

enthaltende Aetherrückstand war, im Gegensatz zu dem oben beschriebenen, nicht krystallinisch, und es gelang auch nur unter grossen Verlusten, die Säure aus heissem Wasser krystallinisch zu erhalten. Sie schied sich immer nur als Oel ab, das erst nach längerem Stehen im Eisschrank zu derben, aus Prismen zusammengesetzten Krystalldrusen erstarrte. Bei dem Umkrystallisiren aus Wasser tritt jedesmal wieder theilweise Zersetzung ein, und ein skatolähnlicher Geruch entwickelt sich. Versuche, aus anderen Lösungsmitteln umzukrystallisiren, hatten noch weniger Erfolg. Die Krystalle wurden analysirt, nachdem sich beim weiteren Umkrystallisiren der Schmelzpunkt von 107° nicht mehr geändert hatte.

0.1637 g Sbst.: 0.4104 g CO_2 , 0.0796 g H_2O . — 0.1386 g Sbst.: 8.8 ccm N (23° , 769 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Ber. C 69.81, H 5.82, N 7.41.

Gef. » 70.04, » 5.42, » 7.49.

Mit Kaliumnitrit gab die reine Säure in essigsaurer Lösung keine krystallisirte Nitrosoverbindung, es schieden sich vielmehr Oeltropfen ab, die sich allmählich zu einer harzigen Substanz zusammenballten.

514. H. Apitzsch: Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Ketone.

[II. Mittheilung aus dem Pharmac.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. August 1905.)

Vor einiger Zeit habe ich in diesen Berichten¹⁾ über einen alkalilöslichen, orangerothen Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$ Mittheilung gemacht, den ich bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Dibenzylketon erhielt und wegen seines Verhaltens auf Grund der in Gemeinschaft mit F. Metzger²⁾ ausgeführten Untersuchung als 1-Keto-2.6-diphenyl-4-thio-3.5-phenedithiol bezeichnete. Nachdem ich bereits auf die Bildung eines analogen Körpers aus Diäthylketon hingewiesen, habe ich nun inzwischen gemeinsam mit Hrn. A. Freymuth das Verhalten dieses und einer Reihe anderer Ketone gegen Schwefelkohlenstoff und Aetzkali näher untersucht und gefunden, dass alle untersuchten Ketone von dem Typus $\text{R}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{R}$, wobei R ein H-Atom oder einen aliphatischen oder aromatischen Rest bedeutet, in analoger Weise wie

¹⁾ Diese Berichte 37, 1599 [1904].

²⁾ F. Metzger, Inaug.-Dissertation, Erlangen 1904. II. Ueber ein Einwirkungsproduct von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Dibenzylketon.

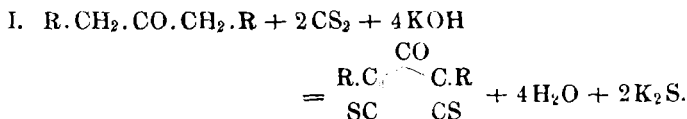
Dibenzylketon mit Schwefelkohlenstoff und Aetzkali unter Bildung thio-phenolartiger, orangerother Körper reagiren. Jedoch kommt diesen neuen Verbindungen nicht die durch die allgemeine Formel I ausgedrückte



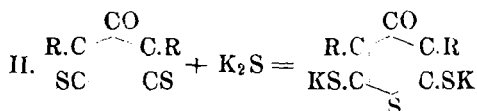
Constitution zu. Vielmehr enthalten die Moleküle dieser Säuren und ihrer Derivate nach den Analysen ein C-Atom weniger als Formel I verlangt, während die für die übrigen Elemente gefundenen Zahlen der Formel I entsprechen.

Bei einer analytischen Nachprüfung der aus Dibenzylketon dargestellten rothen Säure hat sich auch für diese eine um ein C-Atom kleinere Formel, d. h. die Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{OS}_3$ ergeben.

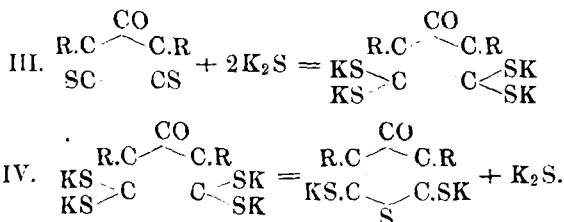
Formeln und Bildungsgleichungen der beschriebenen Verbindungen (l. c.) sind demnach zu verwerfen, hingegen dürften folgende allgemeine Gleichungen und Formel II ein Bild von der Entstehung und Zusammensetzung dieser Körper geben:



Das in dieser Gleichung angenommene Zwischenproduct lagert entweder sofort 1 Mol. Kaliumsulfid an, wobei direct das Kaliumsalz der Säure entsteht (Gleichung II), oder es bildet mit 2 Mol. Kalium-



sulfid ein Additionsproduct, welches wieder in 1 Mol. Kaliumsulfid und 1 Mol. Kaliumsalz zerfällt (Gleichung III und IV).



Die Körper sind demnach als Derivate des hypothetischen Penthiophens aufzufassen. Es wäre also z. B. die aus Diäthylketon

erhaltene Säure als γ -Keto- β, β_1 -dimethyl- α, α_1 -dithiolphthio-phen zu bezeichnen.

Da es bis jetzt nicht gelungen ist, die angenommenen Zwischenproducte zu fassen, so wird die Richtigkeit obiger Gleichungen durch weitere Versuche zu begründen sein.

Durch Destillation von α -methylglutarsaurem Natrium mit Phosphortrisulfid erhielt Krekeler¹⁾ β -Methyl-penthiophen, $C_9H_5S.CH_3$, einen durch charakteristische Reactionen ausgezeichneten Kohlenwasserstoff. Dieser würde die Muttersubstanz des aus Aethylmethylketon gewonnenen Thiophenols sein. Gelingt es, dieses durch Reduction in den genannten Kohlenwasserstoff überzuführen, so ist die obige Constitutionsformel der neuen Verbindungen bewiesen. Dahin zielende Versuche werden so bald als möglich in Angriff genommen werden.

Im Folgenden sei das experimentelle Material über die Säuren und ihre Derivate mitgetheilt, die wir beim Behandeln von Diäthylketon, Methyl-äthylketon, Dipropylketon, Aethyl-benzylketon, Methyl-benzylketon und Aceton mit Schwefelkohlenstoff und Aetzkali erhielten.

Voran stelle ich die analytischen Ergebnisse der gemeinsam mit A. Freymuth vorgenommenen Nachprüfung der aus Dibenzylketon gewonnenen Säure.

Experimenteller Theil.

Orangerothe Säure $C_{17}H_{12}OS_3$. Zur Analyse aus Essigester umkrystallisirt, enthält Krystallessigester und wurde bei 105–110° im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Schmp. 165°.

0.1636 g Sbst.: 0.3739 g CO_2 , 0.0345 g H_2O . — 0.1551 g Sbst.: 0.3539 g CO_2 , 0.0531 g H_2O . — 0.1374 g Sbst.: 0.3124 g CO_2 , 0.0482 g H_2O .

$C_{17}H_{12}OS_3$. Ber. C 62.14, H 3.69.

Gef. » 62.33, 62.23, 62.01, » 3.73, 3.83, 3.92.

0.1337 g Sbst.: 0.2863 g $BaSO_4$. — 0.1124 g Sbst.: 0.2382 g $BaSO_4$. — 0.1135 g Sbst.: 0.2425 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{12}OS_3$. Ber. S 29.30. Gef. S 29.40, 29.16, 29.34.

Kaliumsalz. Erhalten durch Eindampfen der wässrigen Lösung im Vacuum.

0.3307 g Sbst.: 0.0925 g K_2SO_4 . — 0.4312 g Sbst.: 0.1217 g K_2SO_4 .

$C_{17}H_{10}OS_3K_2 + 12H_2O$. Ber. K 12.61. Gef. K 12.56, 12.67.

Natriumsalz. Aus Alkohol-Aether krystallisirt, enthält es Krystallalkohol.

0.3539 g Sbst.: 0.1069 g Na_2SO_4 . — 0.2991 g Sbst.: 0.0914 g Na_2SO_4 . — 0.1122 g Sbst.: 0.0344 g Na_2SO_4 .

$C_{17}H_{10}OS_3Na_2 + 2C_2H_5.OH$. Ber. Na 9.92. Gef. Na 9.66, 9.91, 9.94.

¹⁾ Diese Berichte 19, 3268 [1886].

Ammoniumsalz. Dargestellt aus der wässrigen Lösung, enthielt kein Krystallwasser, verliert aber sehr leicht Ammoniak, deshalb in einer Ammoniakatmosphäre über Natronkalk getrocknet.

0.2042 g Sbst.: 10.95 ccm $\text{N}_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.2756 g Sbst.: 14.8 ccm $\text{N}_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.2118 g Sbst.: 11.5 ccm $\text{N}_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{OS}_3(\text{NH}_3)_2$. Ber. NH_3 9.39. Gef. NH_3 9.12, 9.13, 9.24.

0.1797 g Sbst.: 12 ccm N (15° , 733 mm). — 0.2522 g Sbst.: 16.9 ccm N (16° , 739 mm). — 0.1702 g Sbst.: 11.5 ccm N (15° , 733 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{OS}_3(\text{NH}_3)_2$. Ber. N 7.73. Gef. N 7.54, 7.63, 7.68.

Baryumsalz. Es krystallisirt sowohl aus wässriger, als auch aus wässrig-alkoholischer, mit Aether versetzter Lösung mit 12 Mol. Krystallwasser. Substanz lufttrocken analysirt.

0.2872 g Sbst.: 0.0997 g BaSO_4 . — 0.2986 g Sbst.: 0.1034 g BaSO_4 . — 0.3404 g Sbst.: 0.1178 g BaSO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{OS}_3\text{Ba} + 12\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 20.21. Gef. Ba 20.43, 20.38, 20.37.

Dimethyläther. Aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 167° .

0.0690 g Sbst.: 0.1628 g CO_2 , 0.021 g H_2O . — 0.161 g Sbst.: 0.377 g CO_2 , 0.0624 g H_2O . — 0.1689 g Sbst.: 0.3302 g BaSO_4 . — 0.1264 g Sbst.: 0.2162 g BaSO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{OS}_3(\text{CH}_3)_2$. Ber. C 63.99, H 4.53, S 26.99.

Gef. » 64.35, 63.86, » 4.70, 4.34, » 26.84, 26.74.

Diäthyläther. Aus Aceton und Wasser umkrystallisirt. Schmp. 141.5° . Die Substanz wurde im Vacuumtrockenschrank bei 115° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1393 g Sbst.: 0.336 g CO_2 , 0.0676 g H_2O . — 0.1388 g Sbst.: 0.3348 g CO_2 , 0.065 g H_2O . — 0.0988 g Sbst.: 0.1791 g BaSO_4 . — 0.1036 g Sbst.: 0.1888 g BaSO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{OS}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Ber. C 65.56, H 5.26, S 25.02.

Gef. » 65.78, 65.79, » 5.43, 5.24, » 24.89, 25.02.

Dipropyläther. Aus Essigester und Petroläther umkrystallisirt. Schmp. 88° .

0.2126 g Sbst.: 0.5245 g CO_2 , 0.1134 g H_2O . — 0.1666 g Sbst.: 0.409 g CO_2 , 0.0880 g H_2O . — 0.1046 g Sbst.: 0.1767 g BaSO_4 . — 0.1432 g Sbst.: 0.2410 g BaSO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{OS}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_2$. Ber. C 66.93, H 5.80, S 23.32.

Gef. » 67.28, 66.95, » 5.97, 5.91, » 23.20, 23.11.

Dibenzyläther. Aus Aceton und Wasser umkrystallisirt. Schmp. 131° . Ueber Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

0.1601 g Sbst.: 0.4295 g CO_2 , 0.0694 g H_2O . — 0.1365 g Sbst.: 0.3666 g CO_2 , 0.0593 g H_2O . — 0.1816 g Sbst.: 0.2536 g BaSO_4 . — 0.1453 g Sbst.: 0.2016 g BaSO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{OS}_3(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Ber. C 73.17, H 4.76, S 18.92.

Gef. » 73.17, 73.25, » 4.85, 4.86, » 19.17, 19.05.

Dibenzoyl ester. Aus Essigester und Petroläther umkrystallisirt. Schmp. 142° .

0.1748 g Sbst.: 0.4441 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1038 g Sbst.: 0.2634 g CO₂, 0.0382 g H₂O. — 0.1368 g Sbst.: 0.1805 g BaSO₄. — 0.0856 g Sbst.: 0.110 g BaSO₄.

C₁₇H₁₀OS₃(CO C₆H₅)₂. Ber. C 69.35, H 3.85, S 17.93.
Gef. » 69.29, 69.21, » 3.90, 4.12, » 17.86, 17.65

Reductionsproduct. Erhalten durch Reduction der Säure C₁₇H₁₂OS₃ mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig, umkrystallisirt aus absolutem Alkohol. Schmp. 136.5°.

0.1236 g Sbst.: 0.3451 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.1160 g Sbst.: 0.3252 g CO₂, 0.0646 g H₂O. — 0.1534 g Sbst.: 0.1322 g BaSO₄. — 0.1701 g Sbst.: 0.1458 g BaSO₄.

C₁₇H₁₆OS. Ber. C 76.06, H 6.02, S 11.94.
Gef. » 76.15, 76.46, » 6.30, 6.23, » 11.83, 11.78.

Dieses Reductionsproduct, sowie die bei der Belichtung der Säure C₁₇H₁₂OS₃ in indifferenten Lösungsmitteln entstehenden Körper sollen noch eingehend untersucht werden. Ueber Letztere ist noch kein neues analytisches Material vorhanden.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Diäthylketon.

Darstellung der Säure C₇H₈OS₃.

In einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben von ca. 700 ccm Inhalt werden 50 g Diäthylketon, 130 g gepulvertes Aetzkali und 180 g Schwefelkohlenstoff mehrere Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Das Gemisch färbt sich allmählich dunkelbraun, und nach längerem Stehen beginnt unter Erwärmung eine Reaction, die sich unter lebhaftem Sieden des Schwefelkohlenstoffs innerhalb einer Stunde vollzieht. Die Reaction lässt sich durch Erwärmen auf dem Wasserbade wesentlich beschleunigen, doch empfiehlt sich das Verfahren wegen der in grosser Menge entstehenden harzigen Nebenproducte nicht. Nach Beendigung der Reaction wurde die überstehende Flüssigkeit — überschüssiges Keton und Schwefelkohlenstoff — von der festen Masse abgossen, diese mit Wasser aufgenommen und der Rest des Schwefelkohlenstoffs und Ketons durch Extrahiren mit Aether entfernt. Aus der alkalischen Flüssigkeit, welche von dem in ihr gelösten Aether durch Durchsaugen eines lebhaften Luftstromes befreit war, wurde schliesslich unter guter Abkühlung durch verdünnte Salzsäure die freie Säure unter lebhafter Schwefelwasserstoff-Entwicklung abgeschieden, nachdem die anfangs gebildeten harzigen Schmierer möglichst abfiltrirt waren. Die Säure bildet so einen braunrothen, noch theilweise verharzten Niederschlag, der durch wiederholtes Auflösen und Wiederausfällen mit Natronlauge resp. verdünnter Salzsäure gereinigt werden konnte. Einen bequemen Weg zur Reindarstellung dieser und folgender Säuren bietet ihr Verhalten gegen Natriumacetatlösung, worin sie im Gegensatz zu den harzigen Schmierern leicht löslich sind. Nach dem Digeriren mit Natriumacetat und Ausfällen mit verdünnten Mineralsäuren stellte die Säure einen hellorange bis dunkelgelb gefärbten, meist schon in Nadeln krystallisirten Niederschlag dar, der sich gut absaugen und mit Wasser, dem etwas

Salzsäure zugefügt war, auswaschen liess. Die Ausbeute an so gereinigtem, zunächst auf Thon, dann über Schwefelsäure und Aetzkali im Vacuum getrockneten Rohproduct betrug durchschnittlich 15—18 g.

Die Substanz war in Essigester, heissem Alkohol, Toluol, Xylol, Aethylenbromid ziemlich leicht, in Aether, Benzol, Chloroform, kaltem Alkohol schwer, in Ligroin und Petroläther sehr schwer löslich.

Zur Analyse wurde die Säure aus einem siedenden Gemisch von Chloroform und Aethylenbromid (1:2) umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sie sich in orangegefärbten, länglichen Prismen ab, die sich bei 157° unter Aufschäumen zersetzen. Die Schmelzpunkte dieser und aller nachfolgenden freien Säuren und Ester schwanken je nach der Schnelligkeit des Erhitzens innerhalb einiger Grade, da sich die Substanzen bei höherer Temperatur allmählich zersetzen. Bei gleichmässigem und schnellem Erhitzen zersetzen sie sich unter Aufschäumen bei bestimmten Temperaturen.

Das umkrystallisirte Product wurde vor der Analyse im langsamen Luftstrom bei 110° im Vacuumtrockenschrank bis zur Gewichtconstanz getrocknet.

0.1855 g Sbst.: 0.2814 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 0.1923 g Sbst.: 0.6574 g Ba SO₄.

C₇H₈OS₃. Ber. C 41.12, H 3.96, S 47.08.

Gef. » 41.37, » 4.23, » 46.94.

Natriumsalz. 1 g Thiophenol wurde in eine aus 0.23 g Natrium und 10 ccm Alkohol bereitete Natriumäthylatlösung allmählich unter etwaigen Abkühlen eingetragen und das Salz mit absolutem Aether gefällt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether erhält man das Salz völlig rein in gelben, in Alkohol und in Wasser leicht löslichen Krystallen, die 2 Moleküle Krystallalkohol enthalten. Ausbeute aus 6 g Phenol 9.28 g Natriumsalz, entsprechend 9.78 g der Theorie. 0.4228 g Substanz wurden bis zur Gewichtconstanz im heissen Luftstrom bei 140° erhitzt. Gewichtsverlust 0.1119 g. — 0.2572 g Sbst.: Gewichtsverlust 0.0687 g

C₇H₆OS₃Na₂ + 2 C₂H₅.OH. Ber. Alkohol 27.05. Gef. Alkohol 26.47, 26.71.

0.3213 g Sbst.: 0.1347 g Na₂SO₄. — 0.2805 g Sbst.: 0.1182 g Na₂SO₄.

C₇H₆OS₃Na₂ + 2 C₂H₅.OH. Ber. Na 13.54. Gef. Na 13.60, 13.66.

0.3037 g Sbst.: 0.1767 g Na₂SO₄.

C₇H₆OS₃Na₂. Ber. Na 18.57. Gef. Na 18.50.

Salze der Schwermetalle fallen aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes verschieden gefärbte Niederschläge aus.

Das Blei-, Ferri-, Kupfer- und Zinn-Salz ist braun, das Ferro- gelbgrün, das Mercuri- fleischfarben und das Silber-Salz erdbeerfarben.

Dimethyläther. 5 g Natriumsalz, in 20 ccm Alkohol gelöst, wurden 30 Minuten mit 6 g Jodmethyl am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Verjagen des überschüssigen Jodmethyls wurde der Aether durch Wasser abgeschieden und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 123°.

Ausbeute 3 g. Der Aether war in Wasser, Petroläther und Ligroin schwer löslich.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Aceton und Wasser umkrystallisirt und bei 100° im Vacuum getrocknet.

0.1416 g Sbst.: 0.2404 g CO₂. — 0.1219 g Sbst.: 0.2071 g CO₂, 0.0562 g H₂O. — 0.1172 g Sbst.: 0.3543 g BaSO₄. — 0.1299 g Sbst.: 0.3936 g BaSO₄.

C₉H₁₂OS₃. Ber. C 46.49, H 5.22, S 41.40.

Gef. » 46.30, 46.33, » —, 5.16, » 41.51, 41.61.

Das Molekulargewicht des Dimethyläthers wurde nach der kryoskopischen Methode in Aethylenbromid bestimmt.

0.3606 g Sbst.: 30.74 g C₂H₄Br₂, 0.6° Δ. — 0.2832 g Sbst.: 32.91 g C₂H₄Br₂, 0.438° Δ.

C₉H₁₂OS₃. Ber. M 232.3. Gef. M 230, 232.

Diäthyläther. Dieser wurde in analoger Weise aus 1.5 g Natriumsalz und 12 g Aethylbromid dargestellt. Die Ausbeute betrug 1.09 g gegenüber 1.15 g der Theorie. Der Aether ist in allen üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich. Aus heissem Ligroin umkrystallisirt, bildet er prächtige, grosse Prismen von strohgelber Farbe. Schmp. 70°.

0.1465 g Sbst.: 0.2708 g CO₂, 0.0825 g H₂O. — 0.1112 g Sbst.: 0.2058 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1134 g Sbst.: 0.3066 g BaSO₄. — 0.1428 g Sbst.: 0.3830 g BaSO₄.

C₁₁H₁₆OS₃. Ber. C 50.71, H 6.21, S 36.95.

Gef. » 50.41, 50.47, » 6.30, 6.35, » 37.12, 36.83.

Dibenzyläther. Er wurde dargestellt aus 2 g Natriumsalz und 1.48 g Benzylchlorid. Ausbeute = 2.3 g. Bildet farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 65.5—66°. Er löst sich leicht in allen gebräuchlichen Solventien, mit Ausnahme von kaltem Wasser, Petroläther und Ligroin, und wurde zur Analyse aus Ligroin umkrystallisirt.

0.1339 g Sbst.: 0.3233 g CO₂, 0.0657 g H₂O. — 0.0846 g Sbst.: 0.2034 g CO₂, 0.0410 g H₂O. — 0.1043 g Sbst.: 0.1901 g BaSO₄. — 0.0965 g Sbst.: 0.1750 g BaSO₄.

C₂₁H₂₀OS₃. Ber. C 65.57, H 5.25, S 25.02.

Gef. » 65.85, 65.57, » 5.49, 5.30, » 25.03, 24.9.

Die Aether werden von verdünnter, heisser Natronlauge nicht angegriffen. In heisser Salzsäure und in concentrirter Schwefelsäure sind sie mit gelber Farbe löslich und fallen auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus.

Diacetylester. Zu seiner Gewinnung wird eine wässrige Lösung des Natriumsalzes mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid bis zum Verschwinden des Geruches nach Anhydrid gut durchgeschüttelt, wobei der Ester sich als röthlich-gelber Niederschlag abscheidet. Aus dem Filtrat lässt sich auf Zusatz von Essigsäurean-

hydrid noch eine kleine Menge des Esters gewinnen. Aus Lignoïn umkrystallisirt, bildet er kleine gelbe Nadeln, welche sich beim Erhitzen auf 100° roth färben und unscharf zwischen 109—112° unter Aufschäumen zersetzen. Ausser in Wasser, ist der Ester in allen Lösungsmitteln löslich. Er lässt sich sehr leicht verseifen.

0.1231 g Sbst.: 0.2072 g CO₂, 0.0481 g H₂O. — 0.1124 g Sbst.: 0.1880 g CO₂, 0.0442 g H₂O. — 0.1139 g Sbst. 0.2757 g BaSO₄. — 0.1044 g Sbst.: 0.2528 g BaSO₄.

C₁₁H₁₃O₃S₃. Ber. C 45.79, H 4.20, S 33.36.
Gef. » 45.90, 45.62, » 4.37, 4.40, » 33.24, 33.25.

Dibenzoyl ester. Zur wässrigen Lösung von 2 g Natriumsalz wurde so lange tropfenweise unter gutem Schütteln Benzoylchlorid zugegeben, bis der Geruch hiernach nicht mehr verschwand. Der entstandene gelbe Niederschlag wird mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet, sodann mit Aether oder Benzol aufgenommen. Auf Zusatz von Petroläther krystallisirt der Ester beim Verdunsten der Lösung aus. Er wurde durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Lignoïn gereinigt. Schmp. 105°.

0.1212 g Sbst.: 0.2044 g BaSO₄.

C₂₁H₁₆O₃S₃. Ber. S 23.33. Gef. S 23.16.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Aethyl-methyl-keton.

Darstellung der Säure C₆H₆OS₃. Diese wurde analog dem zur Darstellung der Säure C₇H₈OS₃ oben beschriebenen Verfahren aus 50 g Aethylmethylketon, 150 g Aetzkali und 200 g Schwefelkohlenstoff gewonnen. Doch wurde das bereits mit Natriumacetat behandelte Rohproduct zur weiteren Reinigung mit Aceton aufgenommen und diese Lösung mit viel Wasser versetzt, wodurch noch amorphe Nebenproducte ausgefällt werden. Aus der wässrigen Acetonlösung wird die Säure selbst mittels verdünnter Salzsäure in feinen, orangerothern Nadeln abgeschieden. Nach nochmaligem Umlösen aus Aceton — Wasser — Salzsäure wird sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aceton und Petroläther in analysenreinen Zustand übergeführt. Sie bildet dann ein aus kleinen Prismen bestehendes, orangerotheres Krystallpulver vom Schmp. 144.5—145°.

Ausser in Aceton, Alkohol, Essigester und Eisessig ist der Stoff schwer löslich.

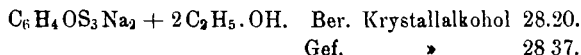
0.1197 g Sbst.: 0.1658 g CO₂, 0.0380 g H₂O. — 0.1079 g Sbst.: 0.3980 g BaSO₄.

C₆H₆OS₃. Ber. C 37.85, H 3.19, S 50.57.
Gef. » 37.88, » 3.55, » 50.65.

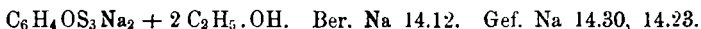
Natriumsalz. Es wurde in der oben beschriebenen Weise dargestellt und krystallisirte in gelben, zu Drusen vereinigten Schüpp-

chen, welche 2 Moleküle Krystallalkohol enthalten, welchen es nur langsam verliert.

0.2256 g Sbst.: 0.0640 g Gewichtsverlust beim Erwärmen im heissen Luftstrom bis zu 150°.



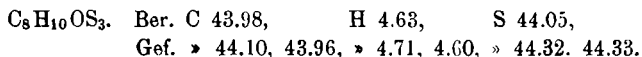
0.2812 g Sbst.: 0.1240 g Na_2SO_4 . — 0.1582 g Sbst.: 0.0694 g Na_2SO_4 .



Aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes wurde ein dunkelorangegefärbtes Bleisalz, ein olivgrünes Ferri-, ein blassgrünes Ferro-, ein braunes Kupfer-, ein hellgelbes Mercuri-, ein grünlich-gelbes Silber- und ein rothbraunes Zinn-Salz erhalten.

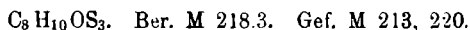
Dimethyläther. Er wurde dargestellt aus dem Natriumsalz und Jodmethyl. Zur Reinigung wurde seine Acetonlösung mit Thierkohle behandelt. Er bildet schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 89.5° und ist in den üblichen Solventien, mit Ausnahme von Wasser und Petroläther, leicht löslich.

0.1778 g Sbst.: 0.2876 g CO_2 , 0.075 g H_2O . — 0.1216 g Sbst.: 0.1960 g CO_2 , 0.0500 g H_2O . — 0.1586 g Sbst.: 0.5120 g BaSO_4 . — 0.1388 g Sbst.: 0.4482 g BaSO_4 .



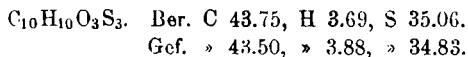
Das Molekulargewicht wurde nach der kryoskopischen Methode in Benzol bestimmt.

0.1644 g Sbst.: 13.8 g C_6H_6 , 0.280 Δ . — 0.3072 g Sbst.: 13.8 g C_6H_6 , 0.505° Δ .



Diacetylesther. Der Ester wurde entsprechend der Acetylverbindung der aus Diäthylketon gewonnenen Säure dargestellt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn stellt er rothe Nadeln vom Schmp. 85.5—86° dar. Er wird sehr leicht verseift und ist in allen Lösungsmitteln, ausser in Wasser und Petroläther, leicht löslich.

0.1288 g Sbst.: 0.2054 g CO_2 , 0.0447 g H_2O . — 0.1248 g Sbst.: 0.3166 g BaSO_4 .



Ein Nachweis der Carbonylgruppe, welche zweifellos in allen diesen Säuren noch enthalten ist, konnte auch bei der vorliegenden Säure aus Methyläthylketon bis jetzt nicht erbracht werden, obwohl zu erwarten war, dass in diesem Fall der eine vorhandene Orthosubstituent eine geringere Hinderung ausüben würde.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Dipropyl-keton.

Dieses Keton reagirt mit Schwefelkohlenstoff und Kalilauge bedeutend schwerer. Man thut gut, dem Reaktionsgemisch einige Tropfen Wasser zuzufügen und bis zum Beginn der Reaction auf dem Wasserbade zu erwärmen. Unter diesen Umständen ist die Reaction zwischen 10 g Keton, 20 g Aetzkali und 25 g Schwefelkohlenstoff nach Verlauf von 2 Stunden beendet.

Das gebildete Product wird genau wie oben beschrieben gereinigt und bildet dann rothgelbe Flocken, die in Benzol, Essigester, Chloroform und Alkohol leicht, in Wasser, Ligroin und Petroläther schwer löslich sind. Aus Chloroform und Petroläther erhält man den Körper in orangerothen Nadeln vom Schmp. 118°. Die Ausbeute an reinem Phenol war gering und betrug aus 20 g Keton ca. 1 g.

0.1026 g Sbst.: 0.1757 g CO₂, 0.051 g H₂O. — 0.0853 g Sbst.: 0.2580 g BaSO₄.

C₉H₁₂OS₃. Ber. C 46.49, H 5.22, S 41.40.

Gef. » 46.70, » 5.56, » 41.53.

Verhalten von Methyl-benzyl-keton gegen Schwefel- kohlenstoff und Aetzkali.

Nachdem ein Versuch, das Methylbenzylketon mittels der Grignard-schen Reaction nach Blaise¹⁾ aus Benzylchlorid, Magnesium und Acetonitril darzustellen, nur sehr geringe Mengen des gewünschten Ketons neben viel Dibenzyl ergeben hatte, wurde das Keton durch trockne Destillation eines innigen Gemisches von 150 g essigsäurem und 300 g phenylessigsäurem wasserfreiem Calcium²⁾ in einer Ausbeute von 210 g Rohproduct gewonnen. Die von 210—230° siedenden Fractionen wurden über die Bisulfidverbindung in ein reines Product vom Sdp. 213—214° übergeführt. (Ausbeute 42 g.)

Lässt man 10 g Keton, 20 g Kalilauge und 25 g Schwefelkohlenstoff auf einander einwirken, so tritt die Reaction sofort in der Kälte ein und ist nach 30 Minuten beendet. Die wässrige Kaliumsalzlösung war hier durch eine geringe Menge eines gelblichen Niederschlages getrübt. Dieser konnte, da zu geringe Mengen zu Gebote standen, nicht näher untersucht werden. Allem Anschein nach lag keine einheitliche Substanz vor, sondern ein Gemenge von zwei oder mehr Verbindungen.

Das aus dem Kaliumsalz durch verdünnte Salz-säure abgeschiedene hellrothe Phenol wurde nach der Reinigung mit Natriumacetat aus Chloroform und Petroläther umkrystallisirt. Feine Nadelchen vom Schmp. 135°. Die Ausbeute an Rohproduct betrug 5 g.

¹⁾ Compt. rend. 132, 38 u. 978[1901]; 133, 1217.

²⁾ Henry B. Hill u. J. Hale (Americ. chem. Journ. 33, 1 [1905]; erhielten aus 30 g Phenylacetat und 45 g Acetat 7.2 g Keton.

Ausser in Essigester und in Chloroform war die Substanz schwerlöslich.

0.1256 g Sbst.: 0.2428 g CO₂, 0.0366 g H₂O. — 0.1140 g Sbst.: 0.218 g CO₂, 0.0324 g H₂O. — 0.1263 g Sbst.: 0.3502 g BaSO₄.

C₁₁H₈OS₃. Ber. C 52.32, H 3.20, S 38.12.

Gef. » 52.72, 52.15, » 3.26, 3.18, » 38.07.

Verhalten von Aethyl-benzyl-keton gegen Schwefelkohlenstoff und Aetzkali.

Dieses Keton wurde durch trockne Destillation aus phenylessigsaurem und propionsaurem Calcium, welche in molekularem Verhältniss innig gemischt waren, dargestellt. Die Rohausbeute aus 267 g der möglichst entwässerten Salze betrug 105 g, woraus 31 g reines Keton vom Sdp. 225—226° gewonnen wurden.

Wurden 31 g Keton, 80 g Aetzkali und 100 g Schwefelkohlenstoff gemischt, so trat bald eine lebhaft Reaction ein, die nöthigenfalls durch Abkühlen gemässigt wurde. Im übrigen wurde wie bei der Darstellung der früheren Säuren verfahren.

Die Rohausbeute betrug 11.28 g Thiophenol, welches in Alkohol, Chloroform, Aceton und Essigester leicht, in Petroläther und Ligroin schwer löslich war. Aus Aceton und Petroläther krystallisirte dieser Körper in rothen Kryställchen vom Schmp. 146°.

Zur Analyse wurde die aus Essigester umkrystallisirte Säure im heissen Luftstrom bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.0882 g Sbst.: 0.1754 g CO₂, 0.0310 g H₂O. — 0.1162 g Sbst.: 0.3074 g BaSO₄.

C₁₂H₁₀OS₃. Ber. C 54.07, H 3.79, S 36.12.

Gef. » 54.23, » 3.93, » 36.32.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Aceton.

Während die Reindarstellung der vorher beschriebenen rothen Säuren keinen wesentlichen Schwierigkeiten begegnete, gelang es trotz zahlreicher, in mannigfacher Weise modificirter Versuche nicht, das bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Kalilauge auf Aceton entstandene Product in eine analysirbare Form überzuführen. Es besteht kein Zweifel, dass die Reaction, welche beim Erwärmen ziemlich schnell, bei Zimmertemperatur langsamer eintritt, in derselben Richtung wie bei den andern untersuchten Ketonen verläuft.

Die entstehende Säure verharzt aber ungemein leicht und scheint auch in ihren Salzen wenig beständig zu sein.

Das aus dem Reactionsproduct mit verdünnter Salzsäure abgeschiedene Phenol stellte einen rothbraunen amorphen Niederschlag dar, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Auch die Versuche, die Säure über

ein Schwermetallsalz (Kupfersalz) zu reinigen, d. h. ein solches mittels Schwefelwasserstoff zu zerlegen und die frei werdende Säure in einem geeigneten Lösungsmittel aufzunehmen, schlugen fehl.

Zur Erklärung dieses abweichenden Verhaltens sei auf die vergeblichen Versuche¹⁾, das Penthiophen selbst darzustellen, hingewiesen.

515. L. Tschugaeff:

Ueber complexe Verbindungen organischer Imide. Succinimidkupfer-Derivate.

[Zweite Mittheil. a. d. chem. Laborat. der k. techn. Hochschule zu Moskau²⁾].

(Eingegangen am 21. Juli 1905.)

Vor mehr als einem Jahre³⁾ habe ich in diesen Berichten über eine Reihe complexer Succinimidkupferverbindungen Mittheilung gemacht, welche eine eigenthümliche Combination des Atomcomplexes $(\text{Su})_2\text{Cu}$ ⁴⁾ mit je zwei Molekülen Ammoniak resp. primärer Amine vorstellen: $(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 2a$ ⁴⁾.

Auch die Existenz einer anderen Verbindungsreihe, welche aus der ersteren durch theilweise Hydrolyse entsteht, ist daselbst angedeutet worden.

In der vorliegenden Abhandlung soll über die im weiteren Verfolg diesbezüglicher Untersuchungen erzielten Resultate berichtet werden.

Zunächst werden wir uns mit den Bildungsweisen resp. Darstellungsmethoden der nach der Formel $(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 2a$ zusammengesetzten Diaminverbindungen beschäftigen.

Im ganzen stehen uns zur Zeit vier Reactionen zur Verfügung, welche zur Darstellung dieser Verbindungen benutzt werden können.

1. Die in der ersten Mittheilung angegebene Reaction, welche in der Wechselwirkung von Kupferchlorid (1 Mol.) mit Succinimid (2 Mol.)⁵⁾ und Amin in weingeistiger Lösung besteht, ist zwar recht allgemein

¹⁾ Diese Berichte 19, 3268 [1886].

²⁾ Mitgetheilt in der Sitzung der Russ. phys.-chem. Gesellschaft am 29. April 1901. (Sitzungsbericht Nr. 5.)

³⁾ Diese Berichte 37, 1479 [1904].

⁴⁾ Durch das Symbol Su soll in dieser Abhandlung der Succinimidrest $\text{C}_2\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot$ durch a das Amin $\frac{1}{2}$ bezeichnet werden.

⁵⁾ In der ersten Mittheilung steht irrthümlicherweise: 1 $\frac{1}{2}$ Mol.