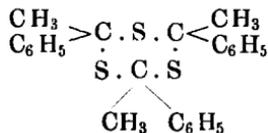
die Flüssigkeit nach einiger Zeit intensiv blauviolett. Der blaue Körper ist offenbar das erste Product der Einwirkung. Er besitzt einen penetranten und widerwärtigen Geruch und ist sehr leicht zersetzlich. Destillirt man die Lösung, nachdem sie eben intensiv blau geworden ist, im Dampfstrom, so verschwindet die Farbe wieder, und unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff wird das Acetophenon regenerirt.

Der blaue Körper lässt sich wegen seiner Veränderlichkeit auf diesem Wege überhaupt nicht isoliren. In annähernd reinem Zustande erhält man ihn aber aus dem Trithioacetophenon, wenn man dieses in einer kleinen, steil gestellten Retorte möglichst schnell der Destillation unterwirft. Da bei der Zersetzung des Trithio-Körpers durch trockne Destillation noch über mehrere andere Vorgänge zu berichten sein wird, gehen wir zunächst zur Beschreibung des Trithioacetophenons über.

Für die Gewinnung dieses Körpers ist es von Wichtigkeit, den Schwefelwasserstoff bei niederer Temperatur (nicht über 0°) und bei Gegenwart einer nicht zu geringen Menge von Salzsäure auf das Acetophenon einwirken zu lassen. Nach einer grossen Zahl von Versuchen hat sich die Einhaltung folgender Verhältnisse am besten bewährt:

20 g Acetophenon wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und in einer Kältemischung abgekühlt. Man leitet nun gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Salzsäuregas ein. Mit der Zufuhr des letzteren hört man auf, wenn die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff gesättigt ist; das Einleiten des Schwefelwasserstoffs wird dagegen noch 12—15 Stunden lang fortgesetzt. Beim Stehen der Flüssigkeit über Nacht scheiden sich reichlich Krystalle in harten Krusten ab, welche über Asbest abfiltrirt werden. Sie werden mit Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol oder aus Aceton umkrystallisirt. Aus der von den Krystallen abfiltrirten Flüssigkeit werden beim Stehen bei Zimmertemperatur nach Tagen oder Wochen wieder Krystalle gebildet, welche den Körper $C_{24}H_{22}S_2$ darstellen. Letzterer wird in einem folgenden Kapitel beschrieben werden.

Dem Trithioacetophenon kommt nach unseren früheren Untersuchungen über die Thioketone und die Thioaldehyde die Constitution



zu. Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, aus Aceton in grossen durchsichtigen, glänzenden Krystallen. Es löst sich leicht in Chloroform, Aether und Aceton. In Alkohol ist es schwer, in Wasser nicht löslich. Es schmilzt bei 122° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche

wenige Grade oberhalb ihres Schmelzpunktes sich grün und bald indigoblan färbt. Bei weiterem Erhitzen (bei ca. 185°) tritt ein blauvioletter Dampf auf, während zugleich reichlich Schwefelwasserstoff sich entwickelt. Diese Erscheinung geht aber schnell vorüber, während ein Theil des blauen Oeles überdestillirt, hinterbleibt ein braungefärbter Rückstand, welcher bald krystallinisch erstarrt.

Analysen und Moleculargewichtsbestimmungen ergaben folgende Werthe:

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{24}S_3$.				
Procente:	C 70.58,	H 5.89,	S 23.53.	Mol.-Gew. 408.
Gef.	» » 70.63, 70.62,	» 6.22, 6.11,	» 23.99, 24.09.	» 415.

Aus dem Verhalten des Trithioacetophenons beim Schmelzen geht schon hervor, dass es nicht unzersetzt verflüchtigt werden kann. Es lässt sich auch mit Wasserdampf nicht übertreiben. Der Schwefel ist fest gebunden und wird beim Kochen der weingeistigen Lösung mit Kalilauge nicht abgespalten. Bei der Oxydation mit Permanganat wird reichlich Schwefelsäure gebildet; die Ueberführung in ein Sulfon gelingt ebenso wenig als bei den Trithioderivaten der aromatischen Aldehyde. Das Trithioacetophenon ist völlig geruchlos. Seine Lösung in Chloroform wird durch eine Spur Jod nicht verändert, auf Zusatz von Alkohol wird der grösste Theil des Trithioacetophenons wieder erhalten. Wenn beide der Theorie nach möglichen Formen des Trithioacetophenons, die »Cis«- und die »Cis-Trans«-Modification, überhaupt existiren, so muss danach der von uns dargestellte Körper die stabile »Cis-Trans«-Configuration besitzen.

Indessen ist es nach unseren Beobachtungen sehr unwahrscheinlich, dass die labilere »Cis«-Form überhaupt dargestellt werden kann. Wir haben wenigstens einige Dutzend von Versuchen in dieser Richtung unternommen, wobei wir, gestützt auf die von uns gewonnenen Erfahrungen bei der Darstellung einer grossen Zahl von isomeren Trithioderivaten aromatischer Aldehyde, keine Mühe scheuten, um ein isomeres Trithioacetophenon unter den geschwefelten Producten des Acetophenons nachzuweisen. Die Bedingungen der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs wurden dabei in jeder möglichen Richtung variirt. Es ist uns aber in keinem Falle geglückt, ein zweites Trithioacetophenon unter jenen Producten zu entdecken.

Das von uns gewonnene Trithioacetophenon (Schmelzpunkt 122°) schien uns zunächst identisch zu sein mit einem Körper, welcher von Engler¹⁾ schon vor längerer Zeit als polymeres Thioacetophenon (Schmelzpunkt 119.5°) in einer kurzen Notiz beschrieben worden ist, dessen Löslichkeitsverhältnisse ungefähr mit denen unserer Substanz übereinstimmen. Engler erhielt diesen Körper durch Einwirkung

¹⁾ Diese Berichte 11, 930.

von Schwefelammonium auf eine weingeistige Lösung von Acetophenon und durch Destillation des Reactionsproductes, wobei der von ihm beschriebene Körper mit den schwerer flüchtigen Fractionen überdestillirte.

Engler erwähnt ausdrücklich, dass die von ihm dargestellte schön krystallisirende Verbindung unzersetzt flüchtig sei. Dieser Umstand schliesst die Möglichkeit, dass unser Körper mit dem von Engler beschriebenen identisch sein könnte, vollkommen aus. Da wir beobachteten, dass keiner der geschwefelten Abkömmlinge des Acetophenons unzersetzt flüchtig ist, haben wir die Darstellung des von Engler beschriebenen Körpers nach seiner Vorschrift ausgeführt, sind aber dabei zu wesentlich anderen Resultaten gelangt, als wir erwartet hatten. Wir fanden, dass bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Acetophenon überhaupt kein Thioacetophenon gebildet wird. Als Hauptproduct entsteht vielmehr das Disulfid des «-Phenyläthylmercaptans, $C_{16}H_{18}S_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH . S . S . CH < \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$. Wir werden über diese Versuche in einer folgenden Abhandlung berichten.

Ueber das Verhalten des Trithioacetophenons beim Erhitzen.

1. Bildung von Thioacetophenon, $C_6H_5 . CS . CH_3$. Wenn man Trithioacetophenon über den Schmelzpunkt erhitzt, so färbt sich die Substanz intensiv blau und bei weiterem Erhitzen entsteht ein Dampf von der Farbe der Joddämpfe.

Es tritt hier eine ganz ähnliche Erscheinung auf, wie wir sie früher beim Erhitzen des Trithioacetons ¹⁾ beobachtet haben und hier nachträglich erwähnen wollen.

Das Trithioacetone geht beim Erhitzen in das monomoleculare und in das dimoleculare Thioacetone über, wobei vorübergehend ein blau violetter Dampf auftritt.

Das blaue unangenehm riechende Oel ist identisch mit der blauen Substanz, welche als erstes Product der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Acetophenon gebildet wird. Es entsteht auch in geringerer Menge, wenn man Trithioacetophenon mit gesättigter alkoholischer Salzsäure bei 30—40° einige Zeit stehen lässt.

Seine Isolirung ist mit Schwierigkeiten verknüpft, weil es ausserordentlich leicht sich verändert und weil bei seiner Bildung schon andere Processe, welche durch eine stürmische Entwicklung von Schwefelwasserstoff sich ankündigen, eintreten. Zu seiner Darstellung verfährt man am besten in folgender Weise: In einer steil gestellten

¹⁾ Diese Berichte 12, 2593.

kleinen Retorte werden ca. 20 g Trithioacetophenon möglichst rasch destillirt, so lange violetter Dampf und blaues Oel übergehen. Dabei entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff. Sobald kein blaues Oel mehr destillirt, hört man auf zu erhitzen. Der braun gefärbte Rückstand in der Retorte, dessen Gewicht je nach der Art des Erhitzens $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ oder noch weniger von der ursprünglichen Menge des Trithioacetophenons ausmacht, erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig-blättrigen Krystallmasse, von welcher unten weiter die Rede sein wird.

Das blaue Oel besitzt einen unangenehmen lauchartigen Geruch und ist sehr leicht zersetzlich. Beim Erhitzen mit Wasser wird es glatt in Schwefelwasserstoff und in Acetophenon gespalten. Schon beim Liegen an der Luft oder im Vacuum giebt es Schwefelwasserstoff ab, indem es allmählich seine blaue Farbe verliert. In einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff lässt es sich eine Zeit lang aufbewahren. Bei Gegenwart von alkoholischer Salzsäure wird es bei niedrigerer Temperatur wieder in Trithioacetophenon umgewandelt.

Man kann das einmal durch Destillation gewonnene Thioacetophenon durch Wiederholung der Destillation nicht reinigen, weil dabei die Zersetzung unter Schwefelwasserstoffentwicklung sehr schnell weiter fortschreitet.

Wir haben aus diesem Grunde ein frisch vorbereitetes Präparat des blauen Oels analysirt, und fanden einen Schwefelgehalt von 25.59 pCt. während die Theorie nur 23.53 pCt. erforderte. Da dieses Präparat noch stark nach Schwefelwasserstoff roch, wurde es kurze Zeit in das Vacuum gebracht, um den freien Schwefelwasserstoff zu beseitigen. Die Schwefelbestimmung ergab jetzt einen wesentlich niedrigeren Werth (gef. 22.1 pCt.), woraus hervorgeht, dass schon durch das Evacuiren eine partielle Zersetzung eingetreten war.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass das blaue Oel das einfache Thioacetophenon darstellt, dem vielleicht ein Additionsproduct mit Schwefelwasserstoff, $C_6H_5 \cdot C(SH)_2 \cdot CH_3$, beigemischt ist.

2. Bildung von Styrol und von Aethylbenzol. Destillirt man das blaue Oel von Neuem, so geht ein Theil desselben unverändert in das Destillat über. Dabei entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff, und bei jeder Destillation bleibt ein brauner Rückstand, der zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrt. Wiederholt man die Destillation 4—6 mal, so wird das Destillat ganz entfärbt, es besteht dann aus einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit, welche zwischen $132-145^{\circ}$ überdestillirt. Man erreicht diesen Punkt schneller, wenn man die Destillation in einem Kölbchen mit Linnemann'scher Röhre von vornherein ausführt, dabei erhält man schon bei der ersten Destillation ein fast ungefärbtes Product, das nach 2 maliger Rectification schwefelfrei ist.

Die so gewonnene farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit ist ein Gemenge von Styrol und von Aethylbenzol. Durch weitere fractionirte Destillation kann dieses Gemenge nicht in seine Bestandtheile getrennt werden. Der grösste Antheil der Mischung geht bei $136-138^{\circ}$ über. Das Vorhandensein des Styrols wird leicht dadurch erkannt, dass man Bromdampf auf einige Tropfen der Mischung so lange einwirken lässt, als das Brom noch augenblicklich verschwindet. Nach kurzer Zeit krystallisirt dann das Styrolbromid, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird, und bei $74-75^{\circ}$ schmilzt. Aus einem Gemenge von Styrol und Aethylbenzol kann man das erstere auch dadurch leicht abscheiden, dass man einige Tropfen der Mischung mit Bromwasser schüttelt, so lange dieses entfärbt wird. Nach einiger Zeit krystallisirt das Dibromid, das durch Abpressen von dem ihm noch anhaftenden Aethylbenzol befreit wird.

Das Aethylbenzol wurde vom Styrol in der Art getrennt, dass die in Eisessig gelöste Mischung mit Brom bis zur schwach gelben Färbung versetzt wurde. Durch Wasser wurden Aethylbenzol und Styrolbromid abgeschieden. Beide wurden durch Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung durchgeschüttelt, und abdestillirt. Aus dem Rückstand ging bei der Destillation fast reines Aethylbenzol über, während das Styrolbromid zurückblieb. Das noch einmal rectificirte Aethylbenzol zeigte den Siedepunkt von 133° .

Analyse: Ber. für C_8H_{10} .

Procente: C 90.56, H 9.43.

Gef. » » 90.47, » 9.28.

Die Menge des Aethylbenzols ist um so grösser, je länger das Erhitzen der Substanz vor der Destillation gedauert hat. Erhitzt man das Trithioacetophenon am aufsteigenden Kühler einige Zeit auf $200-230^{\circ}$, so geht bei der Destillation fast nur Aethylbenzol über, woraus erhellt, dass das zuerst auftretende Styrol im weiteren Verlaufe der Reaction wieder verschwindet. In diesem Falle findet sich im Rückstande immer etwas freier Schwefel, der sonst fehlt. Am meisten Styrol erhält man, wenn man das blaue Oel oder das Trithioacetophenon in einem einfachen Siedekölbchen (ohne Condensationsvorrichtungen) wiederholt abdestillirt, bis das Product schwefelfrei ist.

3. Bildung von Diphenylthiophenen aus Trithioacetophenon. Bei der Destillation des Trithioacetophenons hinterbleibt ein brauner Rückstand, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dieselbe Erscheinung zeigt sich bei jeder Destillation des blauen Oeles, so lange als noch Schwefelwasserstoff dabei entwickelt wird. Diese Rückstände enthalten immer dieselben Substanzen, die beiden Diphenylthiophene, welche auch aus Zimmtsäure und aus Styrol beim Erhitzen mit Schwefel gebildet werden. Je nach der Dauer des Erhitzens ist den beiden Thiophenderivaten mehr oder weniger von einem braunen

amorphen Körper beigemischt, welcher identisch ist mit dem Product, welches durch Vereinigung von Schwefel mit Styrol entsteht. Bei der Destillation dieses Products werden Aethylbenzol (frei oder nahezu frei von Styrol) und wieder Diphenylthiophene erhalten, indem zugleich geringe Mengen von Schwefel sich abscheiden.

Aus den Rückständen werden die beiden Diphenylthiophene durch wiederholte Krystallisation aus Aceton und aus Weingeist von einander getrennt. Es gelang ohne grössere Schwierigkeit beide Körper ganz rein zu erhalten und sie mit den früher beschriebenen Diphenylthiophenen zu vergleichen, wobei ihre Identität mit denselben constatirt wurde. Die Analysen der beiden aus dem Thioacetophenon gewonnenen Diphenylthiophene ergaben folgende Werthe:

Ber. für $C_{16}H_{12}S$ in Procenten	C 81.35, H 5.09, S 13.56
Gef. für den bei 119° schmelzenden Körper ($\alpha\beta$ -Diphenylthiophen)	» 81.42, » 5.17, » 13.95
Für den Körper vom Schmp. 152° ($\alpha\alpha'$ -Diphenyl- thiophen)	» 81.40, » 5.32, » 13.28

Die Reactionen, welche neben und nach einander beim Erhitzen des Trithioacetophenons auftreten, sind somit folgende:

- $$C_{24}H_{24}S_3 = 3(C_8H_8S)$$

Trithioacetophenon Thioacetophenon.
- $$C_6H_5 \cdot CS \cdot CH_3 = C_6H_5 \cdot CH = CH_2 + S$$

Styrol.
- $$2(C_6H_5) + 3S = C_4H_2(C_6H_5)_2S + 2H_2S$$

Styrol.
- $$C_8H_8 + H_2S = C_8H_{10} + S$$

Styrol Aethylbenzol.

Das Trithioacetophenon zeigt beim Erhitzen Umwandlungen, welche den unter gleichen Bedingungen aus den Thiobenzaldehyden gebildeten Producten entsprechen:

- $$C_{21}H_{28}S_3 = 3(C_6H_5CHS)$$

Trithiobenzaldehyd Thiobenzaldehyd.
- $$2(C_6H_5CHS) = (C_6H_5)CH : CH(C_6H_5) + S$$

Thiobenzaldehyd Stilben.
- $$2(C_{14}H_{12}) + 3S = C_4(C_6H_5)_4S + 2H_2S$$

Stilben Thionessal.

Hier kann, wie früher gezeigt wurde, die Reaction bei der Abspaltung des Schwefels fast ganz festgehalten werden¹⁾, weil das Stilben nicht so schnell wie das Styrol mit dem Schwefel sich wieder vereinigt. Die Additionsproducte des Schwefels und des Stilbens bezw. des Styrols, aus welchen durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff

¹⁾ Baumann und Klett, diese Berichte 24, 3309.

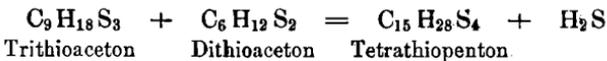
die Thiophene gebildet werden, sind in beiden Fällen noch nicht isolirt. Trotzdem kann ihre Bildung nach den beim Erhitzen des Styrols mit Schwefel gemachten Beobachtungen nicht zweifelhaft sein.

Dem Auftreten des Aethylbenzols in der vom Thioacetophenon ausgehenden Reihe von Reactionen würde bei der Einwirkung von Schwefel auf Stilben die Bildung von Diphenyläthan entsprechen, das bei dieser Reaction noch nicht nachgewiesen, aber auch noch nicht gesucht worden ist.

Anhydrotriacetophenondisulfid, $C_{24}H_{22}S_2$.

Wenn man bei der Darstellung des Trithioacetophenons die von den Krystallen des letzteren abfiltrirte alkoholische Lösung mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen lässt, so werden allmählich wieder Krystalle gebildet. Wenn diese sich nicht mehr vermehren, werden sie abfiltrirt, mit Alkohol ab gespült, und aus Alkohol oder aus Aceton umkrystallisirt. Aus Aceton erhält man grosse durchsichtige Krystalle, aus Alkohol krystallisirt die Substanz in Nadeln. Sie löst sich leicht in Chloroform und in Aceton, etwas schwerer in Alkohol.

Die Analyse und die Moleculargewichtsbestimmung ergaben Werthe, die genau für einen Körper stimmen, welcher vom Triacetophenon durch den Mindergehalt von 2 Wasserstoff- und 1 Schwefel-Atom sich unterscheidet. Danach kann man die neue Substanz, welcher die Zusammensetzung $C_{24}H_{22}S_2$ zukommt, als Anhydrotriacetophenondisulfid bezeichnen. Ihre Bildung erinnert an einen Körper, welchen wir früher als Nebenproduct bei der Darstellung des Trithioacetons erhalten haben, das Tetrathiopenton, $C_{15}H_{28}S_4$ ¹⁾. Dieses kann betrachtet werden als eine Verbindung, welche durch Vereinigung von Trithioacetone und Dithioacetone unter Austritt von 1 Mol. Schwefelwasserstoff entstanden ist:



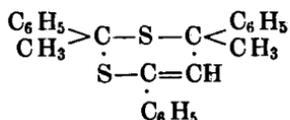
Das Anhydrotriacetophenondisulfid schmilzt bei 107—108°. Schon während des Schmelzens färbt sich die verflüssigte Substanz blaugrün, bei weiterem Erhitzen indigoblau.

Die Analysen und die Moleculargewichtsbestimmung (nach Raoult in Naphtalin) ergaben folgende Werthe:

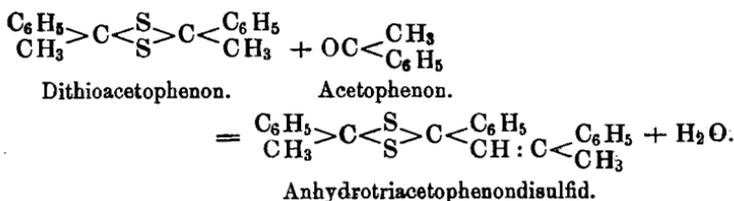
Analyse: Ber. für $C_{24}H_{22}S_2$.			
Procente: C	77.0,	H 5.88,	S 17.11.
			Mol.-Gew. 374.
Gef. »	» 77.2, 77.35,	» 6.1, 6.06,	» 16.65, 17.33.
			» 348.

Aus der Zusammensetzung dieses Körpers schien ohne weiteres hervorzugehen, dass er aus Trithioacetophenon durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff gebildet werde. Die Versuche, ihn durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure aus Trithioacetophenon zu bilden, führten indessen nicht zu dem gewünschten Ziele. Es wäre nicht

unmöglich, dass der vorliegende Körper nur aus der labilen »cis«-Form des Trithioacetophenons hervorgeht und dass aus diesem Grunde das stereoisomere Trithioacetophenon nicht erhalten wurde. Es liegt indessen keine Möglichkeit vor, diese Frage endgültig zu entscheiden. Als einfachster Ausdruck für die Constitution des Körpers, welche auch seine Art der Zersetzung beim Erhitzen am besten erklärt, ergibt sich die folgende Formel:



Es wäre indessen auch denkbar, dass er durch Condensation von Acetophenon mit dem zur Zeit nicht bekannten Dithioacetophenon entstünde, entsprechend der folgenden Gleichung:



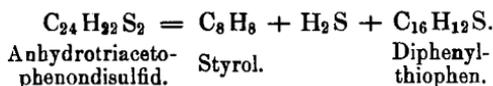
Wir geben der ersteren Formel den Vorzug, weil es nicht erwiesen ist, dass das Dithioacetophenon existirt, und weil die erstere Formel am besten im Einklange steht mit dem Verhalten des vorliegenden Körpers.

Erhitzt man das Anhydrotriacetophenondisulfid zum Schmelzen, so färbt es sich blau, bei weiterem Erhitzen (ca. 180°) tritt der früher beschriebene violette Dampf auf, es destillirt das blaue Oel unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, während ein brauner Rückstand, welcher krystallinisch erstarrt, zurückbleibt.

Das blaue Destillat lieferte bei erneuter Destillation relativ reichliche Mengen von Styrol, welches ihm schon von der ersten Destillation an beigemengt ist. Wir haben das Erhitzen in einer steil gestellten Retorte so ausgeführt, dass das blaue Oel möglichst schnell und vollständig abdestillirt. Der Rückstand in der Retorte wurde aus Alkohol und aus Aceton wiederholt umkrystallisirt, dabei wurde das in glänzenden Blättchen krystallisirende Diphenylthiophen vom Schmelzpunkt 119° erhalten, ohne eine erkennbare Beimengung des höher schmelzenden isomeren Körpers. Da wir die Trennung der beiden isomeren Diphenylthiophene sehr häufig ausgeführt haben, hätten wir die Gegenwart des Diphenylthiophens vom Schmelzpunkt 152° nicht wohl übersehen. Sein Fehlen bei dieser Reaction ist ein Umstand von beachtenswerther Bedeutung, weil er den Schlüssel für die Frage nach der Constitution des niedriger schmelzenden Diphenylthiophens

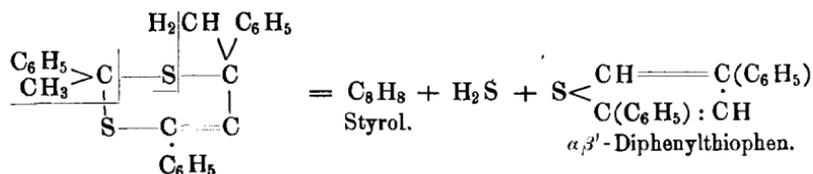
liefert, was um so wichtiger ist, als andere Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution dieses Körpers zur Zeit nicht vorliegen.

Der Vorgang der Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Das Auftreten des blauen Oeles, des Thioacetophenons, $\text{C}_8\text{H}_8\text{S}$, ist offenbar eine intermediäre Erscheinung. Wir wissen aus den in Vorstehendem mitgetheilten Beobachtungen, dass das Thioacetophenon in Styrol und Schwefel sehr leicht zerfällt; dieser Schwefel entweicht in der Hauptmenge als Schwefelwasserstoff, indem er einer der vorhandenen Methylgruppen Wasserstoff entzieht, wodurch die Ringschliessung und die Thiophenbildung bewirkt werden. Bei der Beurtheilung des Vorganges, der schon bei wenig über 107° beginnt, muss man sich daran erinnern, dass die Bindung des Schwefels in den Trithioaldehyden wie in den Trithioketonen beim Erhitzen leicht gelöst wird. Der Schwefel kann dabei, wie bei der Bildung von Stilben aus Thiobenzaldehyd oder von Styrol aus Thioacetophenon gezeigt wurde, ganz abgespalten werden, während eine Trennung von Kohlenstoffbindungen in solchen Fällen nie beobachtet wird.

Verfolgt man nach dem Gesagten den Vorgang an den für das Anhydrotriacetophenondisulfid möglichen Formeln, so ergibt sich, dass darnach in der That nur ein Diphenylthiophen bei der vorliegenden Reaction entstehen kann, welches als $\alpha\beta'$ -Diphenylthiophen zu bezeichnen ist:



Anhydrotriacetophenondisulfid.

Man überzeugt sich leicht, dass wenn auch die zweite, als möglich erörterte Constitutionsformel des Anhydrotriacetophenondisulfids zu Grunde gelegt wird, kein anderes als das $\alpha\beta'$ -Diphenylthiophen bei der Reaction gebildet werden könnte. Es wird aber doch von nicht geringem Interesse sein, unsere im Vorstehenden entwickelte Ableitung der Constitution des $\alpha\beta'$ -Diphenylthiophens auch an dem Prüfstein anderer Synthesen desselben Körpers zu erproben.

Die bisher beschriebenen Producte erhält man immer, wenn man den Schwefelwasserstoff unter den früher gebildeten Bedingungen auf das Acetophenon einwirken lässt.

Noch eine andere Substanz, welche uns viel zu schaffen machte, scheidet sich in Form eines grünen Harzes ab, wenn man nicht für genügende Abkühlung während des Einleitens des Schwefelwasserstoffs Sorge trägt, oder wenn man wesentlich concentrirtere Lösungen, als angegeben wurde, vom Acetophenon verwendet. Die Analysen dieser Substanz, in welcher wir anfänglich das von uns gesuchte isomere Trithioacetophenon zu finden hofften, gaben keinen befriedigenden Aufschluss über seine Zusammensetzung. Das Harz löst sich leicht in Chloroform und in Benzol schwer in Alkohol. Beim Erhitzen giebt dieses Harz das blaue Oel, Schwefelwasserstoff, Styrol und das $\alpha\beta$ -Diphenylthiophen. Da das höher schmelzende Diphenylthiophen auch hier fehlt, und im Hinblick auf die Bedingungen, unter welchen das grüne Harz gebildet wird, ist es wahrscheinlich, dass es in der Hauptsache aus Anhydrotriacetophenondisulfid besteht, welchem noch Condensationsproducte des Acetophenons beigemischt sind.

185. **E. Baumann und E. Fromm: Ueber die Einwirkung von Schwefelammonium auf Acetophenon.**

(Eingegangen am 8. April.)

Während die Art und Weise der Wirkung des Schwefelammoniums auf Aldehyde wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen ist, liegen nur spärliche Beobachtungen über das Verhalten der Ketone in dieser Richtung vor.

Engler¹⁾ zeigte, dass das Benzophenon durch längere Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium in einen schön krystallisirenden Körper, wahrscheinlich das Disulfid des geschwefelten Benzhydrols $(C_6H_5)_2CH.S.S.CH(C_6H_5)_2$ verwandelt wird. Er erwartete unter den gleichen Bedingungen aus dem Acetophenon ein Disulfid zu erhalten, welches sich von dem α -Phenyläthylmercaptan $C_6H_5.CH(SH).CH_3$ ableiten würde. Dieser Voraussetzung entsprach aber nicht das Ergebniss des angestellten Versuches²⁾, welchen Engler in folgender Weise beschreibt.

Als Acetophenon mit der 15fachen Menge einer weingeistigen Lösung von Schwefelammonium, unter zeitweiligem Zuleiten von Schwefelwasserstoff, während 6 Wochen stehen blieb, hatten sich Krystalle von Schwefel abgeschieden, von welchen die Flüssigkeit abgegossen wurde. Auf Zusatz von Wasser fiel ein Oel aus, bei dessen Destillation zuerst erhebliche Mengen von Acetophenon übergingen. Ueber 200° wurde ein Destillat erhalten, das beim Erkalten

¹⁾ Diese Berichte 11, 922.

²⁾ Engler, diese Berichte 11, 930.