

dann mit absolutem Äther gewaschen und einige Zeit im Vakuum-exsiccator getrocknet.

0.4332 g Sbst. erfordern 17.81 ccm $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)₂. — 0.4264 g Sbst.: 0.3208 g Cs₂SO₄.

C₉H₁₂O₇Cs. Ber. Essigsäureanhydrid 20.99, Cs 54.71.
Gef. » » 20.97, » 55.25.

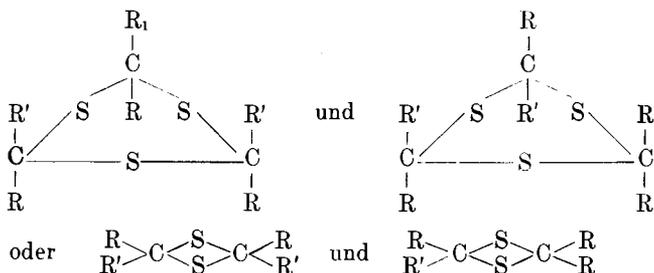
572. Emil Fromm: Über Thioderivate der Ketone.

(VI. Mitteilung¹⁾.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.,
Abteilung der Philosophischen Fakultät.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Im Einklang mit den Anschauungen der Stereochemie ist vom Trithioformaldehyd nur eine Modifikation aufgefunden worden, während alle anderen Aldehyde, soweit sie daraufhin untersucht wurden, stets zwei stereoisomere, tripolymerer Thioaldehyde geliefert haben. Im Einklang mit derselben Theorie steht es auch, daß das Aceton nur ein einziges Trithioacetone zu liefern imstande ist. Die Ketone mit zwei verschiedenen Radikalen R.CO.R' sollten nun nach derselben Theorie wieder zwei isomere Thioderivate liefern können:



Bisher sind jedoch alle Versuche, bei der Schwefelung solcher Ketone die beiden Isomeren aufzufinden, mißglückt. So erhielten Baumann und Fromm²⁾ aus Acetophenon nur ein Trithioacetophenon, C₂₄H₂₄S₃, und neben demselben ein an Schwefelwasserstoff ärmeres Produkt C₂₄H₂₂S₂. So erhielten ferner Fromm und Ziersch³⁾ aus

¹⁾ Vergl. Baumann und Fromm, diese Berichte **22**, 1035, 2592 [1889]; **28**, 895 [1895]; Fromm und Ziersch, diese Berichte **39**, 3599 [1906]; Fromm und Höller, diese Berichte **40**, 2978 [1907].

²⁾ Diese Berichte **28**, 897 [1895]. ³⁾ Diese Berichte **39**, 3599 [1906].

Methylacetylaceton statt zweier Isomere zwei verschiedene Produkte; nämlich Duplo-methylacetylaceton-oxytrisulfid, $C_{12}H_{20}S_3O$ und Duplo-methylacetylaceton-trisulfid, $C_{12}H_{18}S_3$. So erhielten endlich Fromm und Höller¹⁾ aus dem Benzalaceton nur ein einziges Duplobenzylidenthioacetone, $C_{20}H_{20}S_2$.

Die Fruchtlosigkeit des Suchens nach dem zweiten Isomeren in den genannten Fällen spricht zwar nicht durchaus gegen die Gültigkeit der Theorie, ist aber natürlich nicht gerade geeignet, dieselbe zu unterstützen. Daher dürfen wir es als eine besonders willkommene Stütze der Theorie von der Stereoisomerie der Thioaldehyde und -Ketone betrachten, daß es gelungen ist, aus dem Benzal-acetophenon zwei stereoisomere Stoffe zu erhalten, welche zwar nicht vollständig, aber doch halb geschwefelte Thioketone sind:



Diese Stereoisomeren sind in der unten folgenden, in Gemeinschaft mit Hrn. W. Lambrecht ausgeführten Arbeit beschrieben.

Durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Benzylidenacetone habe ich gemeinsam mit Höller¹⁾ das Duplo-benzyliden-thioacetone erhalten. Diese Verbindung hat ein außerordentlich großes Additionsvermögen gegenüber verdünnten Mineralsäuren gezeigt. Es war natürlich von besonderem Interesse, festzustellen, ob auch andere, analog dargestellte Stoffe diese Eigenschaft haben. Bei der Reaktion zwischen Schwefelammonium und Benzalacetophenon entstehen aber, wie oben bereits erwähnt worden ist, nur halb geschwefelte Stoffe, und diese entbehren der Additionsfähigkeit. Ein ganz geschwefeltes Produkt erhält man aus Benzalacetophenon zwar durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure, dasselbe ist aber frei von Salzsäure und auch nicht imstande, irgend eine Mineralsäure aufzunehmen. Es wird durch spätere eingehende Untersuchungen zu entscheiden sein, welcher Unterschied in der Konstitution des Duplobenzylidenthioacetons, $C_{20}H_{20}S_2$, von Fromm und Höller einerseits und des eben erwähnten bimolekularen Benzalithioacetophenons, $C_{20}H_{24}S_2$, andererseits besteht, da doch das eine Mineralsäuren leicht, das andere diese Säuren gar nicht addiert; vorläufig sind indessen die Ausbeuten an der Verbindung $C_{20}H_{24}S_2$ allzu schlechte.

In der Hoffnung, Stoffe von ähnlichem Additionsvermögen wie das Duplobenzylidenthioacetone zu erhalten, habe ich gemeinsam mit Hrn. Mc Kee das Dibenzal-acetone der Einwirkung von Schwefelwasserstoff

¹⁾ Diese Berichte 40, 2982 [1907].

sowohl in ammoniakalischer als auch in salzsaurer Lösung unterworfen. Bei den Reaktionen in Gegenwart von Ammoniak entstehen hier, je nach den Reaktionsbedingungen teils stickstoffhaltige teils stickstofffreie Stoffe. Die ersteren addieren infolge ihres Stickstoffgehaltes Säuren aller Art, sind aber natürlich keine Analoga des Duplobenzylidenthioacetons. Die stickstofffreien Stoffe sind gleichfalls wieder dem Duplobenzylidenthioacetone nicht analog; denn einmal sind sie durchaus nicht additionsfähig, und dann sind sie auch reicher an Schwefel als jener Körper. Man kommt unwillkürlich zu der Auffassung, daß bei der Entstehung der zuletzt erwähnten Stoffe die vorhanden gewesenen Additionsfähigkeiten zur Aufnahme von Schwefelwasserstoff verbraucht worden sind.

Gemeinsam mit W. Lambrecht: Abkömmlinge des Benzylidenacetophenons.

Das Ausgangsmaterial wurde nach den Angaben von v. Kostanecki und Roßbach¹⁾ gewonnen. Schwefelwasserstoff wirkt ohne Kondensationsmittel auf Benzylidenacetophenon nicht ein. Benutzt man Ammoniak als Kondensationsmittel, so ist es nicht gleichgültig, ob man zuerst Ammoniak oder den Schwefelwasserstoff in die Lösung des Benzylidenacetophenons einleitet.

β -Duplo-benzylidenacetophenon-monosulfid, $C_{30}H_{24}SO$.

Man leitet in eine alkoholische Lösung des Benzylidenacetophenons erst Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, dann unter guter Eiskühlung einen großen Überschuß von Ammoniak ein und läßt die Lösung über Nacht in der Kälte stehen. Dabei bildet sich ein amorpher, weißer Körper in fast quantitativer Ausbeute, welcher nach gründlichem Auswaschen mit Wasser und darauf folgendem Trocknen wiederholt in Chloroform gelöst und mit Alkohol gefällt wird. So erhält man schließlich einen reinen, aber amorphen Körper vom Schmp. 181° .

0.1067 g Sbst.: 0.3272 g CO_2 , 0.0601 g H_2O . — 0.0875 g Sbst.: 0.2663 g CO_2 , 0.0500 g H_2O . — 0.1070 g Sbst.: 0.0600 g $BaSO_4$. — 0.123 g Sbst.: 0.0660 g $BaSO_4$. — 0.1685 g Sbst.: 0.0900 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{24}SO$. Ber. C 83.33, H 5.55, S 7.40.

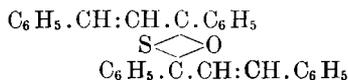
Gef. » 83.63, 82.90, » 6.26, 6.35, » 7.68, 7.35, 7.32.

0.3035 g Sbst. gaben in 10 g Naphthalin eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.5° .

Ber. Mol.-Gew. 432. Gef. Mol.-Gew. 426.

¹⁾ Diese Berichte **29**, 1492 [1896].

Nach diesen Daten haben wir es mit einer bimolekularen, nur zur Hälfte geschwefelten Verbindung zu tun. Das im Folgenden geschilderte Verhalten des neuen Körpers stimmt am besten mit der folgenden Formel eines β -Duplo-benzylidenacetophenon-monosulfids überein:



Diese Formel setzt voraus, daß das ungesättigte Keton zur einen Hälfte in ein Thioketon verwandelt worden ist, und daß dies letztere Produkt sich mit einem weiteren Molekül des unveränderten Ketons zu einer bimolekularen Verbindung vereinigt habe. Diese Formel läßt aber auch voraussehen, daß der Stoff in einer ganzen Reihe von stereomeren Modifikationen existieren kann; es ist uns gelungen, wenigstens noch eine dieser Modifikationen darzustellen.

Für die soeben gegebene Konstitutionsformel spricht das Verhalten des neuen Körpers sowohl bei der Einwirkung von Phenylhydrazin, als auch bei der trocknen Destillation, als auch endlich bei der Reduktion. Bei allen diesen Reaktionen liefert das β -Monosulfid Schwefelwasserstoff oder ein schwefelhaltiges Produkt neben demjenigen Stoff, der bei derselben Reaktion aus dem nicht geschwefelten Ausgangsketon selbst entsteht. Kocht man β -Duplo-benzylidenacetophenon-monosulfid mit Phenylhydrazin bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung in Eisessiglösung, so kann man aus der Lösung mit Wasser einen weißen Körper fällen, der mit dem Triphenyl-pyrazolin, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2$, identisch ist, welches Knorr und Laubmann¹⁾ aus Phenylhydrazin und Benzalacetophenon erhalten haben. Der Körper schmilzt übereinstimmend mit den Angaben jener Autoren bei 134° , löst sich in Alkohol mit schöner Fluorescenz und krystallisiert aus diesem Mittel in gelben, seideglänzenden Nadeln. Gleichfalls übereinstimmend mit den Angaben von Knorr und Laubmann liefert unser Produkt mit Brom das Tribromid vom Schmp. 179° .

Auch die Analyse lieferte die für Triphenyl-pyrazolin berechneten Werte:

0.0675 g Sbst.: 0.2095 g CO_2 , 0.047 g H_2O . — 0.1126 g Sbst.: 9.8 ccm N (26° , 742 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Ber. C 84.56, H 6.04, N 9.39.
Gef. » 84.60, » 7.80, » 9.43.

Bei der trocknen Destillation zersetzt sich das β -Duplobenzylidenacetophenonmonosulfid und liefert ein flüssiges Destillat, aus welchem

¹⁾ Diese Berichte **21**, 1210 [1888]

sich nach dem Erkalten Krystalle von Benzal-acetophenon vom Schmp. 57° ausscheiden.

0.1214 g Sbst.: 0.3836 g CO₂, 0.0645 g H₂O.

C₁₅H₁₂O. Ber. C 86.53, H 5.77.

Gef. » 86.18, » 5.90.

Die neben diesem Stoff entstandenen schwefelhaltigen Produkte konnten leider nicht rein erhalten werden.

Kocht man eine Eisessiglösung des β -Duplobenzylidenacetophenon-monosulfids mehrere Stunden lang mit Zinkstaub, so verwandelt sich dieser zum Teil in Zinksulfid. Aus der Eisessiglösung erhält man durch Wasser eine schmierige Masse, welche zum Teil bei 370—380° überdestilliert, zum Teil zersetzt im Destillierkolben zurückbleibt. Das Destillat erstarrt, kann aus Alkohol umkrystallisiert werden, bildet dann orangefarbige Blätter vom Schmp. 72° und ist identisch mit dem Benzyl-acetophenon, welches Schneidewind¹⁾ durch Reduktion des Benzylidenacetophenons erhalten hat. Zur Identifizierung wurde das Oxim dargestellt; es schmilzt übereinstimmend mit den Angaben von Schneidewind bei 87°.

0.1326 g Sbst.: 0.3902 g CO₂, 0.0837 g H₂O.

C₁₅H₁₅NO. Ber. C 80.00, H 6.66.

Gef. » 80.26, » 7.01.

Alle diese Reaktionen zeigen, daß im β -Duplobenzylidenacetophenon-monosulfid die Struktur des Benzalacetophenons unverändert erhalten geblieben ist.

α -Duplo-benzylidenacetophenon-monosulfid, C₃₀H₂₄SO.

Leitet man in eine alkoholische Benzylidenacetophenonlösung zuerst Ammoniak bis zur Sättigung und dann unter guter Kühlung Schwefelwasserstoff ein, so erhält man einen anderen Körper, welcher sich oft schmierig ausscheidet, aber durch Verreiben mit Äther fest wird. Durch Lösen in Benzol oder in Chloroform und Fällen mit Alkohol wird der Körper gereinigt, bleibt aber amorph und schmilzt rein bei 96°. Der neue Stoff ist schwer löslich in Alkohol und Äther, aber leichter als die β -Verbindung, mit der er isomer ist.

0.1072 g Sbst.: 0.3279 g CO₂, 0.0558 g H₂O. — 0.0615 g Sbst.: 0.188 g CO₂, 0.0330 g H₂O. — 0.2159 g Sbst.: 0.1200 g BaSO₄. — 0.1985 g Sbst.: 0.1030 g BaSO₄.

C₃₀H₂₄SO. Ber. C 83.33, H 5.55, S 7.40.

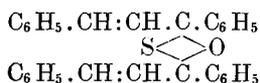
Gef. » 83.42, 83.00, » 5.83, 6.03, » 7.63, 7.11.

¹⁾ Diese Berichte **21**, 1325 [1888].

Die neue Verbindung, welche wir als α -Duplo-benzylidenacetophenon-monosulfid bezeichnen, zeigt dieselben Reaktionen wie die β -Verbindung; sie liefert mit Phenylhydrazin dasselbe Triphenylpyrazolin und mit Zinkstaub und Eisessig dasselbe Benzylacetophenon wie die β -Verbindung. Da die chemischen Eigenschaften beider Stoffe also die gleichen sind, dürfte ihre Isomerie auf Verschiedenheit der räumlichen Anordnung der Atome beruhen. Bei der komplizierten Formel der beiden Monosulfide ist es fraglich, ob die Stereoisomerie durch ihre zwei Doppelbindungen oder durch die in ihnen enthaltene ringförmige Bindung bedingt ist. Wenn das letztere der Fall ist, so würde diese Isomerie auf analogen Strukturverhältnissen beruhen wie bei den tripolymeren Thioaldehyden. In diesem Fall sollte sich die niedriger schmelzende α -Verbindung durch dasselbe Mittel wie die Trithioaldehyde in die höher schmelzende β -Verbindung umlagern lassen. Das ist in der Tat der Fall.

Löst man die α -Verbindung vom Schmp. 96° in Chloroform, und setzt man dazu etwas Jod gleichfalls in Chloroformlösung, so erhält man beim raschen Verdunsten der Lösung in der Wärme in der Tat einen Stoff, der sich nach der üblichen Reinigung als die β -Verbindung vom Schmp. 181° erweist.

In Anlehnung an die bei den Trithioaldehyden beobachteten Verhältnisse halten wir deshalb das α -Duplo-benzylidenacetophenon-monosulfid vom Schmp. 96° für die *cis*-Verbindung:



Oxydation der beiden Duplo-benzylidenacetophenon-monosulfide.

Beide Monosulfide lassen sich leicht oxydieren, wenn man ihre Chloroformlösungen mit Permanganat und verdünnter Schwefelsäure unter entsprechender Kühlung schüttelt. Wenn kein Permanganat mehr entfärbt wird, leitet man in die Lösung Schwefligsäure ein, bringt so den ausgeschiedenen Braunstein in Lösung und schüttelt die klare Flüssigkeit mit Chloroform aus. Aus den Chloroformlösungen erhält man durch Verdunsten die Oxydationsprodukte, welche man durch Lösen in wenig Chloroform und Fällen mit Alkohol reinigt. Die Oxydationsprodukte der beiden Monosulfide sind einander isomer. Das Oxydationsprodukt des β -Monosulfids kristallisiert in kleinen, weißen Prismen und schmilzt bei 216° .

0.0527 g Sbst.: 0.1431 g CO_2 , 0.0275 g H_2O . — 0.1405 g Sbst.: 0.3845 g CO_2 , 0.0685 g H_2O . — 0.2251 g Sbst.: 0.6132 g CO_2 , 0.1140 g H_2O . —

0.0720 g Sbst.: 0.0351 g BaSO₄. — 0.1304 g Sbst.: 0.0633 g BaSO₄. —
0.1264 g Sbst.: 0.0580 g BaSO₄.

C₃₀H₂₆SO₄. Ber. C 74.68, H 5.39, S 6.03.
Gef. » 74.05, 74.64, 74.29, » 5.79, 5.45, 5.62, » 6.68, 6.65, 6.30.

Das Oxydationsprodukt des α -Monosulfids krystallisiert in Nadeln und schmilzt bei 198°.

0.082 g Sbst.: 0.2250 g CO₂, 0.0400 g H₂O. — 0.1188 g Sbst.: 0.0564 g BaSO₄. — 0.2074 g Sbst.: 0.1013 g BaSO₄.

C₃₀H₂₆SO₄. Ber. C 74.68, H 5.39, S 6.63.
Gef. » 74.83, » 5.42, » 6.51, 6.69.

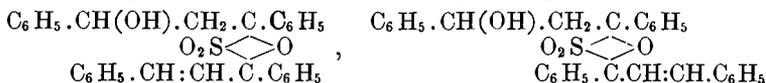
Das Oxydationsprodukt des α -Monosulfids vom Schmp. 198° wird durch Behandlung mit Jod in das isomere Oxydationsprodukt des β -Monosulfids vom Schmp. 216° übergeführt. Demnach hat man es bei diesen zwei Isomeren wahrscheinlich wieder mit stereoisomeren Formen zu tun. Dies ist um so auffälliger, als sich bei der Oxydation der stereoisomeren Acetaldehyde gezeigt hat¹⁾, daß die Oxydationsprodukte der beiden isomeren Trithioacetaldehyde unter einander gleich sind, daß also bei der Oxydation eine Umlagerung der unbeständigen in die beständige Form vor sich geht.

Was die Konstitution der beiden Oxydationsprodukte C₃₀H₂₆SO₄ anlangt, so haben wir bisher nur wenig Anhaltspunkte gewinnen können. Sowohl gegen Phenylhydrazin, als auch gegen Benzoylchlorid und Natronlauge, als auch endlich gegen Eisessig und gasförmige Salzsäure in der Kälte ist das beständige Oxydationsprodukt beständig. Kochende alkoholische Natronlauge zerstört dieses Oxydationsprodukt allerdings; aus dem Reaktionsprodukt konnte indessen bisher keine reine Substanz isoliert werden.

Erhitzt man das beständige Oxydationsprodukt jedoch mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, so wird dasselbe zu Benzyliden-acetophenon aufgespalten, ein Beweis dafür, daß auch in den Oxydationsprodukten die Struktur des Ausgangsmaterials erhalten geblieben ist.

Der Gedanke, daß den beiden Oxydationsprodukten die folgenden Formeln zukommen könnten, liegt ja sehr nahe.

α -Oxydationsprodukt, unbeständig: β -Oxydationsprodukt, beständig:



Gegen diese Auffassung spricht lediglich der Umstand, daß es bisher nicht gelungen ist, das beständige Oxydationsprodukt zu acetylieren

¹⁾ Diese Berichte 22, 2607 [1889].

stoff ein, so scheidet sich ein Krystallbrei aus, der leider bei den Krystallisationsversuchen sehr leicht verschmiert. Daher ist es nur einmal gelungen, durch häufiges Umkrystallisieren aus Alkohol eine reine Substanz vom Schmp. 191° in geringer Ausbeute zu erhalten.

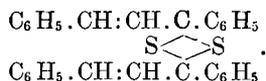
0.0878 g Sbst.: 0.2573 g CO₂, 0.0442 g H₂O. — 0.0715 g Sbst.: 0.2100 g CO₂, 0.0362 g H₂O. — 0.1046 g Sbst.: 0.1105 g BaSO₄.

C₃₀H₂₄S₂. Ber. C 80.35, H 5.35, S 14.30.
Gef. » 79.95, 80.01, » 5.88, 5.60, » 14.48.

0.0977 g Sbst. ergaben in 10 g Naphthalin eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.15°.

Ber. M. 448. Gef. M 456.

Mit Phenylhydrazin ergibt die neue Verbindung außer Schwefelwasserstoff einen Stoff, dessen alkoholische Lösung die Fluoreszenz des Triphenylpyrazolins zeigt. Zu weiterer Identifizierung hat die Substanzmenge leider nicht ausgereicht. Immerhin stimmt auch diese Beobachtung mit der folgenden Formel der neuen Verbindung gut überein:



Gemeinsam mit James L. McKee: Abkömmlinge des
Dibenzal-acetons.

Claisen und Claparède¹⁾, Baeyer und Villiger²⁾, sowie Vorländer und Tubandt³⁾ haben beobachtet, daß Dibenzalacetone Salzsäure addiert. Dibenzalacetone addieren nach Knoevenagel⁴⁾ Alkalibisulfit, nach Hoogewerff und van Dorp⁵⁾ Schwefelsäure und Chlorschwefelsäure, nach Kohler und Reimer⁶⁾ *p*-Toluolsulfinsäure, nach Posner⁷⁾ Mercaptan.

Dibenzalacetone addieren auch, wie wir im Folgenden zeigen werden, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Man erhält darum bei der Einwirkung von Schwefelammonium teils stickstoffhaltige, teils stickstofffreie Stoffe, je nachdem man erst den Schwefelwasserstoff oder das Ammoniak in die Lösung des Ketons einleitet.

Duplo-dibenzalacetone-oxytriamin, C₂₄H₃₅ON₃.

Dibenzalacetone ist nur sehr schwer löslich in Alkohol. Leitet man aber in eine Suspension von fein pulverisiertem Dibenzalacetone

¹⁾ Diese Berichte **14**, 349 [1881]. ²⁾ Diese Berichte **35**, 1189 [1902].

³⁾ Diese Berichte **37**, 1644 [1904]. ⁴⁾ Diese Berichte **37**, 4038 [1904].

⁵⁾ Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **1903**, 13.

⁶⁾ Amer. Chem. Journ. **31**, 163. ⁷⁾ Diese Berichte **35**, 812 [1902].

in Alkohol Ammoniakgas ein, so löst sich das Keton allmählich auf. Man kann nun eine neue Menge des Ketons hinzugeben, dieselbe abermals durch Einleiten von Ammoniak zur Lösung bringen und durch mehrfache Wiederholung des Verfahrens schließlich eine ziemlich konzentrierte Lösung erhalten. Gießt man jetzt die Lösung in viel Wasser, so scheidet sich über Nacht das rohe Oxytriamin ab. Zur Reinigung löst man das getrocknete Rohprodukt wiederholt in Benzol und fällt es mit Ligroin. Sollte die so gewonnene Ausscheidung schmierig ausfallen, so wird sie im Mörser mit Ligroin verrieben, bis sie pulvrig wird. So erhält man unter großen Verlusten eine amorphe, aber reine Substanz von gelbbrauner Farbe, die sich bei 97° zersetzt:

0.1641 g Sbst.: 0.4911 g CO₂, 0.0978 g H₂O. — 0.1627 g Sbst.: 12.7 ccm N (20°, 739 mm).

0.1054 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin eine Erniedrigung von 0.16° hervor.

C₃₄H₃₅ON₃. Ber. C 81.37, H 7.04, N 8.40.
Gef. » 81.62, » 6.68, » 8.68.

Ber. M. 501. Gef. M. 462.

Die neue Verbindung ist in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich und enthält drei Ammoniakreste; von diesen sind zwei fest und einer sehr lose gebunden. Dieser letztere Ammoniakrest wird sowohl beim Kochen mit Alkalien als auch bei der Behandlung mit Salzsäure abgespalten.

Duplo-dibenzalaceton-oxydiamin, C₃₄H₃₂ON₂.

Leitet man in eine Auflösung des Oxytriamins in Äther gasförmige Salzsäure ein, so fällt ein Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren sorgfältig mit Wasser gewaschen wird. Man erhält so ein braunes, amorphes, schwer lösliches Chlorhydrat, das sich bei 185° zersetzt.

0.1546 g Sbst.: 0.0806 g AgCl. — 0.1582 g Sbst.: 7.4 ccm N (14°, 736 mm).

C₃₄H₃₄ON₂Cl₂. Ber. Cl 12.72, N 5.04.
Gef. » 12.89, » 5.32.

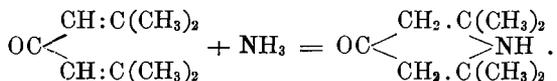
In eine Suspension von 5 g dieses Dichlorhydrats in 10 ccm Äther und 2 ccm Wasser leitet man Ammoniak ein, bis sich alles klar aufgelöst hat. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und in 50 ccm eiskaltes Ligroin gegossen. So erhält man ein rotbraunes, amorphes Pulver, das sich bei 137° zersetzt, aber gegen kochende Natronlauge beständig ist.

0.1468 g Sbst.: 0.4553 g CO₂, 0.0818 g H₂O. — 0.1710 g Sbst.: 8.45 ccm (25°, 741 mm).

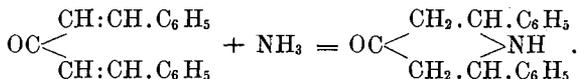
$C_{34}H_{32}ON_2$. Ber. C 84.26, H 6.66, N 5.80.
Gef. » 84.57, » 6.25, » 5.37.

Wenn zwei Moleküle Dibenzalacetone drei Moleküle Ammoniak aufnehmen, so müssen dabei notwendig die doppelten Bindungen dieses Ketons mitgewirkt haben. Es ist eine ganze Reihe von Fällen bekannt, in denen Hydroxylamin an doppelte Bindungen addiert wird. Aber auch die Addition von Ammoniak an doppelte Bindungen ist bereits mehrfach beobachtet worden. Engel erhielt Amidobuttersäure aus Ammoniak und Crotonsäure¹⁾, Wender Alanin aus Acrylsäure-ester²⁾, E. Fischer Diaminosorbinsäure und andere Aminosäuren durch Einwirkung von Ammoniak auf ungesättigte Säuren³⁾.

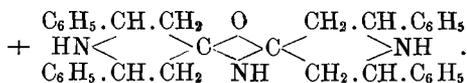
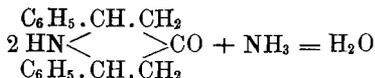
Eine näher liegende Analogie zu der Einwirkung von Ammoniak auf Dibenzalacetone kann man wohl in der von Guareschi⁴⁾ beobachteten Reaktion zwischen Ammoniak und Phoron finden. Nach diesem Autor liefern Phoron und Ammoniak Triacetonamin:



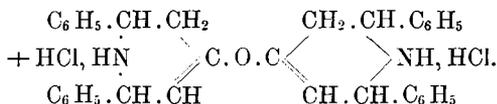
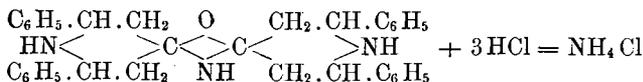
Analog dürfte Dibenzalacetone in erster Phase mit Ammoniak reagieren:



Nun wirkt allerdings das Ammoniak nicht weiter auf Phoron ein, wohl aber auf das Dibenzalacetone, und zwar indem zwei Moleküle des Ausgangsmaterials mit einander verkettet werden:



Das zuletzt angelagerte Molekül Ammoniak ist es auch wohl, welches durch Salzsäure so leicht wieder abgespalten wird:



¹⁾ Compt. rend. 106, 1677. ²⁾ Gazz. chim. 19, 437.

³⁾ Diese Berichte 37, 2357 [1904]; 38, 3607 [1905]; 39, 536 [1906].

⁴⁾ Atti d. R. Acc. delle Science di Torino 1894.

Duplo-dibenzalithioaceton-diamin, $C_{34}H_{34}S_2N_2$.

Leitet man in eine Suspension von Dibenzalaceton in Alkohol zuerst Ammoniak bis zur klaren Lösung und dann unter dauernder guter Kühlung Schwefelwasserstoff ein, so fällt ein gelbweißer Niederschlag aus. Dieser Stoff ist sehr empfindlich und verliert sehr leicht einen Teil seines Schwefels.

Er muß deshalb rasch in der folgenden Weise gereinigt werden: Man löst das Produkt in drei Teilen Äther und läßt die Lösung langsam in 15 Teile eiskalten Alkohols fließen, indem man den letzteren fortwährend heftig umrührt. Man filtriert rasch, wäscht mit Alkohol nach und trocknet über Nacht im Vakuum über Ätzkali.

0.1886 g Sbst.: 0.5302 g CO_2 , 0.1170 g H_2O . — 0.1982 g Sbst.: 0.1651 g $BaSO_4$. — 0.2008 g Sbst.: 8.75 ccm N (15° , 730 mm). — 0.1666 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin eine Erniedrigung von 0.225^o hervor.

$C_{34}H_{34}S_2N_2$. Ber. C 76.35, H 6.41, S 11.99, N 2.25.

Gef. » 76.65, » 6.95, » 11.44, » 4.90.

Ber. M. 534. Gef. M. 518.

Duplo-dibenzaloxxythioaceton-diamin, $C_{34}H_{34}OSN_2$.

Wenn man versucht, den eben beschriebenen Körper durch wiederholtes Lösen in Äther und Eingießen in Alkohol weiter zu reinigen, so verliert er fortwährend Schwefel und nimmt dafür Sauerstoff auf; oder richtiger, er verliert Schwefelwasserstoff und nimmt Wasser auf. Wiederholt man die Fällung fünfmal und trocknet darauf bis zum konstanten Gewicht, so ist das Duplo-dibenzalithioaceton-diamin, $C_{34}H_{34}S_2N_2$, vollständig in Duplo-dibenzaloxxythioaceton-diamin, $C_{34}H_{34}OSN_2$, umgewandelt.

0.1122 g Sbst.: 0.3258 g CO_2 , 0.0622 g H_2O . — 0.1318 g Sbst.: 0.0604 g $BaSO_4$. — 0.1463 g Sbst.: 6.5 ccm N (23° , 744 mm). — 0.1114 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin eine Erniedrigung von 0.16^o hervor.

$C_{34}H_{34}OSN_2$. Ber. C 78.72, H 6.61, S 6.20, N 5.42.

Gef. » 79.20, » 6.61, » 6.29, » 4.93.

Ber. M. 518. Gef. M. 487.

Leichter und reiner erhält man das Oxythioketon, wenn man ein rohes Thioketon in das salzsaure Salz verwandelt, indem man es in Äther löst und mit verdünnter Salzsäure schüttelt. Das Chlorhydrat ist schwer in Wasser und garnicht in Äther löslich und scheidet sich daher ab. Man saugt ab, wäscht erst mit Wasser und dann mit Äther und trocknet endlich im Vakuum.

0.1700 g Sbst.: 0.4333 g CO_2 , 0.0972 g H_2O . — 0.2028 g Sbst.: 0.0816 g $BaSO_4$, 0.1014 g $AgCl$. — 0.2538 g Sbst.: 12.3 ccm N (23° , 740 mm).

$C_{34}H_{36}OSN_2Cl_2$. Ber. C 69.01, H 6.13, N 4.75, S 5.42, Cl 12.00.

Gef. » 69.52, » 6.41, » 5.32, » 5.58, » 12.35.

Suspendiert man 8 g dieses salzsauren Salzes in 25 ccm Äther und 2 ccm Wasser und leitet Ammoniakgas ein, bis alles klar gelöst ist, so enthält die ätherische Lösung das Oxythioketon. Man wäscht die Ätherlösung mit Wasser, trocknet sie und gießt sie schließlich in Ligroin. Das dabei ausfallende Produkt wird mehrmals in Äther gelöst und mit Alkohol gefällt. Hellgelbes, amorphes Pulver, das sich bei 103° zu zersetzen anfängt und bei 119° Schwefelwasserstoff und Ammoniak verliert.

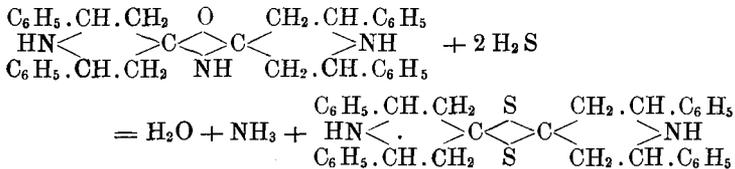
0.1020 g Sbst.: 0.2949 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1188 g Sbst.: 0.0561 g BaSO₄. — 0.1218 g Sbst.: 5.45 ccm N (23°, 754 mm). — 0.2536 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin eine Erniedrigung von 0.35° hervor.

C₃₄H₃₄OSN₂. Ber. C 78.72, H 6.61, N 5.42, S 6.20.

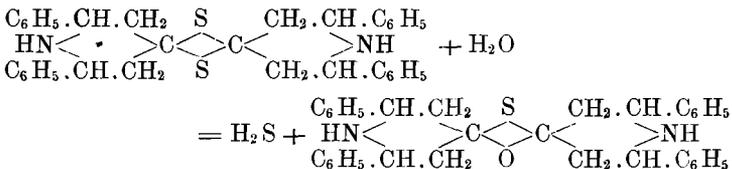
Gef. » 78.83, » 6.70, » 5.00, » 6.48.

Ber. M. 518. Gef. M. 507.

Die Lösung, welche entsteht, wenn Ammoniak in eine Suspension von Dibenzalaceton in Alkohol eingeleitet wird, enthält, wie oben gezeigt worden ist, das Duplo-dibenzalaceton-oxytriamin; aus dieser Lösung fällt durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff das unbeständige Duplo-dibenzalithioaceton-diamin ans. Man darf sich wohl vorstellen, daß diese Reaktion nach der Gleichung verläuft:



Das Duplo-dibenzalithioaceton-diamin nimmt sehr leicht Wasser auf und verliert dafür Schwefelwasserstoff. So entsteht durch die Feuchtigkeit der Luft das freie Duplo-dibenzaloxxythioaceton-diamin wohl nach der Gleichung:



Durch verdünnte Salzsäure wird dieselbe Hydrolyse eingeleitet, nur entsteht dabei das betreffende salzsaure Salz.

Duplo-dibenzalaceton-oxytrisulfid, C₃₄H₃₂OS₃.

Leitet man in eine Suspension von Dibenzalaceton in Alkohol Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, gibt dann eine geringe

Menge (1 cem) starken alkoholischen Ammoniaks als Kondensationsmittel hinzu und leitet schließlich wieder einen großen Überschuß von Schwefelwasserstoff ein, so erhält man ein stickstoffreies Produkt. Da das Dibenzalaceton nur sehr wenig in Alkohol löslich ist, ist der in Alkohol unlöslichen neuen Substanz stets etwas Ausgangsmaterial beigemischt. Man filtriert daher den Niederschlag ab, pulverisiert ihn und gibt ihn wieder in die Mutterlauge, die nun abermals mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Das Endprodukt wird wiederholt in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Weißes, amorphes Pulver, das zwischen 110° und 127° unter Zersetzung schmilzt.

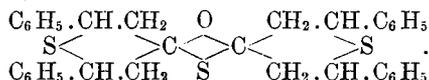
0.0974 g Sbst.: 0.2659 g CO₂, 0.0491 g H₂O. — 0.1728 g Sbst.: 0.2210 g BaSO₄. — 0.0882 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin eine Erniedrigung von 0.095° hervor.

C₃₄H₃₂OS₃. Ber. C 73.85, H 5.84, S 17.42.

Gef. » 74.44, » 5.65, » 17.57.

Ber. M. 552. Gef. M. 650.

Das neue Duplo-dibenzalaceton-oxytrisulfid ist in Alkalien unlöslich, also kein Mercaptan; vielleicht kann man den Stoff folgendermaßen formulieren:



Duplo-dibenzalaceton-pentasulfid, C₃₄H₃₂S₅.

Wird das Oxytrisulfid nicht abfiltriert, sondern statt dessen die Suspension desselben mit Ammoniakgas gesättigt und nunmehr tagelang Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, so entsteht ein Pentasulfid, welches aus einer siedenden Mischung von Benzol und Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 201° krystallisiert.

0.1670 g Sbst.: 0.4135 g CO₂, 0.0829 g H₂O. — 0.1739 g Sbst.: 0.3329 g BaSO₄. — 0.1468 g Sbst.: 0.2846 g BaSO₄. — 0.1838 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin eine Erniedrigung von 0.22° hervor.

C₃₄H₃₂S₅. Ber. C 67.92, H 5.36, S 26.68.

Gef. » 67.53, » 5.56, » 26.35, 26.62.

Ber. M. 600. Gef. M. 585.

Kochende Bleioxydnatronlösung greift das Pentasulfid nicht an.

Durch Schütteln mit Permanganat und Schwefelsäure kann das Pentasulfid in Gegenwart von etwas Benzol oxydiert werden. Man erhält zwei weiße, amorphe Stoffe. Schwer löslich in Benzol ist Duplo-dibenzalaceton-heptoxytetrasulfid, C₃₄H₃₂S₄O₇, das sich bei 160—161° zersetzt.

0.0950 g Sbst.: 0.2095 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.0852 g Sbst.: 0.1130 g BaSO

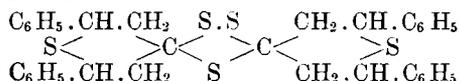
C₃₄H₃₂S₄O₇. Ber. C 59.95, H 4.74, S 18.85.
Gef. » 60.15, » 5.12, » 18.22.

Leicht löslich in Benzol und daraus durch Ligroin fällbar ist Duplo-dibenzalaceton-hexoxytetrasulfid, C₃₄H₃₂S₄O₆, welches sich bei 130° zersetzt.

0.0908 g Sbst.: 0.2011 g CO₂, 0.0420 g H₂O. — 0.1154 g Sbst.: 0.1726 g BaSO₄.

C₃₄H₃₂S₄O₆. Ber. C 61.47, H 4.85, S 19.29.
Gef. » 60.39, » 5.18, » 20.53.

Wenn auch keine Anhaltspunkte dafür vorliegen, an welchen Stellen die bei der Oxydation aufgenommenen Sauerstoffatome in den Molekülen der Oxydationsprodukte fixiert sein mögen, so geht doch aus den Analysen der beiden Oxydationsprodukte ohne Zweifel hervor, daß aus dem Pentasulfid ein Atom Schwefel abgespalten worden ist. Die folgende Formel für das Pentasulfid kann vielleicht der Abspaltbarkeit des Schwefels und den übrigen Eigenschaften dieser Substanz Rechnung tragen:



Verbindung 2C₁₇H₁₄O, 3H₂S.

Man leitet in eine Suspension von Dibenzalaceton unter Kühlung Salzsäuregas ein, bis sich das Keton von Bildung des unbeständigen Additionsprodukts aufgelöst hat. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in diese Lösung fällt eine braune, amorphe Substanz aus, die durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol gereinigt wird und sich bei 150° zersetzt.

0.1542 g Sbst.: 0.4033 g CO₂, 0.0770 g H₂O. — 0.1746 g Sbst.: 0.2095 g BaSO₄.

C₃₄H₃₄O₂S₃. Ber. C 71.52, H 6.07, S 16.86.
Gef. » 71.31, » 5.58, » 16.48.

Es ist nicht unmöglich, daß diesem Stoffe ein höheres Molekulargewicht zukommt.

Triplo-dibenzalaceton-tetrasulfid, C₅₁H₅₀S₄.

Leitet man in die Suspension des Dibenzalacetons in Alkohol nur solange Salzsäuregas ein, bis das Additionsprodukt sich zu bilden anfängt, d. h. bis die Suspension eben rot wird, ohne daß das Keton in Lösung geht, so bildet sich durch Schwefelwasserstoff ein anderer

Körper. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt, schmilzt dieser Körper bei 99—100°.

0.0922 g Sbst.: 0.2611 g CO₂, 0.0517 g H₂O. — 0.1168 g Sbst.: 0.1363 g BaSO₄. — 0.1884 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin eine Erniedrigung von 0.17° hervor.

C₅₁H₅₀S₄. Ber. C 77.43, H 6.37, S 16.22.

Gef. » 77.23, » 6.29, » 16.03.

Ber. M. 790. Gef. M. 776.

Schwefelwasserstoff verdrängt also aus dem unbeständigen Säure-Additionsprodukte die Salzsäure, ersetzt aber bei diesem Stoff nicht den Sauerstoff. Wenn sich indessen das Salzsäure-Additionsprodukt noch nicht gebildet hat, so wird in salzsaurer Lösung der Keton-sauerstoff durch Schwefel ersetzt.

Anhang.

Menthensulfid, C₂₀H₃₄S.

Leitet man in eine 10-prozentige mit Salzsäure gesättigte, alkoholische Mentholnösung Schwefelwasserstoff ein, so fällt nach kurzer Zeit dasselbe Menthensulfid aus, welches Speranski vor kurzem¹⁾ durch Erhitzen von Menthon mit Phosphortrisulfid im Rohr erhalten hat.

0.1508 g Sbst.: 0.4349 g CO₂, 0.1482 g H₂O. — 0.1630 g Sbst.: 0.1268 g BaSO₄. — 0.1616 g Sbst.: 0.1252 g BaSO₄. — 0.1083 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin eine Erniedrigung von 0.26° hervor.

C₂₀H₃₄S. Ber. C 78.36, H 11.19, S 10.46.

Gef. » 78.66, » 11.02, » 10.68, 10.64.

Ber. M. 306. Gef. M. 292.

Menthensulfid krystallisiert in Übereinstimmung mit den Angaben von Speranski aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 50°. Das Sulfid addiert in Chloroformlösung 2 Mol. Brom und wird durch kochende alkoholische Salzsäure in Menthon und Schwefelwasserstoff zerlegt:



Alle diese Eigenschaften stehen in Übereinstimmung mit allen drei Formeln, die Speranski für das Menthensulfid aufgestellt hat.

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **38**, 1346.