

252. W. Dilthey: Die Reaktionsfähigkeit positiver Wasserstoffatome, I.: Diphenacylsulfid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 17. Mai 1927.)

Die Reaktion durch Nachbarstellung ungesättigter bzw. negativer Gruppen mobilisierter Methylen-Wasserstoffatome mit Aldehyden ist so allgemein gültig, daß ihr Eintreten oder Versagen zur Konstitutions-Ermittlung herangezogen wird. Bei einem Versagen der Reaktion darf jedoch nicht immer auf Abwesenheit der CH_2 -Gruppe geschlossen werden, einmal, weil die Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome durch andere Einflüsse herabgesetzt werden kann, dann aber auch, weil die Unmöglichkeit der Isolierung der Alkyldenverbindung auf Unbeständigkeit beruhen kann. Dies ist z. B. beim Diphenacylsulfid (oft kurz „Phenacylsulfid“ genannt), $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2)_2\text{S}$, der Fall.

Schon Tafel und Mauritz¹⁾, welche diesen Stoff entdeckten, konnten mit Leichtigkeit in ihm die Anwesenheit zweier CO-Gruppen nachweisen. Auch Fromm und Flaschen²⁾, sowie Fromm und Schömer³⁾ gelang dies in weitestem Maße, während die Substitution der Wasserstoffe der CH_2 -Gruppe ohne entscheidende positive Erfolge versucht wurde. Zwar beschreiben die zuletzt genannten Forscher eine Dibenzylidenverbindung mit dem hohen Schmelzpunkt von 270° , welche sie durch Kondensation von Benzaldehyd mit Phenacylsulfid unter dem Einfluß von Natronlauge erhalten haben, es gelang uns jedoch nicht, diese Verbindung, die, wie die genannten Forscher angeben, in geringer Ausbeute entsteht, zu erhalten. Aus diesem Grunde können wir auch nicht angeben, in welcher Beziehung dieser Körper zu unserer unten beschriebenen Dibenzalverbindung vom Schmp. $139-140^\circ$ steht. Wir konnten nämlich zeigen, daß die Methylengruppen im Diphenacylsulfid mit Aldehyden ganz normal reaktionsfähig sind, und daß dies vermutlich deshalb übersehen wurde, weil die Alkyldenverbindungen unbeständig sind und leicht verharzen.

Nachdem wir durch Molekulargewichts-Bestimmung in Campher nach Rast, welche einfaches Mol-Gewicht ergab (ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S} = 270$, gef. 265), festgestellt hatten, daß die CH_2 -Gruppen nicht durch Polymerisations-Erscheinungen beeinträchtigt seien, haben wir die Kondensation mit Aldehyden in mannigfaltiger Weise versucht und schließlich im Piperidin ein Reagens gefunden, mit dem die gewünschten Verbindungen erhalten werden können, und zwar deshalb, weil Piperidin die Fähigkeit hat, mit den gebildeten Chalkonen gut krystallisierende und recht beständige Molekülverbindungen zu bilden. Wir erhielten folgende Körper:

- I. $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{S}$, 2 Piperidin,
- II. $[(p)\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{S}$, 1 Piperidin,
- III. $[(o)\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{S}$, 1 Piperidin,
- IV. $[(p)(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{S}$, 1 Piperidin.

In Form dieser Additionsverbindungen sind die Chalkone so beständig, daß sie aus indifferenten Lösungsmitteln ohne Piperidin-Verlust umkrystalli-

1) B. **23**, 3474 [1890]. 2) A. **394**, 310 [1912].3) A. **399**, 353 [1913]; siehe auch B. Groth, C. **1924**, I 1036.

sirt werden können, was sich besonders bei der Dibenzalverbindung zeigt, die mit ihren 2 Mol. Piperidin aus Benzol unverändert wieder herauskommt. Auch die Salicylaldehyd-Verbindung ist sehr beständig und kann aus Alkohol bei Gegenwart von wenig überschüssigem Piperidin umkrystallisiert und in derben Krystallen erhalten werden. Eine Schwierigkeit entsteht erst, wenn die freien Chalkone bereitet werden sollen. Dies gelang nur in einem Falle, dem der Dibenzylidenverbindung, während die übrigen Chalkone nicht krystallinisch erhalten werden konnten.

Die bemerkenswerte feste Bindung des Piperidins ließ Betrachtungen über den Bindungsort der Base im Molekül des Chalkons anstellen. Da Piperidin eine starke Base ist und wir als erste die Salicylidenverbindung in Händen hatten, glaubten wir anfangs an normale Salzbildung. Da jedoch die anderen Addukte keine sauren Gruppen aufweisen, scheidet die OH-Gruppe als Additions-Zentrum aus. Als solches kämen ferner die allen Körpern gemeinsamen Äthylen- bzw. CO-Gruppen in Betracht, und da es sich bei diesen Gruppen um bekannte Chromophore handelt, erschien es möglich, die Farbe der Molekülverbindungen für ihre Konstitutions-Aufklärung heranzuziehen. Da eine Addition an der Äthylen-Lücke hypsochromen Effekt zu haben pflegt und die intensiv gelbe Dibenzalverbindung durch Aufnahme von Piperidin farblos wird und auch die Anisalverbindung so gut wie farblos ist, so wären in diesen beiden Verbindungen eine oder beide Äthylen-Lücken als Haftstellen anzunehmen. Bei den Abkömmlingen des Salicylaldehyds und Dimethylamino-benzaldehyds (auch die Zimtaldehyd-Verbindung ist rot), wirkt die Aufnahme von Piperidin jedoch entschieden bathochrom, so daß wir hier die CO-Gruppen als Haftstellen betrachten könnten. Da es nun aber nicht zugänglich erscheint, ganz analogen Körpern verschiedene Konstitution zuzuweisen, bleibt als gemeinsame Haftstelle vorläufig nur das S-Atom übrig.

Wir versuchten, die Frage durch Verwendung anderer Basen zu klären, und ersetzen das Piperidin bei der Kondensation durch NH_3 , $\text{CH}_3\text{.NH}_2$, $\text{CH}_3\text{.ONa}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2$, Dimethylanilin und Pyridin. Wir beobachteten zwar daß die Zugabe dieser Basen in den meisten Fällen alsbald eine Gelb-Rot-Färbung hervorrief und somit Reaktion eintrat, es gelang jedoch nicht, krystallisierte Kondensationsprodukte zu fassen.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von A. Lachs).

Piperidin-Verbindung des Dibenzal-diphenacylsulfids (I.).

Zu einer Lösung von 1 g Diphenacylsulfid und 0.5 g Benzaldehyd in 4–5 ccm Alkohol gibt man 15–20 Tropfen Piperidin. Die zunächst tief orangefarbige Lösung läßt nach einiger Zeit farblose Krystalle fallen, die, aus Toluol oder Benzol umkrystallisiert, in Form von farblosen Nadelchen vom Schmp. 167–169° (orange Schmelze) erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 0.7 g.

0.173 g Sbst.: 7.5 ccm N (19°, 749 mm).

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$, 2 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. N 4.54. Gef. N 4.99.

Dibenzal-diphenacylsulfid.

Zur Entfernung des angelagerten Piperidins löst man obige Molekülverbindung in Eisessig und saugt das Lösungsmittel langsam im Vakuum

ab. Die sich abscheidenden gelben Krystalle werden, aus Alkohol umgelöst, in gelben Nadeln vom Schmp. 139—140⁰ erhalten. Beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure wird die Substanz tiefrot, geht dann in gelbrote, bald verblässende Lösung.

0.1478 g Sbst.: 0.4366 g CO₂, 0.0685 g H₂O. — 4.381 mg Sbst.: 12.91 mg CO₂, 2.2 mg H₂O.

C₃₀H₂₂O₂S. Ber. C 80.72, H 4.93. Gef. C 80.57, 80.4, H 5.18, 5.5.

Piperidin-Verbindung des Di-*p*-ansal-diphenacylsulfids (II).

In einer Lösung von 0.5 g Diphenacylsulfid und 0.25 g Anisaldehyd in 2—4 ccm Alkohol gibt man 15—20 Tropfen Piperidin. Aus der zunächst orangeroten Lösung fielen nach einigen Stunden fast farblose Krystalle aus, die, aus Benzol bei Gegenwart von Piperidin umgelöst, in fast farblosen Nadelchen vom Schmp. 157—159⁰ erhalten wurden. Die Schmelze ist gelbrot. Konz. Schwefelsäure löst dieselben mit orangeroter Farbe, die beim Stehen verblaßt.

4.752 mg Sbst.: 12.98 mg CO₂, 2.37 mg H₂O. — 0.152 g Sbst.: 3.8 ccm N (19⁰, 749 mm). — 0.2429 g Sbst.: 0.0923 g BaSO₄.

C₃₀H₂₂O₄S, 1 C₅H₁₁N. Ber. C 74.6, H 5.8, N 2.5, S 5.6. Gef. C 74.5, H 5.6, N 2.88, S 5.22.

Piperidin-Verbindung des Disalicylal-diphenacylsulfids (III).

0.5 g Sulfid und 0.3 g Salicylaldehyd werden in ca. 5 ccm Alkohol mit 15—20 Tropfen Piperidin versetzt. Die tief dunkelrote Lösung läßt nach längerem Stehen gelbrote Krystalle des Additionsproduktes fallen. Dieselben können aus Alkohol unter Zusatz von Piperidin umgelöst werden und bilden dann gelbrote derbe Prismen, die bei 167—169⁰ unter Dunkel-färbung schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit tief orangeroter Farbe lösen.

Piperidin-Verbindung des Bis-*[p*-dimethylamino-benzal]-diphenacylsulfids (IV).

Da dieses Additionsprodukt erheblich unbeständiger ist als die bisher beschriebenen, muß bei seiner Darstellung die Piperidin-Konzentration möglichst groß sein. Unter obigen Mengenverhältnissen kommen daher mindestens 20 Tropfen Piperidin zur Anwendung. Die nach mehrtägigem Stehen abgeschiedenen braunroten Krystalle, die gegen 153—154⁰ schmelzen, konnten nicht umkrystallisiert werden und entstehen in nur geringer Ausbeute.

2.698 mg Sbst.: 0.154 ccm N (17⁰, 731 mm).

C₃₄H₃₂O₂N₂S, 1 C₅H₁₁N. Ber. N 6.8. Gef. N 6.46.

Auch mit Zimtaldehyd erhält man unter analogen Bedingungen ein rotes Addukt, welches jedoch nicht krystallisiert. Der Analyse nach enthält es auf 1 Mol. Dicinnamal-diphenacylsulfid 1 Mol. Piperidin.