

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 abgessogen 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.

erstarrte. Durch Auskochen dieses festen Productes mit Alkohol gewann Engler eine in Blättchen und Nadeln krystallisirende Substanz, vom Schmelzpunkt 119.5° . Die Analyse dieses Productes lieferte Werthe, welche für ein geschwefeltes Thioacetophenon annähernd stimmten. Engler glaubte danach das Thioacetophenon oder ein Polymeres davon in Händen zu haben.

Später hat Willgerodt¹⁾ das Verhalten von Ketonen gegen Schwefelammonium untersucht. Er fand, dass aus Aceton bei gewöhnlicher Temperatur mit gelbem Schwefelammonium das Duplodithioacetone $C_6H_{12}S_4$ entsteht. Beim Erhitzen von verschiedenen Ketonen mit gelbem Schwefelammonium auf $250-300^{\circ}$ beobachtete Willgerodt die Bildung von Säureamiden.

Wie aus der vorhergehenden Abhandlung ersichtlich ist, stellt das einfache Thioacetophenon eine sehr leicht zersetzliche blaue Flüssigkeit dar, während das von uns gewonnene Trithioacetophenon schon beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt tiefgehende Zersetzungen und Umwandlungen erfährt. Das von Engler beschriebene Thiocetophenon, welches bei $119,5^{\circ}$ schmilzt, leicht sublimirbar ist und unzersetzt destillirt werden kann, zeigt dadurch ein so erheblich anderes Verhalten, als die von uns dargestellten Körper, dass schon aus diesem Grunde eine genauere Vergleichung dieser Producte angezeigt war. A priori schien auch die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen, dass das Thiocetophenon Engler's das von uns gesuchte isomere Trithioacetophenon sei.

Die Ausführung des Versuchs lehrte indessen, dass das Schwefelammonium auf eine weingeistige Lösung des Acetophenons ebenso einwirkt, wie es Engler für das Benzophenon festgestellt hat, und wie er es von vornherein für das Acetophenon erwartet hatte. Als Hauptproduct entsteht das Disulfid des α -Phenyläthylmercaptans, daneben ein schwefelreicheres Oel das aus einem dem Disulfid ähnlichen Körper besteht. Das einfache Thioacetophenon oder ein Polymeres wird bei dieser Reaction nicht gebildet. Da uns viel daran lag, über den letzteren Punkt Gewissheit zu erlangen, haben wir seiner Feststellung besondere Aufmerksamkeit und eine Reihe von Versuchen gewidmet, welche es so gut wie ganz ausschliessen, dass wir die Bildung eines geschwefelten Acetophenons etwa übersehen hätten, auch wenn es nur in geringer Menge unter den Producten der Reaction sich gefunden hätte.

Wir bereiteten uns zunächst eine gesättigte weingeistige Lösung von Schwefelammonium, indem wir Alkohol von 65 pCt. bei Zimmertemperatur erst mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff sättigten. Aus dieser Lösung krystallisirt das Ammoniumhydrosulfid

¹⁾ Diese Berichte 20, 2467 und 21, 534.

nicht aus, was immer der Fall ist, wenn man wesentlich stärkeren Alkohol verwendet. Setzt man zu dieser Lösung $\frac{1}{15}$ ihres Gewichtes an Acetophenon, so entsteht zunächst eine völlig klare Lösung. Nach einigen Stunden trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung eines dickflüssigen Oeles, welche nach einigen Tagen beendet ist.

Bei einem Versuche, bei welchem 100 g Acetophenon verwendet wurden, erhielten wir nach 8 Tagen 100 g des Oeles, das mit dem Scheidetrichter getrennt wurde. Die von dem Oel getrennte weingeistige Lösung ist von Neuem geeignet, Acetophenon in das Oel umzuwandeln, wobei nur erforderlich ist, in die neue Mischung von Zeit zu Zeit Schwefelwasserstoff einzuleiten.

Die Einwirkung des Schwefelammoniums ist jeweils nach wenigen Tagen vollständig beendet. Das Oel ist ein Gemenge schwefelhaltiger Producte. Seine Analyse ergab: 67.63 pCt. Kohlenstoff, 6.48 pCt. Wasserstoff und 25.05 pCt. Schwefel, woraus eine einfache Formel sich nicht berechnen lässt. Dagegen beweist die Analyse des Oeles, welches nur durch Filtration getrocknet war, dass die gebildeten Producte sauerstofffrei sind.

Ein Theil des Oeles ist mit Wasserdampf, wenn auch schwer flüchtig. Im Destillate erstarrt das übergegangene Oel nach einiger Zeit krystallinisch. Dieselben Krystalle scheiden sich aus dem Oele selbst ab, wenn man dieses einige Tage starker Winterkälte aussetzt. Leichter erhält man sie aus dem Oel, wenn man dieses mit starkem Alkohol schüttelt, wobei die nicht krystallisirenden Beimengungen gelöst werden, und in einer Kältemischung abkühlt.

Häufig ist schon das bei der Einwirkung des Schwefelammoniums gebildete Oel¹⁾ mit grossen durchsichtigen Krystallen durchsetzt. Die auf dem einen oder anderen Wege gewonnenen Krystalle werden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie bilden kleine farblose Prismen, welche in Weingeist schwer, leicht in Chloroform und in Aether sich lösen.

Die Analysen und die Moleculargewichtsbestimmung (nach Raoult in Naphtalin) ergaben Werthe, welche für das Disulfid des α -Phenyläthylmercaptans, $C_{16}H_{18}S_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ H_3 \end{matrix} > CH \cdot S \cdot S \cdot CH < \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ H_3 \end{matrix}$, gut stimmen. Dass diese Constitution diesem Körper zukommt, wurde durch seine Ueberführung in das α -Phenyläthylmercaptan bewiesen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}S_2$.

Procente: C 70.07, H 6.35, S 23.35. · Moleculargew. 272.

Gef. » » 70.07, » 6.68, » 23.11. » 269.

Das Disulfid ist geruchlos und schmilzt bei 57—58°.

¹⁾ Wenn es in der Winterkälte sich abscheidet.

Die Reduction zu dem α -Phenyläthylmercaptan gelingt leicht und schnell, wenn man das Disulfid mit Zinkstaub und Eisessig einige Minuten erwärmt. Giesst man das so gewonnene Reactionsproduct in überschüssige Natronlauge, so löst sich Alles klar auf. Aus der klaren Lösung wird durch Salzsäure ein Oel gefällt, das ohne Zersetzung destillirt, und einen ähnlichen Geruch wie das Benzylmercaptan zeigt. Die Analyse ergab die vom Phenyläthylmercaptan erforderten Werthe.

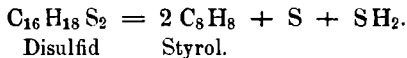
Analyse: Ber. für $C_8H_9(SH)$.

Procente: C 69.56, H 7.25, S 23.18.

Gef. » » 69.23, » 7.26, » 23.04.

Das α -Phenyläthylmercaptan, $C_6H_5 \cdot CH(SH) \cdot CH_3$, siedet bei $119 - 200^{\circ}$ unzersetzt, giebt mit Bleiacetat ein gelbes Mercaptid und zeigt im Uebrigen alle Reactionen der Mercaptane.

Besonders charakteristisch ist aber das Verhalten des Disulfids beim Erhitzen. Es zerfällt dabei ziemlich glatt nach der Gleichung:



Dem Styrol, welches durch Ueberführung in das Styrolbromid (Schmp. $74 - 75^{\circ}$) charakterisirt wurde, sind nur kleine Mengen von Aethylbenzol beigemischt. Dessen Auftreten ist nach unseren früheren Beobachtungen ohne Weiteres verständlich. Bei der Destillation hinterbleibt nur ein geringer Rückstand, in welchem neben Schwefel die beiden isomeren Diphenylthiophene nachgewiesen wurden. Da die Bildung der Diphenylthiophene überall, wo Styrol und Schwefel bei höherer Temperatur zusammentreffen, früher von uns nachgewiesen wurde, bedarf ihre Bildung unter den vorliegenden Umständen keiner weiteren Ausführung.

Bei dieser Destillation zeigen die zuerst übergehenden Tropfen eine schwach blaue Färbung, ein Zeichen, dass hierbei eine Spur des einfachen Thioacetophenons vorübergehend auftritt.

Das Disulfid ist aber nur ein Theil des Productes der Einwirkung von Schwefelammonium auf Acetophenon. Der nicht erstarrende Theil des Oeles, aus welchem das Disulfid gewonnen war, wurde von Letzterem zuerst durch starkes Abkühlen und Absaugen, dann durch Destillation mit Wasserdampf möglichst befreit. Dabei ging unter geringer Schwefelwasserstoffabspaltung auch ein Theil des nicht erstarrenden Oeles über. Die Analyse des getrockneten Rückstandes, welcher einen schwachen lauchartigen Geruch besitzt, ergab folgende Werthe in Procenten.

Analyse: Gef. Procente: C 68.35, H 6.46, S 25.1.

Ein anderes Präparat, welches nicht mit Dampf behandelt und von dem Disulfid nur durch die Krystallisation des letzteren in

starker Winterkälte möglichst getrennt war, lieferte nachstehende Werthe.

Analyse: Gef. Procente: C 67.59, H 6.09, S 26.32.

Diese Zahlen entfernen sich ziemlich erheblich von den Werthen, welche einem geschwefelten Thioacetophenon entsprechen würden.

Analyse: Ber. für C_8H_8S .

Procente: C 70.58, H 5.89, S 23.53.

Dafür, dass in dem Oel kein Thioacetophenon enthalten ist, spricht aber besonders der Umstand, dass es beim Erhitzen sich nicht blau färbt. Nur wenn man es sehr schnell stark erhitzt, tritt vorübergehend schwache Blaufärbung auf. Bei 160° beginnt Schwefelwasserstoff auszutreten, bei 230° ist eine lebhafte Gasentwicklung im Gange. Wird nunmehr abdestillirt, so erhält man ein ungefärbtes Destillat, welches viel Aethylbenzol neben wenig Styrol enthält, während zugleich Ströme von Schwefelwasserstoff entweichen. Im braungefärbten Rückstande finden sich die beiden mehrfach erwähnten Diphenylthiophene und freier Schwefel.

Der Nachweis des Styrols geschah durch Ueberführung in das bei $74-75^\circ$ schmelzende Dibromid. Das Aethylbenzol wurde vom Styrol in der früher angegebenen Weise getrennt. Es ging zwischen 132 und 133° völlig über.

Die durch Krystallisation von einander getrennten Diphenylthiophene gaben bei der Analyse die folgenden Werthe:

Ber. für $C_{16}H_{12}S$ in Procenten: C 81.36, H 5.08.

Gefunden für den Körper vom Schmp. 119° » 80.92, » 5.48.

» » » » » » 152° » 80.90, » 5.18.

Auch hier bildet sich das niedriger schmelzende Diphenylthiophen viel reichlicher als der isomere Körper. Beimengungen des letzteren bewirken, dass der Schmelzpunkt des ersteren bei $121-122^\circ$ gefunden wird. Erst nach wiederholtem Umkrystallisiren bleibt er bei 119° constant.

Engler hat bei Beschreibung seines Versuches die Concentration des von ihm verwendeten Alkohols nicht angegeben. Da er auch das Ausfallen eines Oeles nicht erwähnt, ist anzunehmen, dass er stärkeren Alkohol als wir gebraucht hat. Um seinen Versuch auch unter diesen Bedingungen zu wiederholen, wurde in folgender Weise verfahren. 100 g Acetophenon wurden in 1500 ccm Alkohol gelöst. Die Mischung wurde bei Zimmertemperatur erst mit Ammoniak, dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Dabei krystallisirte ein grosser Theil des gebildeten Ammoniumhydrosulfids alsbald in Blättchen aus, während kein Oel abgeschieden wurde. Die Mischung blieb nun während 6 Wochen unter zeitweiligem Zuleiten von Schwefelwasserstoff sich selbst überlassen. Nach 14 Tagen bemerkte man neben

dem ausgeschiedenen Ammoniumsulfid eine geringe Menge eines dickflüssigen Oeles und später Krystalle von Schwefel. Nach 6 Wochen wurde vom Schwefel abgossen und mit Wasser gefällt, wobei sich ein gelbes Oel abschied. Letzteres wurde durch Filtration getrocknet und destillirt. Nachdem etwas Alkohol, dem Spuren von Aethylsulfid beigemischt waren, unter 100° übergegangen war, stieg das Thermometer (im Dampf) schnell auf 170° , es erschienen einige Tropfen des blauen Oeles, während Ströme von Schwefelwasserstoff entwichen. Weiterhin ging ein farbloses Destillat über, von welchem ca. 40 ccm erhalten wurden. Bei $220\text{--}250^{\circ}$ fing das Destillat an, in der Röhre zu erstarren. Mit der Destillation wurde erst aufgehört, als nichts mehr überging. Von den erstarrenden Producten wurden etwa 12 g gewonnen. In der Retorte blieb eine schwarze, theerartige Masse zurück, welche viel freien Schwefel enthielt. Die unter 200° überdestillirte Flüssigkeit wurde fractionirt destillirt. Einige Cubikcentimeter gingen unter 100° über (Aethylalkohol und Aethylsulfid). Ca. 20 ccm destillirten zwischen 130 und 150° ; diese Fraction wurde als ein Gemenge von Aethylbenzol (zu ungefähr $\frac{3}{4}$) und von Styrol (zu ca. $\frac{1}{4}$) in der öfter beschriebenen Weise erkannt. Das Thermometer stieg dann schnell bis auf 200° , wobei etwa 10 ccm destillirten, welche aus Acetophenon bestanden. Bei diesem Versuche hat sich, abweichend von den früher beschriebenen Darstellungen, wo das Acetophenon völlig verschwunden war, ein Theil des Acetophenons der Einwirkung des Schwefelammoniums entzogen, weil letzteres aus dem starken Alkohol zum grossen Theil auskrystallisirte. Dass die bei 200° siedende Fraction aus Acetophenon bestand, wurde ausser an dem Geruche der Substanz durch die Darstellung des Phenylhydrazons, das bei 105° schmolz, constatirt.

Das in der Röhre und der Vorlage erstarnte Destillat wurde in Aceton gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Es enthielt nicht unerhebliche Mengen von freiem Schwefel, welcher durch Kochen mit Natronlauge beseitigt wurde. Es gelang dann leicht die Trennung dieser Substanz in die beiden oft erwähnten Diphenylthiophene weiter durchzuführen. Es wurden einige Gramm des bei 119° schmelzenden $\alpha\beta'$ -Diphenylthiophens und mehr als 1 g des bei 152° schmelzenden $\alpha\alpha'$ -Diphenylthiophens von Paal erhalten.

Die Analysen ergaben diesen Formeln entsprechende Werthe:

Ber. für $C_{16}H_{12}S$ in Procenten:	C	81.36,	H	5.08.
Gefunden beim Körper vom Schmp. 119° :	»	80.95,	»	5.07.
»	»	»	»	152° : » 80.98, » 5.18.

Wir haben also auch hier, der Vorschrift Engler's folgend, nur Diphenylthiophene aus den krystallisirenden Producten des Destillates erhalten. Da auch Engler eine bei 119° schmelzende Substanz auf dem gleichen Wege gewonnen hat, so wäre ohne Weiteres der Schluss

zulässig, dass der Körper, welchen Engler in der Hand hatte, thatsächlich mit dem $\alpha\beta'$ -Diphenylthiophen identisch sei, wenn nicht die von Engler ausgeführten Analysen sehr erheblich von dessen Zusammensetzung abweichende Werthe geliefert hätten. Die von Engler mitgetheilten Zahlen sind folgende:

Gef. Proc.: C 69.21, 69.49, 70.02, 69.10, H 4.95, 4.43, 4.45, 5.06, 5.06, S 24.15, 24.39.

Ber. für Thiacetophenon (C_8H_8S): Proc.: C 70.85, H 5.89, S 23.53.

» » Diphenylthiophen, $C_{16}H_{12}S$: » » 81.36, » 5.08, » 13.56.

Nach den Analysen würde es also geradezu ausgeschlossen erscheinen, dass das Product Engler's ein Diphenylthiophen gewesen sein könnte. Nach unseren Erfahrungen ist aber diese Möglichkeit durchaus nicht unwahrscheinlich. Es wurde früher angeführt, dass die Diphenylthiophene in ihre Lösungen in Aceton und in Alkohol nicht unerhebliche Mengen von Schwefel mitnehmen, von welchem sie durch Krystallisation, auch wenn diese noch so oft wiederholt wird, nicht getrennt werden können. Dieser Umstand hat uns, bevor wir ihn erkannten, bei der Analyse der Diphenylthiophene nicht geringe Schwierigkeiten bereitet, so zwar, dass auch wir dabei Werthe fanden, welche den von Engler mitgetheilten sehr nahe kommen. Bei der Darstellung der Thiophene aus Zimmtsäure und Schwefel war zuerst so verfahren worden, dass wir die Schmelze mit Alkohol auskochten und das Product aus Weingeist umkrystallisirten. Da dieses ausgezeichnet krystallisirte, glaubten wir eine reine Substanz in Händen zu haben, und analysirten das Präparat, welches bei 119° anfang zu schmelzen und bei 124° ganz verflüssigt war.

Wir erhielten dabei folgende Werthe, welche nur beim Schwefel von den Zahlen Engler's abweichen:

Gef. Proc.: C 69.08, 69.1, 69.26; H 4.6, 4.48, 4.51; S 26.27, 26.45.

Nach Abtrennung des beigemengten Schwefels wurden aus demselben Präparate die beiden Diphenylthiophene in reinem Zustande gewonnen.

Aus diesen Thatsachen dürfte sich die Erklärung der Differenzen Engler's und unserer Beobachtungen wohl ergeben.

Da die Einwirkung des Schwefelammoniums auf Aldehyde sowohl als auf Ketone sehr leicht erfolgt, so zwar, dass manche Ketone, wie schon Engler gezeigt hat, nur auf diesem Wege in schwefelhaltige Verbindungen (unter gleichzeitiger Reduction) übergeführt werden, haben wir Versuche auch mit solchen Substanzen unternommen, welche von Schwefelwasserstoff direct nicht angegriffen werden. Es schien uns namentlich von Interesse, die Producte kennen zu lernen, welche durch Schwefelammonium aus Traubenzucker und ähnlichen Substanzen

gebildet werden. Die Reindarstellung dieser schwefelhaltigen Verbindungen, die zum Theil sehr leicht zersetzlich sind, begegnet aber nicht geringen Schwierigkeiten. Wir hoffen, bald über diese Versuche weiter berichten zu können.

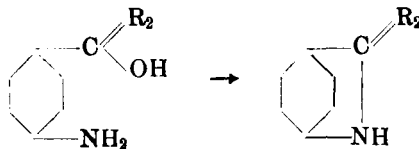
Freiburg i. B. Universitätslaboratorium.

186. Otto Dimroth und Johannes Thiele: Zur Reduction der Nitrobenzylchloride.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. April.)

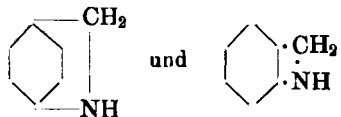
In der Absicht, die Muttersubstanz der Farbstoffe der Triphenylmethanreihe zu studiren, reducirten O. und G. Fischer¹⁾ *p*-Nitrobenzylacetat mit Zinnchlorür und Salzsäure, und erhielten nach dem Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff eine bei 95° schmelzende Base, welche sie als *p*-Amidobenzylalkohol ansahen. Sie stellten eine Reihe von Derivaten dar, und aus der Thatsache, dass das Chlorhydrat sich beim Erhitzen unter Gewichtsabnahme gelb färbte, schlossen sie, dass die bei der Farbstoffbildung aus den Farbbasen der Triphenylmethanreihe angenommene Reaction, Bildung einer Kohlenstoff-Stickstoffbindung nach dem Schema



wenigstens partiell auch bei dem *p*-Amidobenzylalkohol eintrete.

Gelegentlich einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung über die Reduction der Nitrobenzylchloride erhielten wir dieselbe Base aus dem *p*-Nitrobenzylchlorid und fanden, dass dieselbe nicht *p*-Amidobenzylalkohol, sondern *p*-Diamidobenzylsulfid ist.

Lellmann und Stickel²⁾ erhielten aus *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid durch Reduction mit Zinnchlorür in der Siedehitze amorphe Basen, *p*- und *o*-Benzylenimid, polymere Formen der Verbindungen:



¹⁾ Diese Berichte 24, 724.

²⁾ Diese Berichte 19, 1611.