

223. C. Kelber und A. Schwarz:

Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf *p*-Tolyl- und auf α -Thienyl-methylketon.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. Mai 1911.)

Ketone der Konstitution $R.CH_2.CO.R^1$) liefern mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali Desaurine²⁾, solche des Typus $R.CH_2.CO.CH_2.R^2$) dagegen Dithiole substituierter Thio- γ -pyrone³⁾. Acetophenon, also ein Keton vom Typus $R_1.CH_2.CO.R_2$, in dem R_1 Wasserstoff ist, bildet mit genannten Reagenzien, wie C. Kelber vor kurzem gezeigt hat⁴⁾, eine Verbindung $C_6H_5OS_2$. Für sie wurde die Konstitutionsformel (l. c.) $C_6H_5.CO.CH:C(SH)_2$ aufgestellt.

In Folgendem wird kurz über analoge Produkte berichtet, die aus *p*-Tolyl- und aus α -Thienyl-methylketon in allerdings schlechten Ausbeuten erhalten wurden (I). Naphthylmethylketon scheint in gleicher Weise zu reagieren, doch gelang es bisher wegen der in Massen auftretenden Harze nicht, das erwartete Produkt zu isolieren.

In ihrem Verhalten gleichen die aus *p*-Tolyl- und aus α -Thienyl-methylketon gewonnenen Verbindungen völlig der aus Acetophenon dargestellten. Sie sind zweifellos Mercaptane. Als solche werden sie leicht in ihre Äther und Ester übergeführt und bilden mit Alkali-hydroxyden leicht lösliche, mit Schwermetallen meist farbige unlösliche Salze. Bei der Spaltung durch alkoholisches Kali lassen sich neben Schwefelwasserstoff und Essigsäure *p*-Toluylsäure bzw. α -Thiophen-carbonsäure nachweisen (II). Alkoholisches Ammoniak bildet bei 140° neben dem entsprechenden Keton Rhodanammonium. (III.) Durch alkoholische Salzsäure entstehen neben Äthylmercaptan wiederum die Ketone. Als Zwischenprodukte treten wohl die entsprechenden Ketonsäuren auf (IV). Das Mercaptan aus *p*-Tolylmethylketon liefert bei einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Anilin die alkalilösliche Verbindung $C_{16}H_{15}OSN$, die durch Ersatz einer Sulfhydrylgruppe durch den Anilinrest entstanden sein dürfte: $(CH_3.C_6H_4.CO.CH:C(SH).NH.C_6H_5)$. Bei längerem Erhitzen mit Anilin

1) R = Aryl.

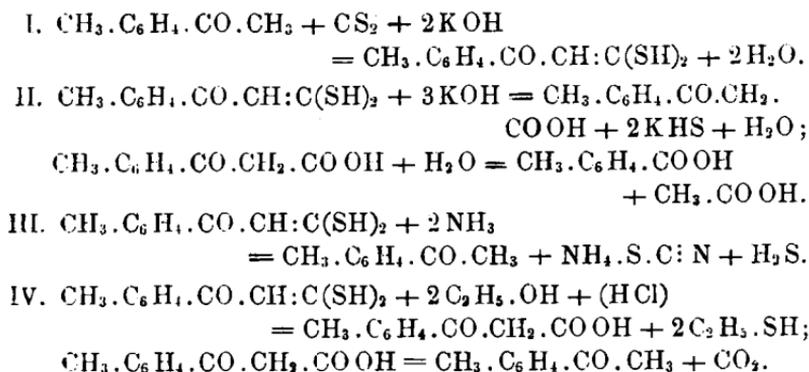
2) B. 21, 353 [1888]; 28, 1571 [1890]; 24, 3535 [1891]; 25, 1728, 2289 [1892].

3) R = Alkyl oder Aryl.

4) B. 37, 1599 [1904]; 38, 2888 [1905]; 41, 4028, 4040 [1908]; 42, 2941 [1909].

5) B. 43, 1252 [1910].

entsteht eine rote Substanz von noch nicht aufgeklärter Konstitution. Die Reaktion verläuft wohl komplizierter. Beim Erhitzen der Verbindung wird Phenylsenföf gebildet, Salzsäure spaltet beim Erwärmen Anilin ab.



Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf *p*-Tolyl-methyl-keton.

Darstellung der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OS}_2$.

Ein Gemisch von 26.8 g *p*-Tolylmethylketon, 40 g Schwefelkohlenstoff, 80 g fein gepulvertem Ätzkali und 2 Tropfen Wasser wird auf dem Wasserbade vorsichtig und unter fortwährendem Umschütteln bis zum Sieden des Schwefelkohlenstoffs erwärmt. Unter Braunfärbung der anfangs blaßgelben Mischung tritt bald eine lebhaftere Reaktion ein, die, sobald ein Zusammenballen der ganzen Masse stattfindet, durch Kochsalz-Eis-Mischung unterbrochen wird. Intensive Kühlung ist in diesem Zeitpunkte unbedingt nötig, da sonst nur zähe, schmierige Harze entstehen. Zur Entfernung von unverändertem Keton und Reinigung von harzigen Produkten wird mehrmals mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt und dieser durch längeres Abblasen mit Luft entfernt. Die rotbraune bis schwarze Reaktionsmasse wird in Eiswasser gelöst, wenn nötig filtriert und mit stark gekühlter verdünnter Schwefelsäure versetzt. Unter lebhafter Schwefelwasserstoff-Entwicklung scheidet sich ein brauner, meist krystallinischer, mit Harz verschmierter Niederschlag ab, der am besten durch ein glattes Filter in einem Rippentrichter filtriert wird. Auf Ton getrocknet, resultieren 10–15 g Rohprodukt, das im Soxhlet mit niedrig siedendem Petroläther extrahiert wird. Durch mehrmaliges Umlösen aus viel Petroläther erhält man schließlich die reine Substanz (5–7 g = 12–16% der Theorie.)

Sie krystallisiert in glänzenden, gelben Blättchen und löst sich außer in Ligroin und Petroläther spielend in den üblichen organischen Lösungsmitteln, ferner in Ätzalkalien und Ammoniak, außerdem in großem Überschuß von Natriumcarbonat- und acetat-Lösung. Kohlendioxyd fällt das Mercaptan aus seinen Alkalisalzen. Schmp. 84–85°.

0.0867 g Subst.: 0.1826 g CO₂, 0.0381 g H₂O.
 C₁₀H₁₀OS₂. Ber. C 57.08, H 4.79.
 Gef. » 57.44, » 4.92.

Dimethyläther, C₁₀H₈O(S.CH₃)₂.

In methylalkoholischer Lösung wurde aus 2.1 g Substanz, 0.46 g Natrium und überschüssigem Jodmethyl der Dimethyläther quantitativ erhalten. In den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, bildet er hellgelbe, glänzende, lichtbrechende Nadeln. Schmp. 104—105°.

0.0954 g Subst.: 0.2107 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1100 g Subst.: 0.2139 BaSO₄.

C₂H₁₄OS₂. Ber. C 60.44, H 5.92, S 26.92.
 Gef. » 60.25, » 6.36, » 26.71.

Dibenzyläther, C₁₀H₈O(S.CH₂.C₆H₅)₂.

Aus dem Mercaptan mit der berechneten Menge Natrium und geringem Überschuß Benzylbromid in quantitativer Ausbeute gewonnen. Aus Ligroin umkrystallisiert, bildet er breite, gelbe Nadeln vom Schmp. 111.5—112.5°. Mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin lösen ihn die bekannten organischen Lösungsmittel leicht.

0.0768 g Subst.: 0.2074 g CO₂, 0.0406 g H₂O. — 0.1146 g Subst.: 0.1336 g BaSO₄.

C₂₄H₂₂OS₂. Ber. C 73.79, H 5.68, S 16.43.
 Gef. » 73.65, » 5.92, » 16.02.

Mol.-Gewicht, bestimmt in Benzol: (0.1447 g Subst., 11.83 g Benzol, 0.154° Depression. — 0.2012 g Subst., 11.83 g Benzol, 0.221° Depression. — 0.3072 g Subst., 11.83 g Benzol, 0.342° Depression).

C₂₄H₂₂OS₂. Ber. 390.3. Gef. 405.1, 392.5, 387.2.

Der Dibenzylester, C₁₀H₈O(S.CO.C₆H₅)₂, wurde nach Schotten-Baumann hergestellt. Ausbeute quantitativ. Er wird aus siedendem Ligroin mit wenig Tierkohle gereinigt und aus Essigäther-Petroläther umkrystallisiert. Hellgelbe Krystalle vom unscharfen Schmp. 125°. Leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wenig in Petroläther löslich.

0.0850 g Subst.: 0.2142 g CO₂, 0.0340 g H₂O. — 0.1309 g Subst.: 0.1429 g BaSO₄.

C₂₄H₁₈O₂S₂. Ber. C 68.85, H 4.34, S 15.33.
 Gef. » 68.73, » 4.48, » 15.00.

Aufspaltung der Verbindung C₁₀H₁₀OS₂.

I. Durch alkoholisches Kali. 0.5 g Substanz in 10 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge werden im Bombenrohr 4 Stunden auf 125° erhitzt. Unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung scheidet Schwefelsäure einen braugelben Niederschlag ab, der nach dem Kochen mit Tierkohle aus

heißem Wasser in farblosen Krystallen erhalten wird und aus *p*-Toluylsäure besteht. (Schmelzpunkt einer Mischprobe.)

II. Durch alkoholisches Ammoniak. 1.0 g der Verbindung wird mit 10 ccm alkoholischen Ammoniaks im Rohr 3 Stunden auf 140° erhitzt. Aus der klaren, braunen Lösung fällt Äther farblose Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen und durch charakteristische Reaktionen als Rhodanammonium erkannt wurden. Außer diesem entsteht noch *p*-Tolyl-methyl-keton, das durch sein Dibromid vom Schmp. 99.5° identifiziert wurde.

III. Mit alkoholischer Salzsäure. Während 4 Stunden wurden 2 g Substanz mit 15 ccm alkoholischer Salzsäure im Bombenrohr auf 125° erwärmt. Der Inhalt des Rohres wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Zunächst ging Äthylmercaptan über (Sdp. 35—36°), dessen Quecksilbersalz und leicht zersetzliches Bleisalz dargestellt wurden. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und der Salzsäure ging bei 220° (743 mm) eine farblose Flüssigkeit über, die als *p*-Tolyl-methyl-keton erkannt wurde.

Einwirkung von Anilin auf die Verbindung $C_{10}H_{10}OS_2$.

2.1 g Mercaptan wird in 10 ccm frisch destillierten Anilins gelöst. Die klare Flüssigkeit scheidet rasch Krystalle ab, die sich jedoch in kurzer Zeit unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung wieder lösen. Nach einstündigem Erwärmen auf ungefähr 60° wird die rotbraune Lösung in Äther aufgenommen und das überschüssige Anilin durch Schütteln mit Salzsäure entfernt. Darauf werden der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit Natronlauge und Fällen mit Mineralsäuren 2.3 g einer braunen, krystallinischen Substanz entzogen, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin und dann aus Essigäther-Petroläther in Form hellgelber, zu Rosetten vereinigter Nadeln erhalten wird, die bei 80.5—81.5° schmelzen.

0.1157 g Sbst.: 5.4 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{16}H_{15}OSN$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.29.

Neben diesem Körper entsteht, hauptsächlich bei längerem Erhitzen mit Anilin, eine bei 192.5—193° schmelzende, in roten, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisierende Verbindung, die Stickstoff und Schwefel enthält. Der Gehalt an Stickstoff beträgt 8.28 %. Mit Salzsäure erwärmt, spaltet sie Anilin ab, beim Erhitzen für sich entsteht Phenylsenöl.

0.1229 g Sbst.: 8.9 ccm N (17°, 738 mm).

Gef. N 8.28.

II. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf α -Thienyl-methyl-ke-ton.

Darstellung der Verbindung $C_7H_6OS_3$.

Auf dem schwach siedendem Wasserbade werden 12.6 g α -Thienyl-methyl-ke-ton, 20 g Schwefelkohlenstoff und 40 g gepulvertes Ätzkali einige Stunden bis zur Abscheidung von braunroten Massen erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird so lange sorgfältig mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, bis er farblos abläuft und überschüssiges Keton und Harz entfernt sind. Der Schwefelkohlenstoff wird schließlich durch mehrstündiges Durchleiten eines kräftigen, trocknen Luftstroms völlig beseitigt. Hierauf wird das braune Produkt in Eiswasser gelöst und mit kalter, verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung ein brauner Niederschlag gefällt wird. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug ungefähr 8 g. Diesem wird durch Ex-traktion im Soxhlet mit siedendem Petroläther die reine Substanz entzogen: Sie bildet gelbe Blättchen, die in ihren Eigenschaften den Produkten aus Acetophenon und *p*-Tolylmethylketon ähnlich sind. Schmp. 90–91°.

0.0842 g Sbst.: 0.1289 g CO_2 , 0.0240 g H_2O .

$C_7H_6OS_3$. Ber. C 41.53, H 2.99.

Gef. » 41.75, » 3.19.

Mol.-Gewicht, bestimmt in Benzol: 0.0939 g Sbst., 11.90 g Benzol, 0.197° Depression. — 0.1647 g Sbst., 11.90 g Benzol, 0.342° Depression.

$C_7H_6OS_3$. Mol.-Gew. Ber. 202.3. Gef. 204.3, 206.4.

Dimethyläther, $C_7H_4OS(S.CH_3)_2$.

Aus dem Mercaptan mit der berechneten Menge Natrium und über-schüssigem Jodmethyl in quantitativer Ausbeute dargestellt. Aus Essigäther-Petroläther umkrystallisiert, bildet der Äther derbe, gelbe Nadeln vom Schmp. 96.5°. Leicht löslich in Benzol, Essigäther, Chloroform und den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Petroläther.

0.0919 g Sbst.: 0.1582 g CO_2 , 0.0356 g H_2O . — 0.0939 g Sbst.: 0.1629 g CO_2 , 0.0359 g H_2O . — 0.0815 g Sbst.: 0.2472 g $BaSO_4$.

$C_9H_{10}OS_3$. Ber. C 46.9, H 4.38, S 41.78.

Gef. » 46.95, 47.31, » 4.34, 4.28, » 41.67.

Dibenzoylverbindung $C_7H_4OS(S.CO.C_6H_5)_2$.

Quantitativ nach Schotte n-Baumann gewonnen. Die Verbindung wird aus Ligroin mehrmals umkrystallisiert und schließlich durch Umlösen aus Essigäther-Petroläther rein erhalten. Dünne, gelbe, verfilzte, bei geringer Reibung stark elektrische Nadeln. Schmp. 118.5°. In den üblichen Lösungs-mitteln leicht löslich.

0.1224 g Sbst.: 0.2747 g CO_2 , 0.0403 g H_2O . — 0.1328 g Sbst.: 0.2223 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{14}O_3S_3$. Ber. C 61.42, H 3.44, S 23.45.

Gef. » 61.21, » 3.68, » 23.00.

Aufspaltung der Verbindung $C_7H_6OS_2$.

I. Durch alkoholisches Kali. 1.0 g Substanz wird in 10 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge 4 Stunden im Bombenrohr auf 125° erhitzt. Beim Ansäuern fällt unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung ein gelb gefärbter Niederschlag aus, der, durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt, sich als α -Thiophen-carbonsäure erwies. Durch Vergleich mit einer auf synthetischem Wege gewonnenen reinen Säure wurde dies sicher gestellt.

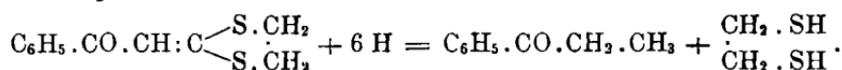
II. Durch alkoholisches Ammoniak. Im Bombenrohr werden bei 140° 2 g Substanz mit 10 ccm alkoholischen Ammoniaks mehrere Stunden erhitzt. Beim Versetzen des Rohrinhalts mit Äther krystallisierte Rhodan-ammonium aus. Nach dem Verdampfen des Filtrats resultiert stark verschmiertes α -Thienyl-methyl-keton, charakterisiert durch sein Verhalten gegen Isatin und Schwefelsäure.

III. Mit alkoholischer Salzsäure. Im zugeschmolzenen Rohr werden 2.0 g Substanz mit 10 ccm alkoholischer Salzsäure 4 Stunden auf 130° erwärmt und die entstandene braune Flüssigkeit der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei Äthylmercaptan, Alkohol, Salzsäure und eine bei 211° (745 mm) siedende, farblose Flüssigkeit erhalten wurde, die die typischen Reaktionen des α -Thienyl-methyl-ketons gab.

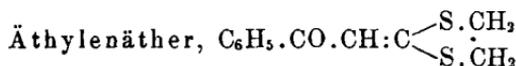
A n h a n g.

Ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Konstitution $R.CO$.

$CH:C \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{SH} \end{matrix}$ der bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Methylarylketone erhaltenen Verbindungen ist die Spaltbarkeit des Äthylenäthers der Verbindung $C_9H_8OS_2$ bei der Reduktion, wobei außer Äthyl-phenyl-keton das bekannte Äthylenmercaptan entsteht:



Hierdurch wird das Vorhandensein der Gruppe $C_6H_5.CO.\overset{\cdot}{C}.\overset{\cdot}{C}$ und zweier Sulphydryle bewiesen. In analoger Weise erhält man aus dem Propylenäther, $C_6H_5.CO.CH:C \begin{matrix} S.CH_2 \\ S.CH_2 \end{matrix} > CH_2$, Trimethylenmercaptan.



(2-Phenacyliden-trimethylen-1.3-disulfid).

10.0 g Mercaptan $C_9H_8OS_2$ werden mit einer Lösung von 2.3 g Natrium in Alkohol und 1.9 g Äthylenbromid in äthylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Das mit Wasser gefällte rotgelbe Öl erstarrt in Kochsalz-Eis-Mischung.

Aus siedendem Ligroin bildet der Äther lange, hellgelbe, oft kammartig aneinander gelagerte Nadeln vom Schmp. 80° , die in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Ausbeute quantitativ. In konzentrierter Salpetersäure löst er sich mit blau-bis kirschroter Farbe; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist tiefgelb und gibt beim Überschichten selbst mit stark verdünnter Salpetersäure eine tiefrote Zone.

0.1285 g Subst.: 0.2792 g CO_2 , 0.0527 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OS}_2$. Ber. C 59.40, H 4.54.

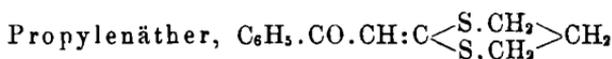
Gef. » 59.26, » 4.70.

Spaltung des Äthers: 2.2 g Substanz werden mit Zinkstaub und Natronlauge unter Durchleiten von Wasserdampf längere Zeit zum Sieden erhitzt. Das in der Vorlage befindliche Wasser enthält ein aromatisch riechendes Öl, das ausgeäthert wird. In wenig Alkohol gelöst und mit einer wäßrigen Semicarbazidchlorhydrat-Natriumacetat-Lösung versetzt, schieden sich nach mehrstündigem Stehen glänzende, farblose Blättchen ab, die bei 172.5° und nach dem Umlösen aus Alkohol bei 174.5° schmolzen und sich als das von Stobbe¹⁾ beschriebene Semicarbazon des Propiophenons erwiesen²⁾.

Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert, nach Entfernung des Äthers mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und wieder Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet. Mit den Wasserdämpfen ging eine unangenehm riechende, farblose Flüssigkeit über, die nach verschiedenen Reaktionen als Äthylenmercaptan erkannt wurde³⁾.

Zum Vergleich wurde dieses Mercaptan nach der Methode von Fassbender⁴⁾ hergestellt. Eine in der Literatur unseres Wissens nicht erwähnte Reaktion auf Äthylenmercaptan ist folgende:

Spuren von Äthylenmercaptan reagieren mit konzentrierter Schwefelsäure unter Abscheidung eines weißen Niederschlags (vermutlich Sulfid) und Reduktion der Schwefelsäure. Nach kurzer Zeit in der Kälte, schnell beim Erwärmen wird die Lösung grünlich, dann blau, geht bei weiterem vorsichtigen Erwärmen in tiefgrün über und wird schließlich braun.



(2-Phenacyliden-tetramethylen-1.3-disulfid).

Aus dem Mercaptan $\text{C}_9\text{H}_8\text{OS}_2$ mit Trimethylenbromid in analoger Weise wie der Äthylenäther hergestellt. Aus Ligroin als derbe, gelbe, in den üblichen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln vom

¹⁾ A. 321, 103.

²⁾ Den von Blaise (C. r. 133, 1218) angegebenen Schmp. 182° haben wir nicht erhalten können.

³⁾ J. 1862, 424; A. 36, 322.

⁴⁾ B. 20, 461 [1887].

Schmp. 52—53° erhalten. Gibt mit Salpetersäure die gleichen Farbenreaktionen wie das Äthylenderivat.

Die Aufspaltung mit alkalischen Reduktionsmitteln verläuft in analoger Weise wie beim Äthylenäther. An Stelle von Äthylen- entsteht hier Trimethylenmercaptan¹⁾, dessen Eigenschaften mit den in der Literatur erwähnten völlig übereinstimmen.

0.1168 g Subst.: 0.2599 g CO₂, 0.0540 g H₂O.

C₁₂H₁₂OS₂. Ber. C 60.96, H 5.12.

Gef. » 60.69, » 5.17.

Die Versuche werden fortgesetzt.

224. Julius Schmidlin: Erklärung für die Reaktion zwischen Chinon und Chlorwasserstoff.

[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. des Schweizer. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 2. Juni 1911.)

Chinon und Chlorwasserstoff bilden zusammen Chlorhydrochinon. Diese Beobachtung Wöhlers²⁾ hat Städeler³⁾ ergänzt, indem er zuerst als Zwischenprodukt chlorfreies, gewöhnliches Chinhydron isolierte. Städeler⁴⁾ gab die richtige, wenig beachtete Erklärung für die Entstehung des Chinhydrons: Chinon addiert Chlorwasserstoff und gibt zuerst Chlorhydrochinon, das sich mit überschüssigem Chinon verbindet, »wobei ein Zerfallen in die beiden niederen Wasserstoffverbindungen des Chinons und Chlorchinons stattfindet.«

Unbeantwortet blieb dabei jedoch die interessante Frage, auf welchem Wege das im intermediär gebildeten Chinhydron enthaltene Hydrochinon schließlich in Chlorhydrochinon umgewandelt werde. Die Ausbeute an Chlorhydrochinon ist späteren Untersuchungen von Levy und Schultz⁵⁾ zufolge fast quantitativ.

Wichelhaus⁶⁾ hat zuerst gezeigt, daß Chinon die substituierten Hydrochinone oxydiert, und daß umgekehrt auch substituierte Chinone auf Hydrochinon oxydierend wirken können. Trotzdem hat Wichelhaus⁷⁾ unter gänzlichem Verzicht auf die früher von Städeler für die Chinhydronbildung gegebene Erklärung, angenommen, daß Chinon

¹⁾ B. 32, 1368 [1899]. ²⁾ A. 51, 155 [1844]. ³⁾ A. 69, 308 [1849].

⁴⁾ A. 69, 308 [1849]. ⁵⁾ A. 210, 137 [1881]. ⁶⁾ B. 12, 1503 [1879].

⁷⁾ B. 12, 1504 [1879].