

573. Emil Fromm und Paul Ziersch: Ueber Thioderivate der Ketone.

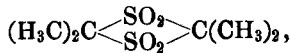
[III. Mittheilung <sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 1. October 1906.)

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B., Abtheilung der philosophischen Facultät.]

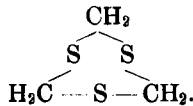
Thioderivate von 1,3-Diketonen.

Wislicenus hat Aceton durch Phosphorpentasulfid in Duplosulfacetone,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , übergeführt <sup>2)</sup>, Autenrieth hat das Duplosulfacetone zum entsprechenden Disulfon,

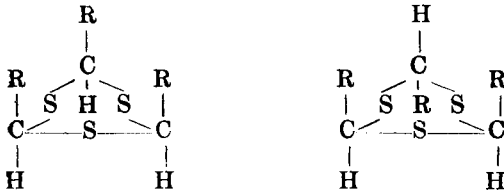


oxydirt <sup>3)</sup>. Baumann und Fromm haben gezeigt, dass Aldehyde Schwefelwasserstoff addiren, Ketone aber nicht <sup>4)</sup>. Baumann und Fromm haben ferner gezeigt, dass alle Carbonylverbindungen, Aldehyde wie Ketone, durch Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Salzsäure in tripolymeren Thiocarbonylverbindungen, Trithioaldehyde und Trithioketone, verwandelt werden.

Der symmetrisch gebaute Formaldehyd liefert nur einen Trithioformaldehyd,



Alle übrigen, unsymmetrisch gebauten Aldehyde liefern je zwei stereomere Trithioaldehyde <sup>5)</sup>.



Diese bei den Trithioaldehyden durchweg bestätigte Regel entspricht durchaus der Lehre von der Lagerung der Atome im Raume.

<sup>1)</sup> Vergl. Baumann und Fromm, diese Berichte **22**, 1035, 2592 [1889]; sowie **28**, 895 [1895].

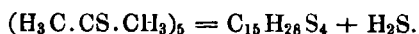
<sup>2)</sup> Zeitschr. für Chem. 1869, 324.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **20**, 375 [1887].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **22**, 1037 [1889]. <sup>5)</sup> Diese Berichte **24**, 1419 ff. [1891].

Den bei den Trithioaldehyden gefundenen Gesetzmässigkeiten entsprechend, sollten die Trithioketone jeweils nur in einer Form vorkommen, wenn sie sich von symmetrisch gebauten Ketonen (z. B. Aceton) ableiten, in zwei stereomeren Formen, wenn sie von un-symmetrischen Ketonen (z. B. Acetophenon) abgeleitet werden.

In der That erhielten Baumann und Fromm aus Aceton nur ein Trithioaceton<sup>1)</sup>,  $(\text{H}_3\text{C}.\text{CS}.\text{CH}_3)_3$ , und neben dieser Verbindung ein Product von höherem Molekulargewicht, das Tetrathio-penton<sup>2)</sup>, welches durch Abspaltung von einem Molekül Schwefelwasserstoff aus 5 Molekülen Thioaceton entstanden sein konnte:



Aus dem Acetophenon hätten nach der oben entwickelten Theorie zwei stereoisomere Trithioacetophenone entstehen sollen. Baumann und Fromm vermochten indessen nur ein beständiges Trithioacetophenon<sup>3)</sup>,  $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CS}.\text{CH}_3)_3$ , zu isoliren. Statt des anderen unbeständigen Trithioacetophenons erhielten sie eine um 1 Mol. Schwefelwasserstoff ärmere Verbindung, das Anhydrotriacetophenondisulfid<sup>4)</sup>, welches nach der folgenden Gleichung entstanden sein konnte:



Demnach ist die Lehre von der Lagerung der Atome im Raume bisher in allen Punkten durch die Trithioaldehyde bestätigt. Bei den Trithioketonen fehlt es dagegen an einer beweiskräftigen Bestätigung dieser Lehre, wenn auch die beim Acetophenon gefundenen That-sachen nicht gegen die Theorie sprechen.

Eine Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus Thioaldehyden ist bisher nie beobachtet; eine solche findet aber sowohl beim Thioaceton, als auch beim Thioacetophenon gelegentlich statt.

Wir haben in der vorliegenden Arbeit die Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Ketone auch auf die 1.3-Diketone ausgedehnt.

Die 1.3-Diketone addiren Schwefelwasserstoff ebenso wenig wie die Monoketone; dagegen werden die 1.3-Diketone, Acetylaceton, Methyl-acetylaceton und Dimethyl-acetylaceton ebenso wie die Monoketone durch Schwefelwasserstoff in Gegenwart von gasförmiger Salzsäure glatt in Thioderivate übergeführt.

Während aber bei der Schwefelung der Monoketone stets tripolymere Verbindungen entstehen, bilden sich aus den 1.3-Diketonen unter denselben Bedingungen nur dipolymere Verbindungen. Die

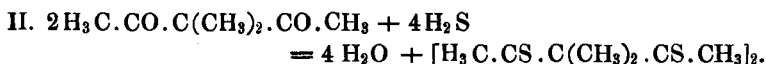
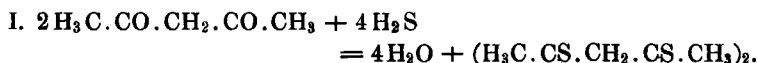
<sup>1)</sup> Diese Berichte **22**, 1035, 2593 [1889].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **22**, 1044 [1889].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **28**, 895 [1895].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **28**, 904 [1895].

Reaction verläuft also in den einfachen Fällen, nämlich beim Acetylaceton und beim Dimethylacetylaceton, nach den folgenden Gleichungen:



Beim Methylacetylaceton wird die Gleichung, wie unten gezeigt wird, etwas complicirter.

Wir nennen den Körper, der aus Acetylaceton erhalten worden ist, Duplo-acetylaceton-tetrasulfid, analog den Körper aus Dimethylacetylaceton Duplo-dimethylacetylaceton-tetrasulfid.

Da die Polymerisirung nur an den Thiocarbonylgruppen vor sich gegangen sein kann, so kommen für das Duplo-acetylaceton-tetrasulfid die zwei folgenden und für das Duplodimethylacetylaceton-tetrasulfid analoge Formeln in Betracht:



Gegen die Formel I spricht zunächst die Thatsache, dass beide in Frage kommenden Körper durchaus farblos sind, während alle Stoffe, die eine echte Thiocarbonylgruppe enthalten, intensiv gefärbt sind. So haben Baumann und Fromm vom monomolekularen Thioaceton berichtet, dass es ein violettblaues Gas, und vom monomolekularen Thioacetophenon, dass es ein blaues Oel darstelle<sup>1)</sup>; so hat insbesondere Gattermann gezeigt<sup>2)</sup>, dass die monomolekularen Thioketone, welche durch die Einwirkung von Thiophosgen und Aluminiumchlorid auf aromatische Verbindungen entstehen, durchweg intensiv gefärbt sind.

Gegen die Formel I spricht aber auch die ausserordentliche Beständigkeit der in Frage kommenden Körper gegen kochendes Wasser, gegen Bleioxydnatron und gegen hohe Temperaturen. So bleibt also für Duploacetylaceton-tetrasulfid nur die Formel II und für das Duplodimethylacetylaceton-tetrasulfid nur die entsprechende Formel III übrig.



Diese Formeln finden eine merkwürdige Analogie in der Formel IV des Tetraäthylnhexasulfids, welche von Fromm und Mangler<sup>3)</sup> für die von Baumann und Bongartz<sup>4)</sup> entdeckte Substanz aufgestellt worden ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 900 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2870 [1895].

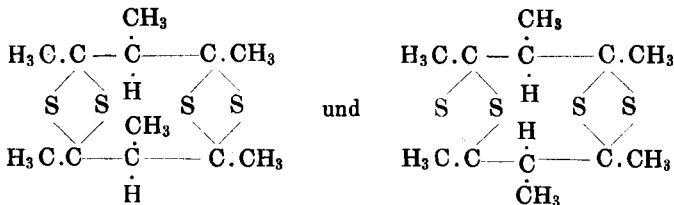
<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 204 [1901].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 19, 2182 [1886].

Der analogen Formulirung entspricht auch eine Analogie im Verhalten beider Körpergruppen. So sind die Duplodiketotetrasulfide gegen Alkalien bei hohen Temperaturen ebenso beständig wie das Tetraäthylhexasulfid; so werden unsere neuen Körper, ebenso wie jenes Hexasulfid, von Brom heftig angegriffen und augenscheinlich tiefgreifend aufgespalten. Ein Vergleich des Verlaufs der Oxydation bei den Duplodiketotetrasulfiden einerseits und beim Tetraäthylhexasulfid andererseits soll nachher gezogen werden.

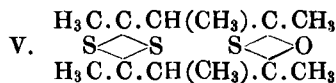
Im Einklang mit den Formeln II und III der Duplodiketotetrasulfide steht es auch, dass stets nur eine Form jedes dieser Körper und niemals eine isomere Form gefunden wurde.

Wenn indessen die Reaction beim Methylacetylaceton ebenso verlief wie beim Acetylaceton und beim Dimethylacetylaceton, so konnte man das Auftreten von Stereoisomerie im Sinne der folgenden Formeln erwarten:



Es entstehen auch in der That bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure auf Methylacetylaceton zwei Körper. Diese Körper sind jedoch nicht Stereomere, denn sie haben nicht dieselbe Zusammensetzung. Beide Körper entsprechen ausserdem nicht der Summenformel eines Duplomethylacetylacetontetrasulfids.

Der Körper, welcher bei dieser Reaction in schlechterer Ausbeute entsteht und übrigens nicht ganz rein erhalten werden konnte, entspricht der Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_3\text{O}$  eines Duplo-methylacetylaceton-oxytrisulfids und dürfte vielleicht nach Formel V constituirt sein. Der Körper aber, welcher in sehr guter Ausbeute

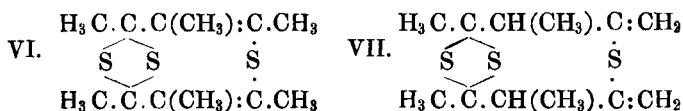


entsteht, weniger löslich ist und sehr gut gereinigt werden kann, entspricht der Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{S}_3$  eines Duplo-methylacetylaceton-trisulfids. Wir haben es hier ohne Zweifel wieder mit einer Reaction zu thun analog jener, welche beim Aceton zum Tetrathio-penton und beim Acetophenon zum Anhydrotriacetophenondisulfid (s. o.)

führte, und dürfen demnach diesen Vorgang wohl analog den früher beobachteten formuliren:



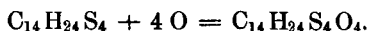
Die in der Gleichung angedeutete Abspaltung von Schwefelwasserstoff kann nach zwei Richtungen unter Bildung zweier doppelter Bindungen erfolgt sein, sodass dem Duplo-methylacetylaceton-trisulfid die Formel VI oder VII zukommen muss:



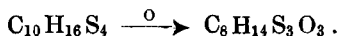
Einen Anhaltspunkt für die Wahl zwischen diesen zwei Formeln bietet das Verhalten der Duplodiketosulfide gegen Oxydationsmittel. Merkwürdiger Weise werden alle drei Sulfide von Permanganat in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure verschieden stark angegriffen. Es erscheint nicht sehr auffällig dass das Duplomethylacetylaceton-trisulfid VI oder VII,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{S}_3$ , bei der Oxydation zwei Kohlenstoffatome verliert und in ein Duplo-methylacetylaceton-trioxytrisulfid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}_3\text{O}_3$ , übergeht. Der Verlust zweier Kohlenstoffatome ist hier durch die zwei Paar Doppelbindungen des Ausgangsmaterials mehr als hinreichend erklärt.

Auffällig ist es aber, dass die beiden anderen Duplodiketotetrasulfide sich bei der Oxydation verschieden verhalten, obwohl sie doch analoge Constitution besitzen.

Das Duplodimethylacetylaceton-tetrasulfid nimmt nämlich bei der Oxydation lediglich vier Atome Sauerstoff auf und geht in ein Duplo-dimethylacetylaceton-tetraoxytetrasulfid über:



Das Duploacetylaceton-tetrasulfid endlich verliert bei der Oxydation nicht nur zwei Kohlenstoffatome, wie das ungesättigte Sulfid, sondern auch noch ein Schwefelatom oder ein Mol. Schwefelwasserstoff:



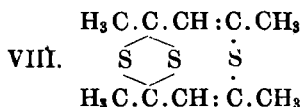
So entsteht aus diesem Product ein Duplo-acetylaceton-trioxytrisulfid, welches übrigens weiter zu einem Duplo-acetylaceton-tetraoxytrisulfid,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}_3\text{O}_4$ , und einem Duplo-acetylaceton-pentaoxytrisulfid,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}_3\text{O}_5$ , oxydirt werden kann.

Wenn wir annehmen, dass bei der letzterwähnten Oxydation der Schwefelwasserstoff in derselben Richtung abgespalten wird, wie bei der Synthese des Duplomethylacetylacetontrisulfids, so kommen wir zur folgenden Erklärung des scheinbar so verworrenen Bildes:

Da das Duplo-dimethylacetylaceton-tetrasulfid III weder bei der Synthese, noch bei der Oxydation Schwefelwasserstoff verliert, so muss der Grund dieser Beständigkeit wohl in der erschöpfenden Methylierung des Ausgangsmaterials gesucht werden.

Deshalb könnte man für das Duplo-methylacetylaceton-trisulfid die Formel VI vorziehen und die Formel VII verwerfen.

Folgerichtig ist dann anzunehmen, dass das Duplo-acetylaceton-tetrasulfid bei der Oxydation in erster Phase unter Verlust von Schwefelwasserstoff in die nicht isolirte Verbindung VIII übergeht,

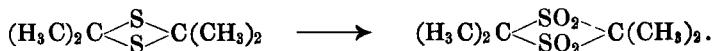


welche ebenso wie die Verbindung VI bei weiterer Oxydation zwei Kohlenstoffatome verliert und drei Atome Sauerstoff aufnimmt. So wären das Duplo-acetylaceton-trioxytrisulfid und das Duplo-methylacetylaceton-trioxytrisulfid einander homolog. Wie übrigens diese beiden Oxydationsproducte zu formuliren und wo die Sauerstoffatome derselben zu localisiren sind, darüber müssen spätere Untersuchungen Klarheit schaffen.

Die Oxydation des Duplodimethylacetylacetontetrasulfids, welche ohne jede Spaltung verläuft, regt zu einer Betrachtung über die gegenseitige sterische Behinderung zweier Schwefelatome in der Gruppe



Autenrieth hat gezeigt<sup>1)</sup>, dass das Duplosulfacetone zu einem Disulfon oxydirt werden kann:



Hier werden auf jedes Schwefelatom zwei Sauerstoffatome aufgenommen, von einer sterischen Behinderung ist also nicht die Rede.

Das Duplodimethylacetylacetontetrasulfid enthält die Gruppe  $\text{> : C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \text{C : <}$  zwei Mal in einem beständigen Ringe. In diesem Falle wird auf jedes Schwefelatom nur noch ein Sauerstoffatom aufgenommen. Eine sterische Behinderung an der Aufnahme von Sauerstoff liegt vor. Man kann sich die Oxydation vielleicht folgendermaassen vorstellen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 375 [1887].

Das oben erwähnte Tetraäthylhexasulfid nimmt endlich nach **Baumann und Bongartz**<sup>1)</sup> auf drei Atome Schwefel nur noch zwei Atome Sauerstoff auf. **Fromm und Mangler** haben wahrscheinlich gemacht<sup>2)</sup>, dass diese Reaction nach dem folgenden Schema verläuft:



In diesem Falle ist die sterische Behinderung bei der Aufnahme von Sauerstoff am stärksten, weil die Gruppe  $\text{>C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \langle \text{---} \rangle \\ \text{S} \end{array} \text{C} \text{<}$  nicht nur in einem beständigen Ringe steht, sondern auch mit noch zwei Schwefel-Atomen verkettet ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung der Duplodiketosulfide.

50 g Diketon, gelöst in 100 ccm Alkohol, werden bei dauernder, guter Kühlung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man leitet dann einige Blasen Salzsäuregas und endlich einen grossen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff ein. Die Lösung färbt sich nach einigen Stunden gelb bis rothgelb und verwandelt sich allmählich in einen Krystallbrei. Man saugt scharf ab und wäscht die auf dem Filter gesammelten Krystalle mit wenig Alkohol.

#### Duplo-acetylaceton-tetrasulfid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}_4$ .

Dieses Sulfid aus Acetylaceton wird sehr oft aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und scheidet sich aus diesem Mittel in weissen Krystallen vom Schmp.  $161^\circ$  ab. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol.

0.1495 g Sbst.: 0.2490 g  $\text{CO}_2$ , 0.719 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1510 g Sbst.: 0.5299 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}_4$ . Ber. C 45.39, H 6.09, S 48.52.

Gef. » 45.42, » 6.37, » 48.21.

0.1009 g Sbst. brachten in 10 g Naphtalin eine Erniedrigung von  $0.3^\circ$  hervor.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}_4$ . Ber. M 264. Gef. M 233.

Durch zweitägiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird die neue Verbindung nicht verändert. Bei der trocknen Destillation für sich, aber auch bei der Destillation mit Zinkstaub und mit Kupferpulver geht das Sulfid unverändert über. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Sulfid auf, wird aber durch Wasser unverändert wieder gefällt. Brom in Chloroformlösung greift das Sulfid dagegen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2882 [1886].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 204 [1901].

heftig an. Es entweicht Bromwasserstoff in Strömen, und es entsteht eine krystallisirte Substanz, welche sich indessen sehr leicht zersetzt und deshalb nicht näher untersucht wurde.

Durch Jodmethyl wird das Sulfid beim Kochen unter Rückfluss nicht verändert. Bei 100° greift dagegen Jodmethyl das Sulfid an und spaltet es völlig auf, denn das Endproduct der Reaction ist Trimethylsulfinjodid vom Schmp. 211—213°.

#### Sulfide aus Methyl-acetylaceton.

Die nach dem oben erwähnten Verfahren dargestellte Krystallmasse besteht aus zwei Substanzen. Man kann die eine der Substanzen dadurch rein gewinnen, dass man die Krystallmasse wiederholt (15 Mal) in Chloroform auflöst und mit Alkohol fällt. In den Mutterlaugen bleibt die zweite Substanz verunreinigt mit Resten der ersten und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

#### Duplo-methylacetylaceton-oxytrisulfid, $C_{12}H_{20}S_3O$ .

Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, in geringer Ausbeute und nicht ganz rein erhalten. Schmp. 100°.

0.1566 g Sbst.: 0.3054 g  $CO_2$ , 0.1032 g  $H_2O$ . — 0.1042 g Sbst.: 0.2582 g  $BaSO_4$ .

$C_{12}H_{20}S_3O$ . Ber. C 52.11, H 7.30, S 34.80.

Gef. » 53.20, » 7.30, » 33.70.

Obwohl diese Analysen keineswegs gut mit den berechneten Werthen übereinstimmen, kann man doch wohl kaum zweifeln, dass eine allerdings nicht ganz reine Verbindung  $C_{12}H_{20}S_3O$  vorliegt.

#### Duplo-methylacetylaceton-trisulfid, $C_{12}H_{18}S_3$ .

Aus Chloroform durch Alkohol gefällt, Schmp. 193°.

0.1100 g Sbst.: 0.2246 g  $CO_2$ , 0.0713 g  $H_2O$ . — 0.1724 g Sbst.: 0.3526 g  $CO_2$ , 0.1066 g  $H_2O$ . — 0.1156 g Sbst.: 0.3136 g  $BaSO_4$ .

$C_{12}H_{18}S_3$ . Ber. C 55.76, H 7.00, S 37.24.

Gef. » 55.62, 55.75, » 7.25, 6.92, » 37.25.

0.1008 g Sbst. brachten in 10 g Naphtalin eine Erniedrigung von 0.27° hervor.

$C_{12}H_{18}S_3$ . Ber. M 258. Gef. M 261.

#### Duplo-dimethylacetylaceton-tetrasulfid, $C_{14}H_{24}S_4$ .

Aus Dimethylacetylaceton, gereinigt durch Auflösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol; Schmp. 227°.

0.1736 g Sbst.: 0.3336 g  $CO_2$ , 0.1197 g  $H_2O$ . — 0.1155 g Sbst.: 0.3349 g  $BaSO_4$ .

$C_{14}H_{24}S_4$ . Ber. C 52.43, H 7.55, S 40.02.

Gef. » 52.40, » 7.65, » 39.85.



### Oxydation der Duplodiketosulfide.

Die Duplodiketosulfide werden in wenig Benzol gelöst und so lange mit concentrirter Kaliumpermanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure versetzt und geschüttelt, bis die rothe Farbe bestehen bleibt. Man entfärbt nun durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid völlig, hebt die Benzollösung ab, schüttelt die wässrige Lösung wiederholt mit Benzol aus und dampft die vereinigten Benzollösungen ein.

#### Oxydationsproducte des Duplo-acetylaceton-tetrasulfids.

Die Oxydation dieses Stoffes liefert zwei Producte, die in Wasser verschieden schwer löslich sind. Der in Wasser schwerer lösliche Körper ist  $C_8H_{14}S_3O_4$ , der leichter lösliche  $C_8H_{14}S_3O_5$ . Diese Stoffe können nur durch sehr häufiges Umkrystallisiren getrennt werden.

#### Duploacetylaceton-tetraoxytrisulfid, $C_8H_{14}S_3O_4$ .

Löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Schmp. 275°. Man trocknete bei 100° bis zur Gewichtsconstanz, da sonst die Analysen schwankende Werthe ergaben.

0.1036 g Sbst.: 0.1370 g  $CO_2$ , 0.0544 g  $H_2O$ . — 0.1081 g Sbst.: 0.1400 g  $CO_2$ , 0.0511 g  $H_2O$ . — 0.0751 g Sbst.: 0.0990 g  $CO_2$ , 0.0307 g  $H_2O$ . — 0.1386 g Sbst.: 0.1782 g  $CO_2$ , 0.0602 g  $H_2O$ . — 0.1181 g Sbst.: 0.3068 g  $BaSO_4$ .



Ber. C 35.52,

H 5.23,

S 35.58.

Gef. » 36.07, 35.36, 35.95, 35.01, » 5.89, 5.30, 4.58, 4.85, » 35.70.

Die Verbrennungen dieses Körpers haben viele Schwierigkeiten gemacht, einmal, weil man erst erfahren musste, dass ein Trocknen bis zur Gewichtsconstanz durchaus erforderlich ist, und dann, weil man nur schwer zu der Ueberzeugung gelangte, dass bei dieser Oxydation zwei Kohlenstoffatome und ein Schwefelatom abgesprengt worden sind. Schliesslich hat bei den Verbrennungen dieser Substanz die Dennstedt'sche Methode sehr gute Dienste geleistet.

0.1122 g Sbst. brachten in 10 g Naphtalin eine Erniedrigung von 0.270° hervor.

$C_8H_{14}S_3O_4$ . Ber. M 270. Gef. M 290.

Versuche, die Constitution dieser Substanz zu erweisen, haben bisher greifbare Erfolge nicht gezeitigt, hauptsächlich deshalb, weil sich das Oxydationsproduct mit den meisten Reagentien nicht umsetzt. Benzoylchlorid und Natronlauge sind ohne Einfluss auf das Tetroxytrisulfid; aus siedendem Anilin, aus heisser, concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure wird es unverändert wiedergewonnen. Brom in Chloroformlösung, Zinkstaub und Eisessig sind ohne Wirkung auf das Oxydationsproduct. Das einzige Reagens, das auf das Duplo-

acetylacetontetraoxytrisulfid einwirkt, ist Alkali. Durch dieses Mittel wird aber unser Stoff so weitgehend aufgespalten, dass es bisher nicht möglich war, die einzelnen Spaltungsproducte zu isoliren.

Duplo-acetylaceton-trioxytrisulfid,  $C_8H_{14}S_3O_3$ .

Werden die wässrigen Mutterlaugen des Tetraoxytrisulfids im Vacuum eingedampft, so fällt das Duplo-acetylaceton-trioxytrisulfid aus. Dieser Stoff wird aus Wasser umkrystallisirt und schmilzt rein bei  $225^\circ$ .

0.1344 g Sbst.: 0.1842 g  $CO_2$ , 0.700 g  $H_2O$ . — 0.1199 g Sbst.: 0.3300 g  $BaSO_4$ .

$C_8H_{14}S_3O_3$ . Ber. C 37.75, H 5.55, S 37.82.

Gef. » 37.38, » 5.84, » 37.80.

0.1045 g Sbst. brachten in 10 g Naphtalin eine Erniedrigung von  $0,26^\circ$  hervor.

$C_8H_{14}S_3O_3$ . Ber. M 254. Gef. M 281.

Duplo-acetylaceton-pentaoxytrisulfid,  $C_8H_{14}S_3O_5$ .

Sowohl das Trioxytrisulfid, als auch das Tetraoxytrisulfid lassen sich durch Permanganat und Schwefelsäure weiter oxydiren. Man löst wieder in Benzol und setzt das Permanganat unter anhaltendem Schütteln bis zur dauernden Rothfärbung hinzu. Das Ende der Oxydation wurde erst nach zweitägigem Schütteln in der Maschine erreicht. In beiden Fällen erhält man dieselbe Substanz, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei  $293^\circ$  schmilzt.

0.1584 g Sbst.: 0.1938 g  $CO_2$ , 0.0638 g  $H_2O$ . — 0.1083 g Sbst.: 0.2625 g  $BaSO_4$ .

$C_8H_{14}S_3O_5$ . Ber. C 33.53, H 4.93, S 33.59.

Gef. » 33.36, » 4.47, » 33.80.

0.1018 g Sbst. brachten in 10 g Naphtalin eine Erniedrigung von  $0,24^\circ$  hervor.

$C_8H_{14}S_3O_5$ . Ber. M 286. Gef. M 297.

Oxydationsproduct des Duplo-methylacetylaceton-trisulfids.

Duplo-methylacetylaceton-trioxytrisulfid,  $C_{10}H_{16}S_3O_3$ .

Weisse Krystalle aus Alkohol vom Schmp.  $255^\circ$ , schwer löslich in Wasser.

0.1564 g Sbst.: 0.2450 g  $CO_2$ , 0.0804 g  $H_2O$ . — 0.1265 g Sbst.: 0.3190 g  $BaSO_4$ .

$C_{10}H_{16}S_3O_3$ . Ber. C 42.81, H 5.74, S 34.32.

Gef. » 42.72, » 5.71, » 34.65.

0.1130 g Sbst. brachten in 10 g Naphtalin eine Erniedrigung von  $0,24^\circ$  hervor.

$C_{10}H_{16}S_3O_3$ . Ber. M 280. Gef. M 329

Oxydationsproduct des Duplo-dimethylacetylaceton-tetrasulfids.

Duplo-dimethylacetylaceton-tetraoxytetrasulfid,  $C_{14}H_{24}S_4O_4$ .

Zur Reinigung in Chloroform gelöst und mit Alkohol gefällt. Glänzend weisse Krystalle, die sich bei  $350^\circ$  zersetzen und in Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

0.1627 g Sbst.: 0.2600 g  $CO_2$ , 0.0928 g  $H_2O$ . — 0.1158 g Sbst.: 0.280 g  $BaSO_4$ .

$C_{14}H_{24}S_4O_4$ . Ber. C 43.70, H 6.29, S 33.36.  
Gef. » 43.58, » 6.39, » 33.20.

574. Eug. Grandmougin:

Einwirkung von Diazoverbindungen auf die  $\alpha$ -Oxy-naphtoësäure.

(Eingegangen am 13. October 1906.)

Trotz ihrer leichten Zugänglichkeit hat die  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure zur Herstellung von Azofarbstoffen nur geringe Verwendung gefunden, und es sind daher auch in der Literatur nur wenige Angaben über dieselben vorhanden<sup>1)</sup>. Vielleicht hängt diese geringe Verwendung mit der relativen Unbeständigkeit der  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure zusammen.

Bekannt ist die Thatsache der leichten Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe in der genannten Säure. So liefert salpetrige Säure unter Kohlensäureentwicklung das zugehörige  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol<sup>2)</sup>, und es war daher nicht unwahrscheinlich, dass die Diazoverbindungen in ähnlicher Weise wirken und zu Diazoderivaten des  $\alpha$ -Naphtols führen würden.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Lässt man auf eine alkalische Lösung der  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure 2 Mole Diazoniumchlorid einwirken, so entsteht mit guter Ausbeute das

$\alpha$ -Naphtol-disazo-benzol.

Das abgeschiedene Product wird mit verdünntem Alkali ausgekocht, um noch in geringen Mengen vorhandene Benzol-azo- $\alpha$ -oxynaphtoësäure zu entfernen, dann nach dem Trocknen aus Chloroform-

<sup>1)</sup> D. R.-P. 44170 und Zusätze, Friedländer II, 323; Griess, diese Berichte 11, 2199 [1878]; Nietzki und Guitermann, diese Berichte 20, 1275 [1887]; C. A. Bischoff, diese Berichte 23, 1910 [1890].

<sup>2)</sup> Nietzki und Guitermann, loc. cit.; Reverdin und Delaharpe, diese Berichte 26, 1274 [1893].