

bichromat und Platinchlorid fällen daraus braune bis schwarze Niederschläge des Chromats bezw. Platinchlorid-Doppelsalzes der Thiazoniumbase. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die ätherische Lösung der Base fällt das Carbonat als dunkelbrauner, flockiger Niederschlag aus.

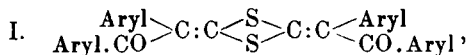
Dresden, 31. Dezember 1911.

### 17. C. Kelber und A. Schwarz: Die Konstitution der Desaurine.

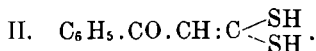
[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 5. Januar 1912.)

Die von V. Meyer<sup>1)</sup> aufgestellte Formel für die Konstitution der Desaurine,



erhalten aus Schwefelkohlenstoff, Ätzkali und Ketonen des Typus Aryl.CO.CH<sub>2</sub>.Aryl, ist noch nicht bewiesen. Wie C. Kelber<sup>2)</sup> vor kurzem gezeigt hat, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Acetophenon ein Körper der Konstitution II, der als Phenyl- $[\beta, \beta$ -dimercapto-vinyl]-keton zu betrachten ist und die tautomere Form der Benzoyl-carbithioessigsäure vorstellt.



Wir haben daraufhin auch *p*-Tolyl- und  $\alpha$ -Thienyl-methylketon<sup>3)</sup> auf ihr Verhalten zu Schwefelkohlenstoff und Ätzkali untersucht und sind dabei zu Verbindungen gelangt, die der aus Acetophenon dargestellten völlig analog waren. Es lagen in diesen Körpern das Tolyl- $[\beta, \beta$ -dimercapto-vinyl]-keton resp. das Thienyl- $[\beta, \beta$ -dimercapto-vinyl]-keton vor.

Aus den obigen Formeln ist ersichtlich, daß aus zwei Molekülen der Verbindung II durch Austritt von zwei Molekülen Schwefelwasserstoff eine solche der Konstitution I entstehen könnte, in welcher zwei Aryle durch zwei Wasserstoffatome ersetzt sind (Formel III). Da die Konstitution des Körpers II sichergestellt ist, so wäre seine Über-

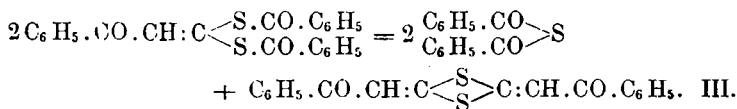
<sup>1)</sup> B. 21, 353 [1888]; 23, 1571 [1890]; 24, 3535 [1891]; 25, 1728, 2239 [1892].

<sup>2)</sup> B. 43, 1252 [1910].    <sup>3)</sup> B. 44, 1693 [1911].

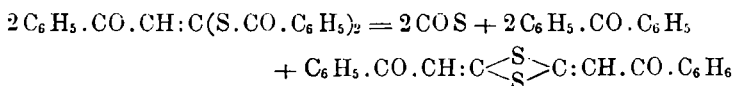
führung in ein Desaurin eine Synthese dieser Körper und damit ein Beweis ihrer Konstitution.

Zahlreiche Versuche, aus der Verbindung  $C_6H_5.CO.CH:C(SH)_2$  selbst zum Desaurin zu gelangen, ergaben nur minimale Spuren des gewünschten Körpers, dessen Bildung aber durch seine prächtigen Farbenreaktionen, verbunden mit intensiver Fluorescenz, leicht bestätigt werden konnte.

Es ist uns nun gelungen, durch Verwendung der Ester der Verbindung II das gesuchte Desaurin in befriedigender Ausbeute zu gewinnen. Erhitzt man nämlich die Dibenzoylverbindung,  $C_6H_5.CO.CH:C(S.CO.C_6H_5)_2$ , kurze Zeit auf  $200-210^\circ$ , entweder für sich oder in geeigneten Lösungsmitteln, wie z. B. Acetophenon, so färbt sie sich nach vorherigem Schmelzen resp. Lösen grünblau, und beim Erkalten krystallisiert das gebildete Desaurin in gelben Blättchen aus. Neben dem Desaurin entsteht wohl Benzoylsulfid, das, nach Entfernung des Desaurins, bei der Destillation des Rückstandes mit Wasserdampf in Schwefelwasserstoff und Benzoesäure zerfällt:



Unter gewissen Bedingungen, besonders beim Erhitzen für sich, werden aus der Dibenzoylverbindung neben dem Desaurin Kohlenoxy-sulfid und Benzophenon gebildet, ein Verhalten, das leicht durch die Formel

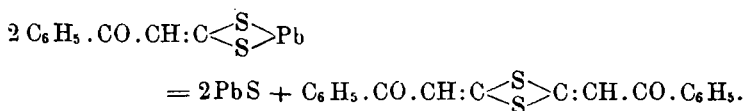


erklärt wird.

Das Desaurin aus Acetophenon krystallisiert aus Äthylenbromid in rechtwinkligen, gelben Prismen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure orangerot, in dünner Schicht rein rosa lösen und in dieser Lösung starke grüne Fluorescenz zeigen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure scheidet bei Zusatz von Wasser das unveränderte Desaurin aus. Durch eine Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Äthylenbromid wurde die Molekulargröße  $C_{18}H_{12}O_2S_2$ , in Übereinstimmung mit der bereits von V. Meyer aufgestellten Desaurin-Formel, bestätigt.

Ein weiteres Ausgangsmaterial zur Darstellung des Desaurins haben wir in dem Bleisalz der Verbindung  $C_9H_8OS_2$  gefunden. Erhitzt man nämlich dieses Salz, ein schweres, braunrotes Pulver, kurze Zeit mit Xylol, so scheidet sich Bleisulfid ab, und im Filtrat

krystallisiert das Desaurin aus. Die Bildungsweise ist in diesem Falle eindeutig:



Auch das Quecksilbersalz, welches nach dem Analysenbefund entweder ein Mercurisalz der Benzoyl-carbithioessigsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{S})_2\text{Hg}$ , also ein Salz der tautomeren Form, oder aber das saure Salz des Phenyl-( $\beta, \beta$ -dimercapto-vinyl)-ketons vorstellt, geht beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Xylol, Benzoesäureäthylester, unter Austritt von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Quecksilbersulfid in das Desaurin über. Dieses Salz, das durch Fällen der alkoholischen Lösung der Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_8\text{OS}_2$  mit Sublimatlösung erhalten wird, ist in Alkalien und vielen organischen Lösungsmitteln löslich und läßt sich aus Toluol in orangefarbenen Nadeln erhalten.

In gleicher Weise wird aus dem alkalilöslichen Urethan,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , das zu diesen Versuchen aus der Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_8\text{OS}_2$  mit Phenylisocyanat erhalten wurde, das Desaurin durch vorsichtiges Erwärmen gewonnen; doch sind hier die Ausbeuten, da sich das Urethan leicht unter Austritt von Phenylisocyanat zersetzt, wenig befriedigend. Beim Erwärmen des Urethans entsteht außer dem gelben Desaurin noch ein farbloser Körper, der aber mit konzentrierter Schwefelsäure keine Farbenreaktion gab, auf dessen Untersuchung vorläufig verzichtet wurde.

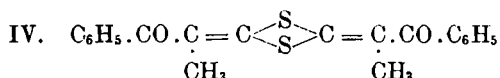
Aus dem Tolyll- $[\beta, \beta$ -dimercapto-vinyl]-keton läßt sich, ebenfalls durch Erwärmen seiner Dibenzoylverbindung, ein Desaurin herstellen, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit eosinartiger Farbe und prächtig grüner Fluorescenz löst und in gelben, rechtwinkligen Prismen krystallisiert.

Das Thienyll- $[\beta, \beta$ -dimercapto-vinyl]-keton gibt beim Erwärmen auf ca.  $100^\circ$  geringe Mengen des erwarteten Desaurins. Bedeutend bessere Ausbeuten, manchmal bis 80 %, lassen sich aus der Dibenzoylverbindung,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , durch Erhitzen auf  $200$ — $210^\circ$  oder durch kurzes Kochen mit hochsiedenden Lösungsmitteln, z. B. Benzoesäureäthylester, erhalten. Auch hier gelangt man durch Erhitzen des Quecksilbersalzes,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{OS}_2\text{Hg}$ , mit hochsiedenden Flüssigkeiten in guten Ausbeuten zum Desaurin. Das Urethan,  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{OS}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , liefert bei gelindem Erwärmen ebenfalls Desaurin. Dieses bildet gelbe, dünne, oft zu moosartigen Gebilden zusammengelagerte Nadeln, die sich in konzentrierter

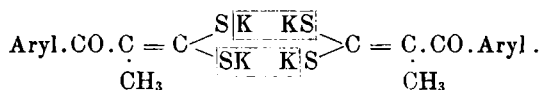
Schwefelsäure mit tieferer Farbe und starker grüner Fluorescenz lösen.

Im Anschluß an die aus Methyl-aryl-ketonen erhaltenen Desaurine möchten wir noch über Körper berichten, die aus Äthyl-aryl-ketonen erhalten wurden und die sich ebenfalls als Desaurine (IV) erweisen. Diese Desaurine unterscheiden sich von jenen durch V. Meyer hergestellten dadurch, daß an Stelle zweier Aryle Alphyle treten. Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf die Äthyl-aryl-ketone gelang es uns bis jetzt nicht, die Zwischenprodukte zu isolieren, da sie äußerst zersetzlich sind.

Die aus Äthyl-aryl-ketonen entstehenden Desaurine schließen sich in ihren Eigenschaften eng an die aus Methyl-aryl-ketonen gewonnenen an. Sie stellen gelbe, in Blättchen oder Nadeln krystallisierende, schwer lösliche Substanzen dar, die sich alle durch prächtige Farbreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure auszeichnen. Von dem aus Äthyl-phenyl-keton erhaltenen Desaurin wurde die Molekulargröße bestimmt, die im Einklang mit der Formel



steht. Die Bildung dieser Desaurine dürfte wohl, entsprechend der Überführung der bei den Methyl-aryl-ketonen erhaltenen Zwischenprodukte in die Desaurine, nach dem von C. Kelber bereits früher<sup>1)</sup> für die Bildungsweise der Desaurine angenommenen Schema erfolgen:



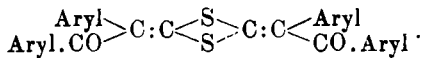
Äthyl-phenyl-keton lieferte ein Desaurin, das in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe und starker grüner Fluorescenz löslich war, Äthyl-tolyl-keton ein solches, das sich mit der Farbe des Eosins löste und ebenfalls starke Fluorescenz aufwies. Das aus Äthyl- $\alpha$ -thienyl-keton entstehende Desaurin gab eine tiefrote, stark grün fluoreszierende Lösung, während das aus Äthyl- $\beta$ -naphthyl-keton erhaltene sich mit prächtig blauvioletter Farbe ohne Fluorescenz in konzentrierter Schwefelsäure löste.

Sowohl die V. Meyerschen Desaurine, wie die aus Methyl- und Äthyl-aryl-ketonen zeigen, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, ähnliche Absorption, die sich fast durchweg vom Orange, Grün bis inkl. Blau erstreckt.

<sup>1)</sup> B. 43, 1254, Ann. [1910].

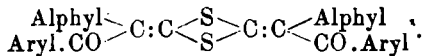
Zum Schluß geben wir noch eine kurze Zusammenstellung der bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Ketone entstehenden Verbindungen:

I. Ketone der Konstitution  $\text{Aryl.CO.CH}_2.\text{Aryl}$  geben, wie V. Meyer<sup>1)</sup> gezeigt hat, Desaurine vom Typus A:



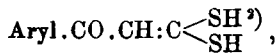
Zwischenprodukte lassen sich hier nicht isolieren.

II. Ketone der Konstitution  $\text{Aryl.CO.CH}_2.\text{Alphyl}$  geben, wie oben erwähnt, Desaurine von der allgemeinen Formel B:

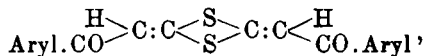


Zwischenprodukte konnten wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht isoliert werden.

III. Ketone der Konstitution  $\text{Aryl.CO.CH}_2$  geben Verbindungen der Konstitution C:

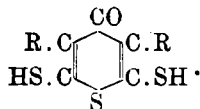


die sich ziemlich glatt in Desaurine vom Typus D:



überführen lassen-

IV. Ketone der Konstitution  $\text{R.CH}_2.\text{CO.CH}_2.\text{R}^2)$  liefern die von H. Apitzsch<sup>3)</sup> und seinen Mitarbeitern untersuchten Dithiole substituierter Thio- $\gamma$ -pyrone von der allgemeinen Formel:



Hrn. Dr. Th. Klünder danken wir auch hier für die Ausführung einiger Schwefelbestimmungen.

<sup>1)</sup> B. 21, 353 [1888]; 23, 1571 [1890]; 24, 3535 [1891]; 25, 1728, 2239 [1892].

<sup>2)</sup> B. 43, 1252 [1910]; 44, 1693 [1911].

<sup>3)</sup> R = Aryl oder Alphyl.

<sup>4)</sup> B. 38, 2888 [1905]; 41, 4028, 4039, 4047 [1908]; 42, 2940 [1909]; 43, 1259 [1910].

## Experimenteller Teil.

## A. Desaurine vom Typus D (S. 141) aus Methyl-aryl-ketonen.

Darstellung des Desaurins  $C_{13}H_{12}O_2S_2$ .I. Durch Erhitzen der Verbindung  $C_9H_8OS_2$ .

2 g Phenyl- $[\beta,\beta$ -dimercapto-vinyl]-keton<sup>1)</sup> werden 1 Stunde auf 100° erhitzt. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff bilden sich braunrote Massen, die, öfters mit Äther extrahiert, geringe Mengen eines gelben Körpers hinterlassen, aus dem durch Behandeln mit Xylol Spuren des Desaurins gewonnen werden, das durch seine intensive Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und seinen Zersetzungspunkt (Mischprobe) erkannt werden konnte.

II. Durch Spaltung des Phenyl- $[\beta,\beta$ -dibenzoyl-dimercapto-vinyl]-ketons<sup>2)</sup>.

1 g der Benzoyl-Verbindung  $C_{23}H_{16}O_3S_2$  wird mit 1 ccm Acetophenon oder Benzoesäureäthylester 10—20 Sekunden bis zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert das neue Desaurin neben geringen Mengen unveränderter Dibenzoylverbindung aus. Ausbeuten bis zu 75 % der Theorie. Das gleiche Resultat erzielt man beim Eintauchen des Esters (20—30 Sekunden) in ein auf 210° vorgewärmtes Paraffinbad. Es ist unbedingt nötig, die Substanz momentan auf hohe Temperaturen zu erhitzen, da sie sich sonst zersetzt. Erwärmt man z. B. von 100° ab bis 210°, so verwandelt sich der Ester in harzige Massen ohne Bildung von Desaurin. Das Desaurin wird durch Waschen mit Äther von den nebenbei entstandenen Spaltungsprodukten getrennt, der Ätherextrakt vom Äther befreit und teils so destilliert, teils der Wasserdampf-Destillation unterworfen. In beiden Fällen lassen sich neben Schwefelwasserstoff große Mengen Benzoesäure nachweisen, die wohl als Spaltungsprodukte des Benzoylsulfids zu betrachten sind. Manchmal ließ sich auch die Bildung von Kohlenoxysulfid, das durch verschiedene Reaktionen identifiziert werden konnte, und von Benzophenon (Oxim) beobachten.

III. Entstehung aus dem Mercaptid  $C_9H_8OS_2Pb$ .

## Herstellung des Bleisalzes.

1 g Phenyl- $[\beta,\beta$ -dimercapto-vinyl]-keton wird in 150 ccm Alkohol gelöst und eine 1.7 g enthaltende wäßrige Lösung von Bleiacetat zugegeben. Sofort fällt ein voluminöser, rotbrauner Niederschlag aus, der nach öfterem Dekantieren mit Wasser getrocknet wird. Das Mercaptid bildet ein schweres, rot-

<sup>1)</sup> B. 43, 1255 [1910].

<sup>2)</sup> B. 43, 1257 [1910].

braunes Pulver, in welchem die Bleibestimmung durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt wurde.

0.0958 g Sbst.: 0.0720 g  $\text{PbSO}_4$ .

$\text{C}_9\text{H}_6\text{OS}_2\text{Pb}$ . Ber. Pb 51.62. Gef. Pb 51.34.

Beim Erwärmen des Bleisalzes in hochsiedenden Flüssigkeiten, wie z. B. Xylol, Acetophenon; Benzoessäureäthylester tritt in kurzer Zeit Schwärzung unter Abscheidung von Bleisulfid ein. Nach der Entfernung des Sulfids krystallisiert nach dem Erkalten der Lösung das Desaurin in ziemlich reinem Zustande aus.

#### IV. Bildung aus dem Mercaptid $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_4\text{Hg}$ .

##### Darstellung des Quecksilbersalzes.

2 g der Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_6\text{OS}_2$ , in Alkohol gelöst, werden mit einer Lösung von 3 g Sublimat in ca. 50 ccm Alkohol versetzt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird mit Wasser öfter dekantiert und nach dem Trocknen aus viel Toluol vorsichtig unter Vermeidung längeren Erhitzens umkrystallisiert. Trotz Verwendung eines großen Überschusses an Quecksilberchlorid ließ sich kein normales Salz erhalten, die Ausbeute (2.95 g) ist, berechnet auf das saure Salz resp. auf das Mercurisalz der Benzoyl-carbitioessigsäure, quantitativ.

Das Mercaptid bildet orangefarbene Nadeln, die zwischen  $130^\circ$  und  $140^\circ$  sich dunkel färben und unter Zersetzung zwischen  $185^\circ$  und  $190^\circ$  schmelzen. Löslich in hochsiedenden Lösungsmitteln, die jedoch nur bis  $130^\circ$  erhitzt werden dürfen, da sonst Zerfall des Salzes eintritt. Die Quecksilberbestimmung wurde nach Carius im Rohr ausgeführt.

0.1023 g Sbst.: 0.400 g  $\text{HgS}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_4\text{Hg}$ . Ber. Hg 33.99. Gef. Hg 33.69.

Die Spaltung des Quecksilbersalzes durch Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln führt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Quecksilbersulfid in glatter Reaktion zum Desaurin. Bei einem in siedendem Xylol ausgeführten Versuch wurde das Quecksilbersulfid quantitativ bestimmt.

0.2718 g Sbst.: 0.1025 g  $\text{HgS}$ . Ber. 0.1072 g.

#### V. Entstehung aus dem Thiourethan.

##### Herstellung des Thiourethans, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2\text{N}$ .

2 g Phenyl- $[\beta,\beta$ -dimercapto-vinyl]-keton werden in 3 ccm Benzol gelöst und 2.4 g Phenylisocyanat zugegeben. Nach wenigen Minuten krystallisiert das Urethan in dünnen Nadeln aus. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei  $94^\circ$ .

0.1052 g Sbst.: 4.3 ccm N ( $19^\circ$ , 749 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2\text{N}$  (Monothiourethan). Ber. N 4.44. Gef. N 4.71.

Bei vorsichtigem Erwärmen läßt sich aus dem Thiourethan das Desaurin gewinnen, da die Substanz jedoch leicht Phenylisocyanat abspaltet, sind die Ausbeuten gering.

Desaurin aus Acetophenon,  
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC : C : S_2 : C : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Das Desaurin löst sich in heißem Xylol, Toluol, Tetrachloräthan, Benzoesäureäthylester und wird aus Äthylenbromid in gelben, rechtwinkligen Prismen erhalten. Der Schmelz- resp. Zersetzungspunkt liegt bei 212—214°. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz orangerot, in dünner Schicht rosa mit intensiv grüner Fluorescenz. Diese Lösung, welche, mit Wasser versetzt, das unveränderte Desaurin ausscheidet, zeigt eine starke Absorption im Grün und Blau von der grünen Thalliumlinie (535.1  $\mu\mu$ ) bis zur blauen Strontiumlinie (461  $\mu\mu$ ).

0.0967 g Sbst.: 0.2371 g  $CO_2$ , 0.0359 g  $H_2O$ . — 0.1002 g Sbst.: 0.1394 g  $BaSO_4$ . — 0.0750 g Sbst.: 0.1054 g  $BaSO_4$ .

$C_{18}H_{12}O_2S_2$ . Ber. C 66.62, H 3.73, S 19.78.

Gef. » 66.87, » 4.15, » 19.15, 19.31.

Mol.-Gewicht, bestimmt in Äthylenbromid:

0.0634 g Sbst., Äthylenbromid 22.58 g, Siedepunktserhöhung 0.054°. —  
 0.0634 g Sbst., Äthylenbromid 30.11 g, Siedepunktserhöhung 0.035°. —  
 0.0634 g Sbst., 36.11 g Äthylenbromid, Siedepunktserhöhung 0.037°.

$C_{18}H_{12}O_2S_2$ . Ber. 324.2. Gef. 334.3, 386.8, 305.1.

Darstellung des Desaurins  $C_{14}H_8O_2S_4$ .

I. Durch Erhitzen der Verbindung,  $C_7H_6OS_3$ .

2 g Thienyl- $[\beta, \beta$ -dimercapto-vinyl]-keton<sup>1)</sup> werden ungefähr eine Stunde auf 100° erwärmt. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff entstehen braunrote, harzige Produkte, die mit Äther entfernt werden und geringe Mengen einer gelben Substanz hinterlassen, die sich als desaurinhaltig erwies.

II. Aus dem Thienyl- $[\beta, \beta$ -dibenzoyl-dimercapto-vinyl]-keton<sup>2)</sup>.

2 g Dibenzoyl-ester werden mit Benzoesäureäthylester kurze Zeit bis zu dessen Siedepunkt erhitzt. Aus der Lösung scheidet sich beim Abkühlen das gebildete Desaurin aus. Auch durch Einbringen des Esters in ein auf 210° erhitztes Paraffinbad wird der gleiche Effekt

<sup>1)</sup> B. 44, 1697 [1911].

<sup>2)</sup> B. 44, 1697 [1911].



erzielt. Längeres Erwärmen, von tieferen Temperaturen ab, liefert in der Hauptsache schwarze, schmierige Massen.

### III. Durch Erhitzen des Quecksilbersalzes $C_7H_4OS_3Hg$ .

#### Darstellung des Quecksilbersalzes.

1 g der Verbindung  $C_7H_4OS_3$  werden in Alkohol gelöst und eine 1.5 g Sublimat enthaltende alkoholische Lösung zugegeben. Der sofort entstehende gelbe Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Analysenbefund liegt hier, im Gegensatz zu dem Mercaptid aus Phenyl- $[\beta,\beta\text{-dimercapto-vinyl}]$ -keton, das normale Mercurisalz vor. Die Substanz ist in Alkalien nicht löslich und läßt sich ohne Zersetzung nicht umkrystallisieren.

0.1646 g Sbst.: 0.0961 g HgS.

$C_7H_4OS_3Hg$ . Ber. Hg 49.97. Gef. Hg 50.31.

Das Mercaptid läßt sich beim Erwärmen mit hochsiedenden Lösungsmitteln, z. B. Xylol, Benzoessäureäthylester, unter Abscheidung von Quecksilbersulfid in das Desaurin überführen.

### IV. Entstehung aus dem Thiourethan $C_{14}H_{11}O_2S_3N$ .

#### Herstellung des Thiourethans.

Gibt man zu einer konzentrierten, benzolischen Lösung von Thienyl- $[\beta,\beta\text{-dimercapto-vinyl}]$ -keton überschüssiges Phenylisocyanat, so krystallisiert bald das Monourethan aus. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, zersetzt sich die Substanz, je nach dem Erhitzen, über  $80^\circ$ .

0.1165 g Sbst.: 4.8 ccm N ( $21^\circ$ , 745 mm).

$C_{14}H_{11}O_2NS_3$ . Ber. N 4.5. Gef. N 4.69.

Durch vorsichtiges Erhitzen lassen sich aus dem Thiourethan geringe Mengen des Desaurins erhalten.

#### Desaurin aus Methyl- $\alpha$ -thienyl-keton,

$C_4H_3S.CO.HC:C:S_2:C:CH.CO.C_4H_3S$ .

Das Desaurin löst sich in heißem Toluol, Xylol, Acetophenon, Tetrachloräthan, Benzoessäureäthylester, Äthylenbromid und wird daraus in feinen, gelben Nadeln erhalten, die oft zu moosartigen Gebilden an einander gelagert sind. Die Substanz zersetzt sich über  $260^\circ$  unter vorheriger Dunkelfärbung. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt sie mit tieferer Farbe und grüner Fluorescenz auf. Die Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen im Grün.

0.1115 g Sbst.: 0.2038 g  $CO_2$ , 0.0247 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_3O_2S_4$ . Ber. C 49.95, H 2.4.

Gef. » 49.85, » 2.48.

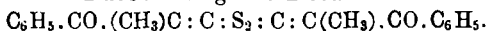
Mol.-Gewicht, bestimmt in Äthylbromid:

0.1487 g Sbst., 27.49 g Äthylbromid, 0.107° Siedepunktserhöhung. —  
0.1487 g Sbst., 33.82 g Äthylbromid, 0.086° Siedepunktserhöhung. — 0.1487 g  
Sbst., 41.02 g Äthylbromid, 0.068° Siedepunktserhöhung.

$C_{14}H_{16}O_2S_4$ . Ber. 336.3. Gef. 325, 328.7, 342.8.

## B. Desaurine vom Typus B (S. 141) aus Äthyl-aryl-ketonen.

### Darstellung des Desaurins



27 g Äthylphenylketon werden mit 50 g Schwefelkohlenstoff und 60 g fein gepulvertem Ätzkali auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gelinde erwärmt. Nach kurzer Zeit genügt die Reaktionswärme zum Sieden des Schwefelkohlenstoffs, und bald erstarrt der Inhalt des Kolbens zu einer rotbraunen Masse, die nach Entfernen des Schwefelkohlenstoffs in Eiswasser gelöst und mit Säure versetzt wurde. Aus dem resultierenden braunroten Produkt konnte jedoch kein schwefelhaltiger Körper isoliert werden.

Beim Filtrieren der Lösung des vom Schwefelkohlenstoff befreiten Reaktionsproduktes bleibt am Filter ein schwer löslicher Körper zurück, der mit Alkohol und Äther gründlich gewaschen und schließlich aus Xylol umkristallisiert wird.

Die Substanz bildet goldgelbe, glänzende Blättchen, von denen sich Spuren in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter, in dünner Schicht rosaroter Farbe und grüner Fluorescenz lösen. Schmp. 225°. In den meisten Lösungsmitteln ist das Desaurin schwer, in heißem Xylol, Tetrachloräthan und Äthylbromid leichter löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt fast die gleiche Absorption wie die des Desaurins aus Acetophenon.

0.1090 g Sbst.: 0.2731 g  $CO_2$ , 0.0462 g  $H_2O$ . — 0.1134 g Sbst.: 0.2832 g  $CO_2$ , 0.0484 g  $H_2O$ . — 0.1034 g Sbst.: 0.1349 g  $BaSO_4$ .

$C_{20}H_{16}O_2S_2$ . Ber. C 68.14, H 4.58, S 18.21.

Gef. > 68.33, 68.11, > 4.74, 4.76, > 17.92.

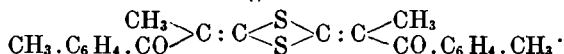
Mol.-Gew., bestimmt in Äthylbromid:

0.1975 g Sbst., 26.83 g Äthylbromid, 0.139° Siedepunktserhöhung. —  
0.1975 g Sbst., 32.17 g Äthylbromid, 0.105° Siedepunktserhöhung. —  
0.1975 g Sbst., 38.40 g Äthylbromid, 0.083° Siedepunktserhöhung.

$C_{20}H_{16}O_2S_2$ . Ber. 352.2.

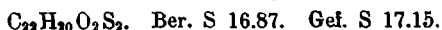
Gef. 340.6, 376.0, 397.5.

### Darstellung des Desaurins

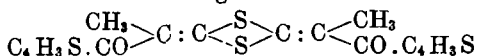


Aus 12 g Tollyl-äthyl-keton, 25 g Schwefelkohlenstoff und 40 g fein gepulvertem Ätzkali in gleicher Weise wie das aus Äthyl-phenyl-keton hergestellt. Rohprodukt 1 g.

Gelbe, stark lichtbrechende Nadeln, löslich in heißem Xylol und Tetrachloräthan. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist eosinartig mit intensiver grüner Fluoreszenz und scheidet mit Wasser das unveränderte Desaurin aus. Schmp. 263—265°.



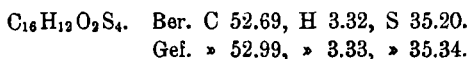
#### Darstellung des Desaurins



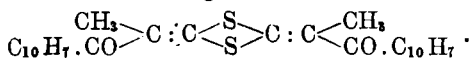
28 g  $\alpha$ -Thienyl-äthyl-keton, 50 g Schwefelkohlenstoff und 80 g gepulvertes Ätzkali werden in der oben angegebenen Weise in Reaktion gebracht.

Das Desaurin bildet lichtbrechende, gelbe Nadeln, die sich in heißen, hochsiedenden Lösungsmitteln lösen und mit konzentrierter Schwefelsäure eine tiefrote, fluoreszierende Lösung geben. Schmp. 258—260°.

0.0770 g Sbst.: 0.1496 g  $\text{CO}_2$ , 0.0229 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2174 g Sbst.: 0.5593 g  $\text{BaSO}_4$ .



#### Herstellung des Desaurins



Aus 19 g  $\beta$ -Naphthyl-äthyl-keton, 25 g Schwefelkohlenstoff und 40 g gepulvertem Ätzkali gewonnen.

Löslich in heißem Tetrachloräthan, Xylol, Benzoesäureäthylester, krystallisiert die Substanz in gelben Blättchen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe ohne Fluoreszenz lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 264°, der Zersetzungspunkt zwischen 268—269°.

0.1213 g Sbst.: 0.3295 g  $\text{CO}_2$ , 0.0490 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1385 g Sbst.: 0.1439 g  $\text{BaSO}_4$ .

