

peratur auf 250° gehalten wurde. Als Zersetzungsproducte konnte neben Benzol, Diphenyl und Dimethylamin eine anscheinend flüssige Base constatirt werden. Die geringe Menge derselben hat ihre weitere Untersuchung bisher verhindert.

Ueber Ketosulfide und Ketosulfidsäuren;

von *Alfred Delisle*.

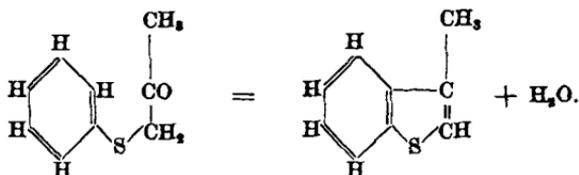
Erste Abhandlung.

(Eingelaufen den 9. August 1890.)

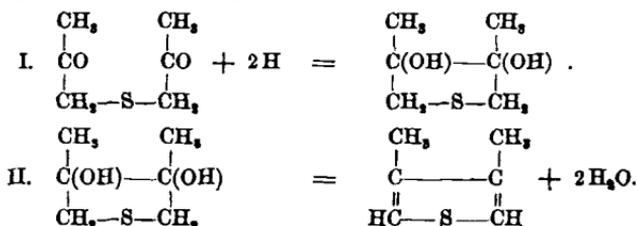
Durch den Hinblick auf die Möglichkeit neuer Synthesen ringförmig geschlossener, schwefelhaltiger Kohlenstoffverbindungen, wurde schon vor längerer Zeit meine Aufmerksamkeit auf die Darstellung und das Studium solcher Körper gelenkt, in denen die Eigenthümlichkeiten der Gruppen *CO* einerseits und *C-S-C* andererseits in ihrer Wechselwirkung innerhalb ein und desselben Moleküls zum Ausdrucke kommen sollten. Letztere Verbindungen möchte ich dementsprechend unter der Bezeichnung der *Ketosulfide* oder *Ketosulfidsäuren*, falls sie eine Carboxylgruppe enthalten, einführen. In Bezug auf die erhofften synthetischen Erfolge waren in erster Linie das Thiophen und seine Derivate in's Auge gefasst. Nicht nur lockte eine Erweiterung des schon bekannten Gebietes der Thiophengruppe, namentlich nach der Seite des Thionaphtens hin, — es war auch mit Rücksicht auf die Aufklärung der Functionen des Schwefelatoms im Thiophenring von hohem Interesse, — einen glatten Uebergang von aliphatischen Sulfidverbindungen zum aromatischen Thiophen, beziehungsweise zu Abkömmlingen desselben anzustreben.

Bei der Verfolgung dieses, zunächst vorgesteckten Zieles mußte begreiflicherweise die Aufmerksamkeit des Forschers

in erster Linie auf jene Monoketosulfidverbindungen gelenkt werden, welche sich zugleich als Derivate aromatischer Sulfhydrate darstellen; diese konnten, analog dem Vorgange bei der Synthese von Cumaronderivaten nach Hantzsch*), unter Wasserabspaltung in Thiophenderivate übergehen. Der einfachste Fall dieser Art wäre die Bildung von Methylthionaphten aus Acetylphenylsulfid im Sinne folgender Darstellung:



Dann aber führten weitere Ueberlegungen auch zur Heranziehung von symmetrischen Diketosulfiden in den Kreis dieser Betrachtungen. So war es von vornherein nicht ausgeschlossen, daß das hypothetische Diacetylthiofen in folgenden Phasen in Dimethylthiophen überzugehen im Stande sei:



Jedenfalls mußte diesen, hier nur schematisch ange deuteten Versuchen eine gründliche Vertrautheit mit dem all-gemeinen chemischen Verhalten der Ketosulfidverbindungen zur Basis dienen.

In der vorliegenden, ersten Abhandlung sind meine dies-bezüglichen Versuche mitgeteilt; später sollen die Ketosulfid-säuren eingehend behandelt und erst dann auf die Condensationsversuche und ihre Resultate des näheren eingegangen werden.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 1290.

I. Acetonylphenylsulfid, $C_6H_5.S.CH_2.CO.CH_3$.*Darstellung und Eigenschaften.*

In einem $\frac{3}{4}$ Literkolben, der mit aufwärts gerichtetem Liebig'schen Kühler verbunden ist, werden 50 g reines Thiophenol mit der äquimolekularen Menge Natrium (10,4 g) in Drahtform zusammengegeben. Als Verdünnungsmittel dient wasserfreier Aether, womit der Kolben etwa zur Hälfte gefüllt ist. Die Lösung des Metalls vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, sie wird jedoch zweckmäßiger Weise durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt.

Das entstandene Thiophenolnatrium, welches in dem Aether als voluminöser, weißer Niederschlag suspendirt bleibt, wird in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz stark abgekühlt und durch vorsichtigen Zusatz der berechneten Menge Monochloracetons (42 g) unter fleißigem Umschütteln des Kolbeninhaltes zersetzt. Das Reactionsproduct wird alsdann, nachdem der größte Theil des Aethers abdestillirt worden ist, durch Zusatz von Wasser abgeschieden und nach vorhergegangenem Trocknen mittelst Chlorcalciums im Vacuum destillirt. Dasselbe geht bei einer Temperatur des Bades von 160 bis 165° und einem Druck von 15 mm zwischen 143 und 145° fast farblos über. Meist erstarrt das Destillat schon in der Vorlage zu schönen, durchsichtigen Krystallen, bisweilen aber auch erst nach Einbringen eines Krystalls oder nach längerem Stehen an einem kühlen Ort. Die Ausbeute kommt der theoretisch berechneten nahezu gleich. Einmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol genügt, um die Substanz analysenrein zu erhalten.

Die Verbrennung derselben und eine Schwefelbestimmung ergaben Werthe, welche der Zusammensetzung des *Acetonylphenylsulfids* $C_9H_{10}SO$ entsprechen.

- I. 0,2912 g Substanz gaben im Sauerstoffstrom mit chromsaurem Blei verbrannt 0,6973 CO_2 und 0,1577 H_2O .

- II. 0,2960 g Substanz gaben 0,7047 CO₂ und 0,1669 H₂O.
 III. 0,1789 g „ „ mit rauchender HNO₃ bei 300° oxydirt 0,2437 BaSO₄.

	Berechnet für C ₉ H ₁₀ SO	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	65,06	65,31	64,93	—
H	6,02	6,02	6,27	—
S	19,28	—	—	18,71.

Das *Acetonylphenylsulfid* besitzt einen eigenartigen Geruch, der wohl an denjenigen der Schwefelverbindungen im Allgemeinen erinnert ohne jedoch gerade sehr unangenehm zu sein. Es schmilzt bei 34 bis 35° und siedet nur unter ganz geringer Zersetzung bei 268 bis 269°. Sein specifisches Gewicht, bezogen auf Wasser von 4°, wurde zu 1,2444 gefunden.

War die Molekulargröße der Verbindung durch ihre Entstehungsweise schon als gegeben zu betrachten, so nahm ich doch Veranlassung, eine Bestimmung derselben nach der *Raoult'schen Methode* vorzunehmen: es handelte sich darum zu zeigen, daß das Ketosulfid, gleich den Repräsentanten einer großen Reihe anderer Körperklassen, dem Gesetz von der *Constanz der Molekulardepression* entspricht. Dies trifft in der That zu, wie folgender Versuch lehrt:

Erstarrungspunkt des Eisessigs 12,70° [T = 39].

Angewandt: 0,8186 g Substanz und 74 g Eisessig.

	E	C	A	
	12,41°	0,29°	0,2621.	
		<i>Theorie</i>	C ₉ H ₁₀ SO	<i>Versuch</i>
<i>Molekulargewicht</i> :		166		149.

Acetonylphenylsulfid wird von kaltem Wasser nicht, von heißem nur in kleiner Menge gelöst und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in haarfeinen Krystallen wieder aus. Mit Wasserdämpfen ist es mäfsig flüchtig. Es ist sehr leicht löslich in Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, weniger leicht in Alkohol und nur sehr schwer in Petroläther. Es besitzt ein ausgezeichnetes Kry-

stallisationsvermögen, das zugleich leider aber auch mit großer Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen verbunden ist. Aus Aether werden ausschließlich tafelförmige, aus Alkohol mehr prismatisch ausgebildete Krystalle erhalten. Herr Dr. Karl Schneider hatte die Güte, dieselben im hiesigen Laboratorium des Herrn Geh. Hofrath Prof. Knop krystallographisch zu untersuchen. Ich entnehme der mir zugegangenen Mittheilung, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte, folgendes :

„Die Krystalle sind alle nach derselben Richtung prismatisch ausgebildet und löschen, ebenso wie jene, die beim Krystallisiren aus alkoholischer Lösung auf einem Objectträger erhalten wurden, parallel der Prismenkante aus. Die Endflächen sind glatt, wogegen mit Ausnahme eines einzigen Flächenpaares, das recht gut spiegelte, und wonach die Krystalle vorzüglich spaltbar waren, die prismatischen Flächen in Folge raschen und gestörten Wachsthumes eine faserige Structur besitzen und daher verzerrte, streifige Bilder gaben. Dem entsprechend konnten die Messungen nicht zur Ermittlung von Zahlenwerthen dienen, und muß es unentschieden bleiben, ob die Krystalle dem rhombischen oder monoklinen Systeme angehören. Die Härte der Krystalle ist gleich der des Gypses (2).“

Concentrirte Schwefelsäure löst das Acetonylphenylsulfid mit gelbrother Farbe, die beim Erwärmen durch ein schönes Rothviolett in ein tiefes Dunkelblauviolett umschlägt.

Verhalten gegen saure schwefligsaure Alkalien.

Kaliumdisulfidverbindung, $C_6H_5S.CH_2.CO.CH_3, KHSO_3$. — Das Acetonylphenylsulfid verbindet sich leicht mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Zur Darstellung der *Kaliumdoppelverbindung* führt man eine abgewogene Menge kohlen-saures Kalium in concentrirter wässriger Lösung in saures schwefligsaures Salz über und

fügt eine alkoholische Lösung des Ketosulfids, wovon ein kleiner Ueberschufs angewandt wird, hinzu. Nach einigen Stunden hat sich die Doppelverbindung quantitativ in Form glänzender Blättchen abgeschieden und wird durch Absaugen der Mutterlauge und Nachwaschen mit etwas Alkohol in reinem Zustande gewonnen. Unter dem Mikroskop betrachtet, stellen sich die Blättchen als wasserklare, dünne, gradlinig begrenzte Tafeln dar. Sie enthalten ein Molekül Krystallalkohol, das nach kurzem Erhitzen auf 80° entweicht.

0,1984 g lufttrockener Substanz gaben 0,0520 K_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_{10}SO, KHSO_3 + C_2H_6O$	
K	11,75	11,74.

0,2026 g auf 80° erhitzter Substanz gaben 0,0618 K_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_{10}SO, KHSO_3$	
K	13,64	13,70.

Die *Natriumverbindung*, $C_6H_5.S.CH_2.CO.CH_3, NaHSO_3$, wird durch Vermischen einer concentrirten Natriumdisulfitlösung mit einer alkoholischen Lösung des Ketosulfids als weißer, sich rasch bildender Niederschlag erhalten, der aus glänzenden, mikro-krySTALLINISCHEN Blättchen besteht. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet.

0,2483 g der Substanz gaben 0,0668 Na_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_{10}SO, NaHSO_3$	
Na	8,52	8,72.

Die Verbindung läßt sich im Capillarrohre auf 200° erhitzen, ohne sich zu verändern; dagegen erfährt sie, gleich der Kaliumdoppelverbindung, schon durch gelindes Erwärmen mit Wasser eine Spaltung in ihre Componenten.

Phenylhydrazinverbindung, $C_6H_5.S.CH_2.C.(CH_3):N.NHC_6H_5$. — Freies Phenylhydrazin und Acetylphenylsulfid wirken unter Wasserabspaltung recht lebhaft auf einander ein. Nach dem Vermischen der alkoholischen Lösungen beider Reagentien,

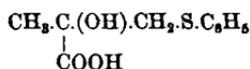
im Verhältnifs ihrer Molekulargewichte angewandt, macht sich eine erhebliche Wärmeentwicklung fühlbar und beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Reactionsproduct in Form von schön glänzenden, farblosen und harten Prismen aus. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt und von der hartnäckig anhaftenden Mutterlauge durch *häufig wiederholtes* Uebergießen mit kaltem, absolutem Alkohol und Absaugen desselben befreit.

0,2446 g Substanz lieferten 23,2 cbcm Stickgas, $t = 8^{\circ}$, $p = 758$ mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}SN_2$	Gefunden
N	10,94	11,43.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei $82,5^{\circ}$. Sie neigt sehr zur Zersetzung; die Krystalle vertragen wiederholtes Umkrystallisiren nicht und halten sich für einige Zeit unzersetzt nur in vollkommen reinem Zustande. Unlöslich in Wasser, lösen sie sich sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform und heißem Weingeist, schwer dagegen in kaltem Alkohol und kaum in Petroläther. Sämmtliche Lösungen, namentlich jene in Chloroform, sind sehr unbeständig.

Verhalten gegen Cyanwasserstoff, α -Oxy- β -thiophenylisobuttersäure,



Auf folgendem Wege ist es mir gelungen, Blausäure an das Ketosulfid anzulagern, und die dem resultirenden Nitril entsprechende Oxysäure zu isoliren:

Je 10 g der reinen Verbindung wurden in ätherischer Lösung der Einwirkung überschüssiger, nascirender Blausäure ausgesetzt und dementsprechend letztere aus etwa 7 bis 8 g fein gepulvertem, trockenem Cyankalium in größeren Zeitabschnitten durch tropfenweisen Zusatz von concentrirter Salzsäure entwickelt. Niedere Temperatur ist der Reaction günstig. Nach vollständiger Zersetzung des Kaliumcyanids, nach

etwa 8 bis 9 Tagen, bleiben die Operationskölbchen, gut verschlossen wie bisher, noch etwa die gleiche Frist sich selbst überlassen. Von Versuchen zum Zweck der Reindarstellung des Nitrils wurde wegen des sicherlich damit verbundenen Materialverlustes abgesehen.

Zur Gewinnung der Säure selbst hat es sich als vortheilhaft herausgestellt, die nitrilhaltigen ätherischen Lösungen nach dem Einengen und Trocknen mittelst Chlorcalciums bei Gegenwart von Methyl- oder Aethylalkohol und unter starker Abkühlung im Kältegemisch von Eis und Kochsalz mit trockenem Salzsäuregas zu sättigen *).

Der auf diese Weise leicht zu gewinnende Ester wird durch alkoholisches Kali — ein Ueberschufs an Kali ist möglichst zu vermeiden — im Verlaufe 5 bis 6-stündigen Erhitzens auf dem Wasserbade verseift. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibende Rückstand hinterläßt nach mehrmals wiederholtem Auskochen mit Wasser eine nicht unbedeutende Menge harziger Nebenproducte. Die vereinigten wässerigen Lösungen des Kaliumsalzes werden mit conc. Salzsäure angesäuert und so lange auf dem Wasserbade, eventuell unter Zusatz von Wasser, eingedampft, bis der Ge-

*) An einem kalten Wintertage hatte sich nach längerem Stehen aus einer solchen, mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Lösung eine Menge feiner Nadeln ausgeschieden. Dieselben wurden gesammelt und durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt. Die Verbindung schmolz bei 60°, enthielt keinen Stickstoff und verhielt sich indifferent gegen Alkalien. Meine Vermuthung, daß hier *Phenyldisulfid* vorlag, fand durch eine Verbrennung der Substanz ihre Bestätigung :

0,2048 g Substanz gaben 0,4944 CO₂ und 0,0906 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₆ H ₅ S) ₂	
C	66,05	65,84
H	4,59	4,92

Die Entstehung desselben ist nach Versuchen, die ich in dieser Richtung angestellt habe, der Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf unverändert gebliebenes Acetylphenylsulfid zuzuschreiben.

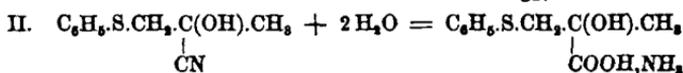
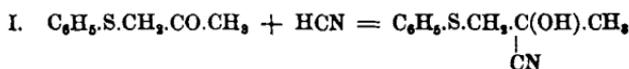
ruch nach Thiophenol verschwunden ist. Bei genügender Concentration scheidet sich der größte Theil der Säure als Oel ab, das beim Erkalten erstarrt, während der Rest der überstehenden Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen wird. Durch wässeriges Ammoniak in Lösung gebracht, wird die rohe Säure durch länger fortgesetztes Kochen mit Thierkohle gereinigt; wieder abgeschieden, erhält man sie am besten durch Umkrystallisiren aus siedendem, salzsäurehaltigem Wasser in analysenreinem Zustande. Die Ausbeute aus 10 g Ausgangsmaterial beträgt 3,5 g an annähernd reiner Säure.

α-Oxy-β-thiophenylisobuttersäure (C₁₀H₁₂O₃S). Die auf die eben beschriebene Weise erhaltene Säure schmilzt bei 97°. Die Analyse derselben ergab die erwarteten Werthe :

0,2450 g der Substanz gaben 0,1280 H₂O und 0,5062 CO₂.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₃ S	Gefunden
C	56,60	56,35
H	5,66	5,80

Die Constitution derselben ergibt sich aus ihrer Bildungsweise, welche mit Uebergehung des Aetherificirungsprocesses in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck finden mag :



Die Oxythiophenylisobuttersäure löst sich sehr leicht in Aether, Benzol und Chloroform, und schwer in Petroläther. Am besten eignet sich zum raschen Umkrystallisiren derselben heifse verdünnte Salzsäure; sie krystallisirt daraus beim Erkalten der Lösung in feinen, farblosen, zugespitzten Prismen. Aus Lösungen in reinem Wasser scheidet sie sich nach längerem Stehen in compacten würfelähnlichen Krystallen aus. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

Das Silbersalz fällt beim Versetzen einer ammoniakali-

tung, als gleichgerichtete Bestrebungen bei der entsprechenden Sulfonverbindung, dem Monophenylsulfonaceton, bisher von Erfolg nicht begleitet gewesen sind *). Im Falle, daß letztere von der einen oder anderen Seite wieder verfolgt würden, dürfte eine schon vorhandene Charakteristik der zu erwartenden Sulfonsäure die Entscheidung über die Additionsfähigkeit von Blausäure seitens des Acetonylphenylsulfons entschieden erleichtern. Ich habe daher versucht, jene Säure aus der Oxythiophenylisobuttersäure durch Oxydation zu gewinnen. Nachstehendes Verfahren führt leicht zum Ziel :

Je 1 g der genannten Sulfidsäure wird mittelst stark verdünnten Ammoniakwassers in Lösung gebracht und allmählich unter Umrühren mit 200 cbcm $\frac{1}{2}$ procentiger Permanganatlösung versetzt, wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß die Temperatur während der Oxydation die Grenzen von 0 und 1° nicht überschreitet. Die von dem Mangansuperoxyd, das durch etwas Erwärmen niedergeschlagen wird, abfiltrirte, farblose Lösung wird mit concentrirter Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die neue Säure läßt sich durch Chloroform der Salzmasse leicht entziehen und wird aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Die α -Oxy- β -phenylsulfonisobuttersäure ist, wie schon aus der Art der Gewinnung erhellt, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Sie schmilzt bei 120 bis 121°. Von Wasser wird sie in bedeutender Menge aufgenommen, ebenso von Alkohol; auch in Chloroform löst sie sich noch leicht, während sie aus heiß gesättigter Benzollösung beim Erkalten derselben reichlich ausgeschieden wird. In Aether ist sie schwer löslich und krystallisirt daraus in hübschen, prismatischen Formen, die dem rhombischen System anzugehören scheinen. Hiernach wären dieselben begrenzt von einem Prisma, dem Orthopina-

*) R. u. W. Otto, Journ. f. pract. Chemie [2] 36, 409.

koid, und einer Pyramide und zeigten eine vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis.

0,2127 g Substanz gaben 0,3647 CO₂ und 0,0934 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ O ₆ S	Gefunden
C	47,24	46,76
H	4,72	4,88.

Das *Kaliumsalz* ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Es krystallisirt in glänzenden flachen langen Nadeln. Mit Silberrnitrat giebt es keinen Niederschlag.

0,2164 g der lufttrockenen Substanz gaben 0,0582 K₂SO₄.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ O ₆ SK + 2 H ₂ O	Gefunden
K	12,26	12,06.

Das *Calciumsalz* krystallisirt in kleinen, zu Warzen gruppirten Nadeln. Es ist mäfsig löslich in Wasser.

0,2104 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0508 CaSO₄.

	Berechnet für (C ₁₀ H ₁₁ O ₆ S) ₂ Ca + H ₂ O	Gefunden
Ca	7,05	7,10.

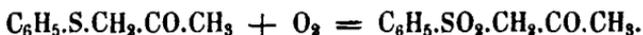
Das *Baryumsalz* ist amorph. Es hinterbleibt nach dem Eindampfen seiner wässerigen Lösung als zähe, syrupartige Masse. Durch Alkohol wird es in weissen Flocken gefällt.

0,2376 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,0891 BaSO₄.

	Berechnet für (C ₁₀ H ₁₁ O ₆ S) ₂ Ba	Gefunden
Ba	22,15	22,05.

Verhalten bei der Oxydation.

In Ueberstimmung mit dem Verhalten der Sulfide im Allgemeinen läfst sich das Acetonylphenylsulfid durch Oxydation in das entsprechende Sulfon überführen :



Es dient somit das Schwefelatom, und nicht das Acetonylradical dem Sauerstoff zu allernächst als Angriffspunkt. Der Uebergang ist jedoch kein glatter : es bilden sich nebenbei die Oxydationsproducte des Sulfons, während ein Theil des

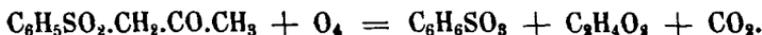
Ausgangsmaterials unangegriffen bleibt. Der Oxydationsversuch wurde in folgender Weise angestellt :

3 g des reinen Ketosulfids wurden in 2 g frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer 2 $\frac{1}{2}$ procentigen auf 0° abgekühlten Permanganatlösung heftig geschüttelt. Von der letzteren kamen 200 cbcm und zwar in einzelnen Zugaben von je 50 cbcm, denen eine solche von je 25 cbcm Normalschwefelsäure folgte, in Anwendung. Schliesslich wurde mit Aether wiederholt extrahirt. Der nach dem Verdunsten des Aethers und Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende Rückstand verrieth schon durch den Geruch die Anwesenheit von Essigsäure und schied nach mehrwöchentlichem Stehen unter dem Exsiccator eine kleine Menge von Krystallen ab, die gesammelt und aus siedendem, mit etwas Weingeist versetztem Wasser umkrystallisirt wurden. Die in weissen blätterigen Krystalle erhaltene Verbindung schmolz, genau wie das Acetylphenylsulfon, bei 56 bis 57° und gab auch bei der Verbrennung Werthe, die ausgezeichnet auf die Formel C₆H₅.SO₂.CH₂.CO.CH₃ stimmen.

0,1679 g Substanz gaben 0,3361 CO₂ und 0,0780 H₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₁₀ SO ₃	Gefunden
C	54,55	54,59
H	5,05	5,22.

Beim Aufarbeiten der mit Aether ausgeschüttelten wässrigen Flüssigkeit erhielt ich ein aus heissem absolutem Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirendes Kaliumsalz, benzolsulfosaures Kalium, dessen Entstehung der weiteren Oxydation des Acetylphenylsulfons zuzuschreiben ist. Letzteres wird, nach Versuchen von R. und W. Otto*), leicht zu Benzolsulfosäure, Essigsäure und Kohlensäure oxydirt, gemäß der Gleichung :



*) Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 410.

Verhalten bei der Reduction.

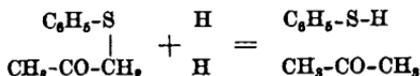
5 g der pulverisirten Substanz wurden in Wasser suspendirt und mit 4 bis 5 procentigem Natriumamalgam ohne zu Erwärmen stehen gelassen. Nach einigen Tagen war das Ketosulfid in Lösung gegangen. Die von dem Quecksilber abgossene Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, wobei die Gegenwart von Thiophenol schon durch den Geruch sich kund gab, und darauf bei vorgelegtem Kühler im Wasserdampfstrom erwärmt. Man erhält ein wässriges Destillat von stark alkoholisch brennendem Geschmack, das auf Zusatz von Kaliumcarbonat eine kleine Flüssigkeitsschicht abschied, die den Geruch des Isopropylalkohols besaß und deutlich die Jodoformreaction gab. Es war damit die Abspaltung des Acetylrestes bei der Reduction des Acetylphenylsulfids in Form von Aceton, bezw. Isopropylalkohol nachgewiesen.

In dem Destillationsrückstande konnte das Thiophenol leicht erkannt werden. Nach dem Ansäuern wurde dasselbe in Aether aufgenommen und mittelst alkoholisch-wässrigeren Ammoniaks durch Stehen an der Luft in Phenyldisulfid übergeführt. Letzteres schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren bei 60° und gab bei der Verbrennung auf die Formel (C₆H₅S)₂ stimmende Werthe.

0,2020 g Substanz gaben 0,4864 CO₂ und 0,0899 H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ S ₂	Gefunden
C	66,06	65,67
H	4,59	4,95.

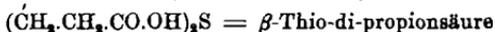
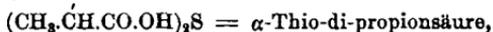
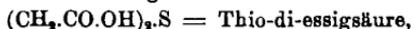
Das Resultat der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf das Acetylphenylsulfid ist demnach eine Spaltung im Sinne folgender Gleichung :



Dieses Ergebnifs verdient besondere Beachtung. Sulfidverbindungen im Allgemeinen, wie Methylsulfid und seine höheren Homologen, ferner nach meinen eigenen Versuchen Thiodiessigsäure (Thiodiglycolsäure)*) und andere verhalten sich nascentem Wasserstoff gegenüber vollkommen indifferent. Diese Regel wird im vorliegenden Falle durchbrochen. Zweifelsohne ist hier die auffallend leichte Lösung der Bindung zwischen Kohlenstoff und Schwefel durch Wasserstoff dem Umstande zuzuschreiben, dafs das mit dem Schwefel verbundene, der Fettreihe angehörige Kohlenstoffatom einer Carbonylgruppe unmittelbar benachbart ist. Allgemein dürfte es demnach eine hervorragende Eigenthümlichkeit der Ketosulfidverbindungen mit der Gruppe $-S.CH_2.CO-$ sein, bei der Behandlung mit nascentem Wasserstoff unter Sättigung der frei werdenden Valenzen durch denselben zwischen der Methylengruppe und dem Schwefelatom gespalten zu werden.

Diese Annahme wird gestützt durch eine Erfahrung, die ich selbst gelegentlich der Untersuchung des Thiodiacetessigesters gemacht hatte. Damals hatte mich das Verhalten dieser Verbindung bei der Reduction dermaßen frappirt, dafs ich mich dadurch zur Aufstellung einer neuen, wie sich später herausstellte**), nicht haltbaren Constitutionsformel***) des

*) Nach reiflicher Ueberlegung möchte ich entschieden für diese Art der Bezeichnung der Sulfide der Fettsäuren eintreten :



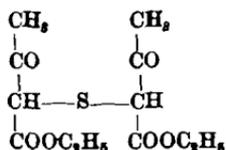
u. s. w.

An Stelle der Bezeichnung „Thiacetessigester“, worunter man sich eher jede andere, von dem Acetessigester sich ableitende Schwefelverbindung denken wird als gerade das Sulfid desselben, wäre zu setzen : „ α -Thio-di-acetessigester“ = $(CH_3.CO.\overset{\prime}{C}H.COOC_4H_9)_2S$.

) Schönbrodt, diese Annalen **253, 197.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 306.

sogenannten Thiacetessigesters verleiten liefs. Jetzt ist mir dasselbe eine willkommene Bestätigung der durch das Studium des einfachsten Repräsentanten der Ketosulfide gewonnenen Einsicht, wonach in der That ein Körper von der Constitution:



unter dem Einflusse nascenten Wasserstoffs in Schwefelwasserstoff und die Reductionsproducte des Acetessigesters zerfallen soll.

Damit sind leider aber auch die Hoffnungen, welche auf die symmetrischen Diketosulfidverbindungen als Uebergangsformen zu Thiophenderivaten gesetzt werden konnten, aussichtslos geworden.

Verhalten gegen Kaliumhydroxyd.

Acetonylphenylsulfid wird von Kaliumhydroxyd, namentlich in der Wärme, leicht angegriffen.

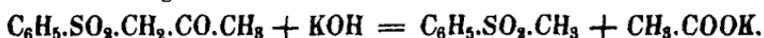
Die Lösung molekularer Mengen beider Reagentien in verdünntem Weingeist wurde circa 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und der Entfernung der letzten Spuren desselben durch Einleiten von Wasserdampf schied sich auf dem Boden des Gefäßes ein schwarzes schmieriges Oel ab, während in der davon getrennten, stark dunkel gefärbten wässrigen Flüssigkeit concentrirte Schwefelsäure eine starke Trübung unter gleichzeitigem Auftreten des üblen Geruches nach *Thiophenol* hervorrief. Letzteres ging bei der Destillation mit Wasserdämpfen in der That reichlich über, gab mit essigsauerm Blei den charakteristischen citronengelben Niederschlag und wurde zum Ueberflus durch Ueberführung in Phenyldisulfid — Schmelzpunkt 6.^o — identificirt.

Demnach findet die Spaltung des Acetylphenylsulfids durch Kaliumhydroxyd im Sinne folgender Gleichung statt :



Das bei dieser Zersetzung auftretende Acetylcarbinol liefert wohl den Stoff zur Bildung oben erwähnter Schmiere, die begreiflicherweise zu einer näheren Untersuchung nicht einlud.

Das Acetylphenylsulfon zerfällt, im Gegensatz zu der ihr entsprechenden Sulfidverbindung, durch Behandlung mit Kalihydrat in Methylphenylsulfon und Kaliumacetat*) gemäß der Gleichung :



Verhalten gegen Brom.

Brom wirkt ungemein leicht substituierend auf das Ketosulfid ein.

Zur Darstellung des Monobromacetylphenylsulfids läßt man die berechnete Menge Brom zu einer Lösung des Acetylphenylsulfids in Schwefelkohlenstoff tropfenweise zufließen und entführt den auftretenden Bromwasserstoff durch einen stetigen, kräftigen Strom von trockener Kohlensäure. Die Farbe des Broms verschwindet zu Anfang sofort, nur gegen Ende des Versuchs geht die Substituierung etwas langsamer vor sich. Schließlich wird das Reactionsproduct mit etwa der dreifachen Menge Wasser gewaschen und mittelst Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt das Monobromacetylphenylsulfid als schwach gefärbte Flüssigkeit, die selbst in einem Kältegemisch nicht zum Erstarren zu bringen war. Bei dem Versuch, dieselbe im Vacuum zu destilliren, trat vollständige Zersetzung

*) R. und W. Otto, Journ. f. prakt. Chem. [2] **36**, 415.

ein. Unter diesen Verhältnissen konnte von der Analyse nur ein annähernder Werth erwartet werden.

0,3437 g Substanz, längere Zeit über Schwefelsäure und gebranntem Kalk gestanden, gaben 0,2522 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	C_9H_9BrSO	
Br	32,20	31,23.

Die bisherigen Versuche, die Stellung des Bromatoms zu ermitteln, haben leider zu keinem Resultat geführt.

Ein Bromadditionsproduct konnte nicht erhalten werden.

Es erübrigt mir, der hier gegebenen Schilderung des chemischen Verhaltens des Acetylphenylsulfids noch Folgendes beizufügen.

Eine dem Monophenylsulfonacetonamin entsprechend zusammengesetzte Verbindung von der Constitution $C_6H_5.S.CH_2.C:(NH).CH_3$ darzustellen, ist mir nicht gelungen; ebenso wenig von Erfolg begleitet blieben die Versuche, welche auf eine Anlagerung von Jodäthyl hinzielten.

Mit Quecksilberchlorid hingegen erhält man bei Anwendung von absolutem Aether als Lösungsmittel eine Doppelverbindung, welche in prächtig glänzenden, kurzen Prismen krystallisirt, deren Analyse jedoch wechselnde Resultate ergab, insofern der für verschiedene Präparate gefundene Chlorgehalt bis zu 3 pC. von dem nach der Formel $C_9H_{10}SO, HgCl_2$ berechneten Werthe abwich. Ein anderes Resultat erhält man, wenn absoluter Alkohol als Lösungsmittel angewandt wird. Es scheint dabei schon bei gelinder Wärme der einwerthige Rest $HgCl'$ in das Molekül des Ketosulfids einzutreten, denn die Abspaltung von Salzsäure konnte scharf nachgewiesen werden; indessen gelang es in diesem Falle noch weniger als im vorigen, aus dem Reactionsproduct, das stets roth gefärbt war, einen einheitlichen Körper herauszuarbeiten.

II. Acetonyl-p-toluylsulfid.

Das Acetonyltoluylsulfid, aus der Natriumverbindung des p-Toluylsulfhydrats und Chloraceton erhalten, stellt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit dar, die selbst bei großer Kälte nicht erstarrt und im Vacuum bei einem Drucke von 15 mm und einer Temperatur des Bades von 160 bis 165° bei 150 bis 151° siedet. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab den Werth 1,0986 (bezogen auf Wasser von 11,5°).

Die Phenylhydrazinverbindung krystallisirt aus Alkohol in centrisch gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkte 61 bis 62° und neigt sehr zur Zersetzung.

In allen Reactionen zeigt das Acetonyltoluylsulfid eine solche Uebereinstimmung mit seinem niederen Homologen, das eine Beschreibung der damit angestellten Versuche wesentlich auf eine Wiederholung der auf das Acetonylphenylsulfid bezüglichen Darstellung hinausläufe. Diese Uebereinstimmung festzustellen, war von gewisser Bedeutung; auf die dabei erhaltenen neuen Verbindungen selbst jedoch hier einzugehen, liegt bei dem geringen Interesse, das dieselben, für sich betrachtet, bis jetzt zu bieten vermögen, eine Veranlassung nicht vor.

Karlsruhe, Ende Mai 1890.

(Geschlossen am 20. October 1890).