

522. C. Willgerodt: Ueber die Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf Ketone und Chinone.

(Eingegangen am 11. August.)

Behandelt man Ketone und Chinone mit gelbem Schwefelammonium, so vollzieht sich die Einwirkung sehr verschiedenartig; dieselbe ist ebensowohl abhängig von der Art der Verbindung, vom Schwefelgehalt des Schwefelammoniums, sowie auch von der Temperatur, bei der diese organischen Oxyde von dem Reagens beeinflusst werden.

1. Das Aceton liefert, wie ich im Verein mit Hrn. A. Müller gefunden habe, das Duplo-dithioacetone  $[(\text{CH}_3)_2\text{CS}_2]_2$ , einen Körper von charakteristischem, unangenehm widerlichem Geruche. Die feste Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich dagegen in allen organischen Lösungsmitteln: Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol etc.; da sie mit Wasserdämpfen überdestillirt, so ist sie leicht rein darzustellen. — Das reine Duplo-dithioacetone schmilzt gegen  $98^\circ$  und siedet unter theilweiser Zersetzung gegen  $243^\circ$  (uncorr.). Die aus Chloroformlösung gewonnenen, farblosen, stark glänzenden bis 2 mm grossen Krystalle sind von Hrn. C. C. Stuhlmann näher untersucht worden; derselbe berichtet darüber folgendermaassen:

Formel C.

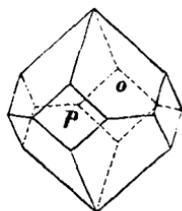
Krystallsystem: tetragonal.

$$a : c = 1 : 0.8675.$$

Beobachtete Formen:

$$o = (111)P.$$

$$p = (100) \infty P \infty.$$



	Gemessen	Berechnet
$o : o (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$*66^\circ 28'$	—
$o : o (111) : (1\bar{1}\bar{1})$	$78^\circ 28'$	$78^\circ 22'$
$o : p (111) : (100)$	—	$56^\circ 46'$

Spaltbarkeit nach (111).

Die mit dieser Substanz ausgeführten Analysen führen zu der Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{CS}_2$ :

	Berechnet	Gefunden	
C	33.9	33.4	33.7 pCt.
H	5.71	5.9	5.85 >
S	60.39	60.36	— >

Wenngleich sich die Moleculargrösse dieser Verbindung durch die Dampfdichte wegen stattfindender Zersetzung nicht feststellen liess, so kann doch nicht daran gezweifelt werden, dass sie das Duplo-dithioacetone repräsentirt, da das von Wislicenus entdeckte Duplo-dithioacetone ( $[\text{CH}_3)_2\text{CS}]_2$  schon bei  $183\text{--}185^\circ$  siedet. Ob diese Verbindung eine Vorstufe der unserigen ist und in dieselbe durch geschwefeltes Schwefelammonium überzugehen vermag, werde ich festzustellen suchen.

Das Duplo-dithioacetone wird erhalten, wenn man Acetone mit gelbem Schwefelammonium zusammengiesst und bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Frisch bereitetes Schwefelammonium ist unbrauchbar, dasselbe wird aber sofort wirksam, wenn man in demselben Schwefelblumen bis zur Rothfärbung auflöst. Das klare Gemisch der auf einander einwirkenden Substanzen nimmt rasch eine dunklere Färbung an, und gleichzeitig tritt eine Temperaturerhöhung von  $8\text{--}10^\circ$  und eine Trübung der Flüssigkeit von sich ausscheidenden Oeltröpfchen ein. Nach 24 Stunden ist die Ausscheidung vollendet. Trennt man das Oel vom gelben Schwefelammonium, so geht es bei längerem Stehen zum grössesten Theil in den festen Körper über.

2.  $\alpha$ -Naphthylmethylketone führt, wie ich mit Hrn. P. E. Feist nachgewiesen habe, zu der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$ , wenn man 5 g des Ketons mit 12 g gelbem Schwefelammonium und 2 g gepulvertem Schwefel 3—4 Tage auf  $210\text{--}230^\circ$  in geschlossenen Röhren erhitzt. Unterhalb  $200^\circ$  reagiren die Körper nicht aufeinander.

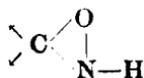
Der feste braune Röhreninhalt lässt sich am besten durch Kochen mit Wasser reinigen; derselbe liefert den stickstoffhaltigen, vollständig schwefelfreien Körper in farblosen kleinen Nadelchen, die bei  $154^\circ$  schmelzen und unzersetzt sublimiren. — Die Verbindung löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	77.83	78.01	77.98 pCt.
H	5.59	5.88	6.15 »
N	7.37	7.59	— »

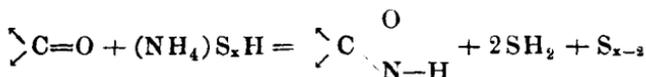
Der vorliegende Körper ist isomer mit Amido- $\alpha$ -naphthylmethylketone, sowie auch mit  $\alpha$ -Naphthylacetoxim, aber mit keiner dieser Verbindungen identisch. Mit dem von Claus und Feist<sup>1)</sup> dargestellten Oxim hat gedachte Substanz mancherlei Aehnlichkeit, unterscheidet sich aber davon durch den bei  $145^\circ$  liegenden Schmelzpunkt des Oxims, sowie auch dadurch, dass letzteres aus Wasser in körnigen Aggregaten krystallisirt. Basische Eigenschaften gehen der neuen

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert. von P. E. Feist, Freiburg i. B. 1887.

Verbindung ab, sie vermag mit Platinchlorid kein Doppelsalz zu bilden. Mit Kalilauge gekocht, entwickelt sie Ammoniak. — Auf Grund der vorstehenden Resultate spreche ich dieselbe als ein Ketonimid, d. h. als einen Körper an, der durch die Gruppe



charakterisirt ist. Verbindungen dieser Klasse sind erhältlich, wenn man methylaromatische Ketone mit geschwefeltem Schwefelammonium auf hohe Temperaturen erhitzt, wobei Schwefelwasserstoff frei wird, der in den Röhren oft einen ziemlich starken Druck erzeugt. Experimentell wurde nachgewiesen, dass sich diese Art Körper ohne Schwefel nicht zu bilden vermögen. Die Reaction scheint sich also nach der Gleichung:



zu vollziehen; dieselbe wirft ein Licht auf die Function des Schwefels bei der Umsetzung: dieses Element spaltet unter Bildung von Schwefelwasserstoff 2 Wasserstoffatome aus einem Ammoniakmolekül ab und verwandelt diese Verbindung dadurch in die Imidgruppe, die sich addirt mit der Carbonylgruppe des Ketons. Ob sich Ketonimide über Ketonammoniake bilden, hoffe ich feststellen zu können, durch Behandlung der Aldehydammoniake mit dem in Rede stehenden Reagens.

3. Werden 5 g Methyl-*m*-xylylketon in 5 g Alkohol gelöst und mit 15 g gelbem Schwefelammonium und 2 g Schwefelpulver vier Tage im geschlossenen Rohr auf 230° erhitzt, so lässt sich aus dem braunen festen Röhreninhalte auch hier durch Auskochen mit Wasser eine dem vorhergehenden Körper analog zusammengesetzte Verbindung gewinnen, die in feinen, weissen Nadelchen krystallisirt und bei 183° (uncorr.) schmilzt. Die Krystalle lösen sich ausserdem in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol; in Petroläther sind sie unlöslich. Beim Erhitzen sublimiren sie leicht in schönen, weissen fluorescirenden Blättchen. Mit Kalilauge gekocht, wird auch aus dieser Verbindung Ammoniak abgespalten.

Die Analysen führten zur Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$ :

	Berechnet	Gefunden	
C	73.17	73.29	73.08 pCt.
H	8.53	8.43	8.27 »
N	8.53	9.11	9.06 »

Die vorstehenden Daten verdanke ich Hrn. M. Oehmigen.

4. Bei der Behandlung des Acetophenons mit gelbem Schwefelammonium wurde ein in farblosen Blättchen krystallisirender Körper

vom Schmelzpunkt  $152^{\circ}$  gewonnen, der sich den vorhergehenden Verbindungen anzureihen scheint.

5. Zu einem andern Resultate gelangte ich indessen mit Hrn. Vogt bei der Bearbeitung des *p*-Tolylphenylketons: Je 5 g desselben, mit 15 g gelbem Schwefelammonium und 3 g gepulvertem Schwefel 3 Tage auf  $310-330^{\circ}$  erhitzt, lieferten *p*-Tolylphenylmethan, das bei  $279-280^{\circ}$  (uncorr.) siedet. Das Keton wird also zum Kohlenwasserstoff reducirt. Bei der Verbrennung desselben wurde

	Berechnet	Gefunden
C	92.30	92.5 pCt.
H	7.7	7.66 >

6. Das Anthrachinon liefert mit gelbem Schwefelammonium auf hohe Temperaturen erhitzt, Anthranol (Schmelzpunkt  $163^{\circ}$ ) und Anthracen.

7. Benzochinon und Toluchinon lassen sich sehr leicht schon in der Kälte zu den entsprechenden Hydrochinonen reduciren, wenn man ihre alkoholischen Lösungen mit gelbem Schwefelammonium versetzt.

In der Hitze geht das gewöhnliche Chinon mit gelbem Schwefelammonium in einen blauvioletten Farbstoff über, der Schwefel und Stickstoff enthält; dieser Körper ist schwierig zu reinigen und konnte deshalb noch nicht genau formulirt werden.

8.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinon werden ebenfalls schon in der Kälte modificirt, sobald sie mit jenem Reagens vermischt werden. So liefert z. B. die  $\alpha$ -Verbindung nach eintägigem Stehen ein rothgefärbtes Pulver, das erst gegen  $300^{\circ}$  unter vollständiger Zersetzung schmilzt. — Die Details über diese Umwandlungen der Chinone werde ich in Gemeinschaft mit Hrn. A. Müller veröffentlichen.

Schliesslich möchte ich noch darauf hinweisen, dass der Zweck und das Ziel dieser meiner Arbeit ist, die Differenzen hinsichtlich der Umsetzungen festzustellen, die obwalten zwischen einfachen und mehrfachen Ketonen, zwischen den Ketonen der Paraffinreihe, der reinaromatischen und fett-aromatischen Reihe, sowie auch der wahren Chinone, bei der Behandlung mit Schwefelammonium und geschwefeltem Schwefelammonium.

Freiburg i./B., den 10. August 1887.