

# 127. Horst Böhme, Hans Pfeifer und Erich Schneider: Zur Kenntnis der dimeren Thioketone.

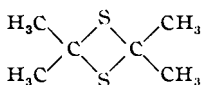
[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Juni 1942.)

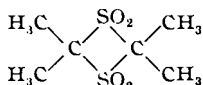
Aus theoretischen Gründen interessierte uns das dimere Thioacetone (I), dessen physikalische Eigenschaften bisher noch nicht näher untersucht worden sind, und wir haben versucht, es nach den Vorschriften des Schrifttums darzustellen.

Als erster will I. Wislicenus<sup>1)</sup> diese Verbindung durch Zusammengeben von Aceton und Phosphortrisulfid ohne Wärmezufuhr dargestellt haben. W. Autenrieth<sup>2)</sup> konnte diese Angabe nicht bestätigen; er will denselben Stoff durch Umsetzung von Aceton und Phosphortrisulfid bei 120—130° gewonnen haben und will ihn durch Oxydation mit Kaliumpermanganat weiter in das Disulfon II übergeführt haben. In neuester Zeit befaßten sich schließlich A. I. Kretow und I. F. Kommissarow<sup>3)</sup> mit der Darstellung dimerer Thioketone. Sie stellten fest, daß die Ausbeute nach dem Verfahren von Autenrieth<sup>2)</sup> sehr gering ist, und sie glauben, dimeres Thioacetone durch Erhitzen eines Gemisches von Aceton und Toluol mit Phosphorpentasulfid dargestellt zu haben.

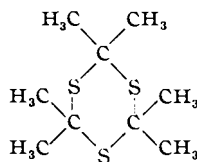
Trotz mehrfacher Versuche gelang es uns aber nicht, nach einem dieser Verfahren das dimere Thioacetone darzustellen. Nach der Vorschrift von



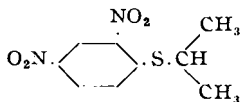
I.



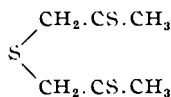
II.



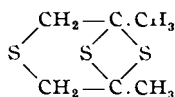
III.



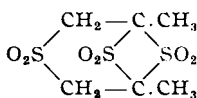
IV.



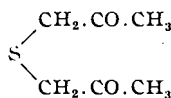
V.



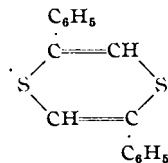
VI.



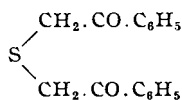
VII.



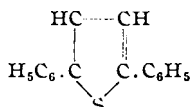
VIII.



IX.



X.



XI.

<sup>1)</sup> Ztschr. Chem. 1869, 324.

<sup>2)</sup> B. 20, 373 [1887].

<sup>3)</sup> Chem. Journ. Ser. A, Journ. allgem. Chem. 5 (67), 388 [1935] (C. 1936 I, 2918).

Autenrieth<sup>2)</sup> sollen nach der Wasserdampfdestillation des Reaktionsproduktes 6–8 g eines gelblichen, bei Atmosphärendruck zwischen 180° und 190° siedenden Öls gewonnen werden, das die gesuchte Verbindung darstellt. Wir erhielten etwa 2 g einer Flüssigkeit, die bei 18 mm zwischen 80° und 95° übergingen. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck trat teilweise Zersetzung ein und wir erhielten ein zwischen 80° und 165° übergehendes, rotes Destillat von intensiv unangenehmem Geruch. Es gelang trotz mehrfacher Versuche nicht, aus diesem Produkt durch Fraktionieren über eine Widmer-Kolonne bei Atmosphärendruck oder im Vak. eine einheitliche Fraktion zu erhalten, oder daraus durch Oxydation mit Kaliumpermanganat das von Autenrieth<sup>2)</sup> beschriebene Sulfon II darzustellen.

Beim Nacharbeiten der Vorschrift der russischen Autoren<sup>3)</sup> erhielten wir nach der Wasserdampfdestillation, wie angegeben, ein gelbliches Öl vom Sdp. 180–188°, das wir mehrmals sehr sorgfältig über eine 10 cm lange Widmer-Kolonne fraktionierten. Die zwischen 76° und 79° bei 14 mm übergehende Hauptfraktion, die nach den vorliegenden Angaben der gesuchte Stoff sein mußte, gab aber völlig abweichende Analysenergebnisse. Wir erhielten für C 42.7%, H 7.2% und S 50.8%, statt der für dimeres Thioaceton berechneten Werte (C 48.6%, H 8.2%, S 43.2%). Nach diesen Ergebnissen konnte es sich bei dem untersuchten Stoff vielleicht um ein Gemisch von Isopropylpolysulfiden handeln, sicherlich aber nicht um dimeres Thioaceton. Auch ein Versuch, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu dem von Autenrieth<sup>2)</sup> beschriebenen Sulfon II zu gelangen, verlief ergebnislos. Die russischen Autoren haben diesen wohl schlüssigsten Beweis nicht erbracht. Sie wollen auf dem gleichen Wege auch höhere dimere Thioketone dargestellt haben, die sie aber in keinem Falle in die zugehörigen krystallisierten Sulfone überführten. Als Beweis führen sie lediglich Elementaranalysen, insbesondere Schwefelwerte an, und sie glauben sogar, auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen auf Gleichgewichte zwischen den monomeren und dimeren Formen schließen zu können. Da schließlich auch die von ihnen dargestellten Quecksilberchlorid-Anlagerungsprodukte kaum als Beweis anzusehen sind, da diese erstens nicht umkrystallisiert wurden und da zweitens die meisten organischen Verbindungen mit sulfidisch gebundenem Schwefel derartige Additionsverbindungen geben, so müssen alle diese Ergebnisse mit einer gewissen Zurückhaltung gewertet werden.

Eine letzte Möglichkeit zur Darstellung des dimeren Thioacetons schien schließlich durch eine Angabe von E. Fromm und E. Baumann<sup>4)</sup> gegeben zu sein, nach der dieses bei der Destillation von Trithioaceton (III) unter Atmosphärendruck entstehen soll. Die Darstellung des letzteren wird im allgemeinen durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in ein Gemenge von Aceton und konz. Salzsäure und anschließende Wasserdampfdestillation durchgeführt, wobei es im Gemenge mit dem furchtbar riechenden, monomeren Thioaceton entstehen soll. Wesentlich eleganter und praktisch ohne Geruchsbelästigung kann man hingegen Trithioaceton erhalten, wenn man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Zinkchlorid in Aceton unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung einleitet. Hier tritt sehr bald unter Erwärmung Reaktion und Trennung in zwei Schichten ein. Man hebt die obere Schicht ab und erhält bei der Destillation im Vak. sofort reines,

<sup>4)</sup> B. 22, 1037 [1889].

in der Vorlage erstarrendes Trithioacetone, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 24° zeigt.

Zur Überführung in das dimere Thioacetone wurde diese Verbindung nun entsprechend der Vorschrift von Fromm und Baumann<sup>4)</sup> mehrere Stunden auf eine dicht unter dem Siedepunkt liegende Temperatur erhitzt und anschließend destilliert. Hierbei tritt zum Teil Verharzung ein, und man erhält bei Verwendung eines gewöhnlichen Fraktionierkolbens ein Destillat mit kontinuierlich steigendem Siedepunkt. Bei Verwendung einer 30 cm langen Widmer-Kolonne gelang es, hieraus eine einheitliche Fraktion vom Sdp. 58° abzutrennen. Die Alkalilöslichkeit dieser Verbindung deutete neben ihrem starken und unangenehmen Geruch auf Isopropylmercaptan hin, eine Vermutung, die durch Umsetzung mit 1-Chlor-2,4-dinitro-benzol<sup>5)</sup> bestätigt werden konnte. Wir erhielten hierbei den gut krystallisierenden Thioäther IV vom Schmp. 95°, der bei der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte. Auch beim Erhitzen im Stickstoffstrom trat die gleiche thermische Zersetzung des Trithioacetons ein. In keinem Falle konnte hingegen eine bei etwa 180° siedende Fraktion isoliert werden, die dem dimeren Thioacetone entsprechen könnte. Es ist anzunehmen, daß Fromm und Baumann<sup>4)</sup> durch unvollkommenes Fraktionieren ein Gemisch in diesem Siedebereich erhielten; einen Beweis, daß darin dimeres Thioacetone enthalten ist, haben sie jedoch nicht erbracht.

Zusammenfassend ist also festzustellen, daß die Darstellung des dimeren Thioacetons auf keinem der bisher angegebenen Wege gelungen ist und daß die Angaben der bisherigen Bearbeiter trotz verschiedener Versuche in keinem Fall bestätigt werden konnten. Eine endgültige Entscheidung über die Existenz des dimeren Thioacetons soll aber nicht getroffen werden, besonders da nach den noch zu schildernden Ergebnissen die Möglichkeit dazu wohl bestehen dürfte. Es sind aber zunächst keine neuen Wege zu einer experimentellen Bearbeitung dieser Frage zu sehen.

Von einem gewissen Interesse schien aber die Untersuchung des Verhaltens halogener Ketone bei den bisher besprochenen Umsetzungen. Beim Erhitzen von Chloracetone mit Phosphorpentasulfid mit oder ohne Lösungsmittel (Toluol) gelang es nicht, aus den teerigen Reaktionsprodukten eine einheitliche Verbindung zu isolieren. Erfolgreich war hingegen die Umsetzung von Monochloracetone in alkohol. Lösung mit einem Gemisch von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterließ ein zäher, brauner Rückstand, aus welchem bei 116–118° und 14 mm ein gelbliches Öl destillierte, welches in der Vorlage zu farblosen Krystallen erstarrte, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 50–51° schmolzen. Der Stoff enthielt kein Chlor. Die Elementaranalyse entsprach der Bruttoformel  $C_6H_{10}S_3$ , mit der auch die Ergebnisse einer Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol übereinstimmten.

Nach Bildungsweise und Analysendaten kommt für die neue Verbindung die Konstitution eines Bis-[thioacetonyl]-sulfids (V) oder eines 2,6-Dimethyl-[2,6-endosulfido]-dithians (VI) in Betracht. Das chemische Verhalten spricht eindeutig für die Formel VI. So konnte weder ein Oxim, noch ein Phenylhydrazon, noch ein *p*-Nitro-phenylhydrazon erhalten werden und mit Diazomethan, Grignard-Verbindungen, Natriumamalgam in

<sup>5)</sup> R. W. Bost, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 1985 [1932].

Alkohol und Natrium in siedendem Äther trat keine Reaktion ein. Bei der Einwirkung von Methyljodid oder Brom ließen sich keine definierten Umsetzungsprodukte fassen. Es konnte aber ein Additionsprodukt mit Quecksilberchlorid isoliert werden, dessen Analyse auf Anlagerung von einem Mol. Quecksilberchlorid hindeutete.

Von besonderem Wert war schließlich, daß es gelang, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach saurer Lösung ein Sulfon zu gewinnen, dessen Elementaranalyse auf die Bruttoformel  $C_8H_{10}O_6S_3$  hindeutete. Die Konstitution dieser Verbindung dürfte am besten durch die Formel des Trisulfons VII wiedergegeben werden, in dem jedes Schwefelatom des 2,6-Dimethyl-[2,6-endosulfido]-dithians zur Sulfogruppe oxydiert ist. Dieses Sulfon entsteht in geringer Ausbeute und ist nur mit beträchtlichen Schwierigkeiten zu isolieren. Das zunächst erhaltene Oxydationsprodukt stellt ein Gemisch dar, aus dem durch wiederholte Sublimation im Hochvakuum und mehrfaches Umkrystallisieren zwei einheitliche Fraktionen isoliert werden können. Die erste sublimiert zwischen  $110^\circ$  und  $120^\circ$  bei 0.005 mm, läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und schmilzt analysenrein bei  $227^\circ$ . Die zweite sublimiert bei demselben Druck zwischen  $140^\circ$  und  $160^\circ$ , ist in Alkohol auch in der Hitze schwer löslich und zersetzt sich im analysenreinen Zustand oberhalb  $255^\circ$  ohne zu schmelzen. Dieser letzten Verbindung kommt nach der Elementaranalyse die Bruttoformel  $C_8H_{10}O_6S_3$  zu; sie dürfte der Formel VII entsprechen. Für das in größerer Menge anfallende Sulfon vom Schmp.  $227^\circ$  errechnet sich aus der Elementaranalyse die Bruttoformel  $C_8H_{10}O_4S_2$ . Es ist also hier im Verlauf der Oxydation ein Schwefelatom abgespalten worden; die Konstitution dieser Verbindung haben wir nicht näher untersucht.

Neben diesem als wichtigstem Beweis zu wertenden Oxydationsergebnis sprechen auch die physikalischen Eigenschaften der aus Chloraceton dargestellten Verbindung für die Struktur VI. Monomere Thioketone sind nach den bisherigen Erfahrungen farbig. Ob dies auch für die aliphatischen Thioketone gilt, ist zwar nicht bekannt, kann aber nach den Eigenschaften ähnlich gebauter Verbindungen (Thiophosgen, Thionsäureester) angenommen werden. Fraglos bewirkt jedoch der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel in der Carbonylgruppe eine beträchtliche Rotverschiebung, und es müßte so ein Stoff der Formel V gegenüber dem entsprechenden Sauerstoff-Derivat, dem Diacetonysulfid (VIII), durch eine Absorption bei längeren Wellen ausgezeichnet sein. Da V bzw. VI farblos ist, muß diese Untersuchung im ultravioletten Teil des Spektrums durchgeführt werden.

Das zu diesem Vergleich notwendige Acetonysulfid (VIII) ist angeblich bereits von zwei verschiedenen Autoren dargestellt worden, deren Angaben aber voneinander abweichen. G. T. Matthaiopoulos und I. N. Zaganjarijs<sup>6)</sup> wollen diese Verbindung durch Umsetzung von krystallwasserhaltigem Natriumsulfid ( $Na_2S + 9H_2O$ ) mit Monochloraceton in alkohol. Lösung dargestellt haben und beschreiben sie als ein gelbes Öl vom Sdp.<sub>10</sub>  $130-135^\circ$ , das in Wasser unlöslich ist und sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in das bei  $550^\circ$  noch nicht geschmolzene Sulfon überführen läßt. Diese Vorschrift wurde von E. de Roy van Zuydewijn und I. Böeseken<sup>7)</sup> nachgeprüft und erwies sich als nicht reproduzierbar. Die holländischen Autoren setzten hingegen wasserfreies Natriumsulfid mit Monochloraceton in Aceton als Lösungsmittel um und erhielten ein gelbes Öl vom Sdp.<sub>18</sub>  $125^\circ$ , das sie als Diacetonysulfid ansahen.

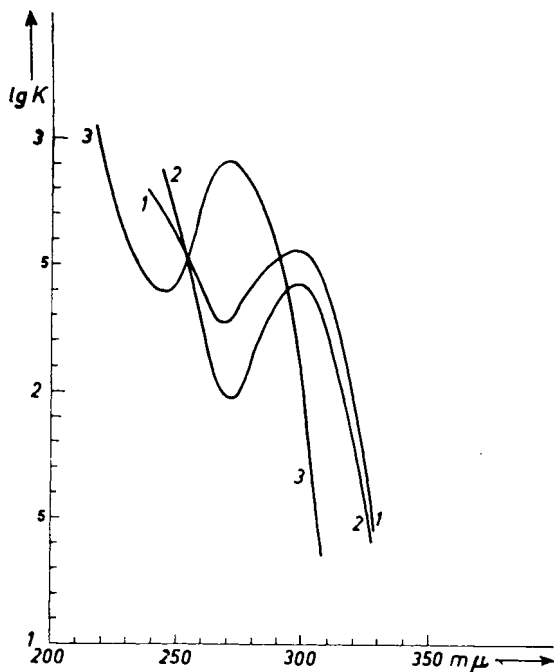
<sup>6)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **123**, 333 [1930].

<sup>7)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 673 [1934].

Die letztgenannte Vorschrift erwies sich als reproduzierbar; sie ist allerdings durch die Verwendung des nur schwierig darstellbaren wasserfreien Natriumsulfids recht umständlich. Es gelang nun, eine wesentliche Vereinfachung dieser Vorschrift durch Verwendung von krystallwasserhaltigem Natriumsulfid zu erreichen. Ferner konnte das Reaktionsprodukt durch Hochvakuum-Destillation auch erheblich besser gereinigt und als ein bald

erstarrendes Öl erhalten werden, das nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther farblose Krystalle vom Schmp.  $49^{\circ}$  gibt, deren Analysendaten auf Diacetonysulfid stimmen.

Das Absorptionsspektrum des so erstmalig in reinem Zustand dargestellten Diacetonysulfids ist in der Abbildung wiedergegeben, wobei als Lösungsmittel Äthylalkohol und Chloroform verwendet wurden. Man erkennt ein Maximum bei etwa  $296\text{ m}\mu$ , das der Carbonylgruppe zugeschrieben werden muß. Das daneben wiedergegebene Spektrum der Verbindung V bzw. VI in Äthylalkohol liegt wesentlich weiter im Ultravioletten und ist durch ein Maximum bei etwa  $270\text{ m}\mu$  ausgezeichnet<sup>7a)</sup>. Da nun, wie oben ausgeführt, nach allen bisherigen Erfahrungen ein Ersatz des Sauerstoffs der



Abbild. Lichtabsorption von

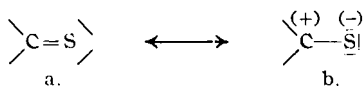
- 1) Diacetonysulfid (in Äthanol)
- 2) Diacetonysulfid (in Chloroform)
- 3) 2.6-Dimethyl-[2.6-endosulfido]-dithian (in Äthanol).

Carbonylgruppe durch Schwefel eine beträchtliche Rotverschiebung der Absorption bewirkt, so dürfte hierdurch die Formel V für den untersuchten Stoff sehr unwahrscheinlich sein. Es sprechen also neben dem chemischen Verhalten auch die physikalischen Eigenschaften für die Formel VI eines 2.6-Dimethyl-[2.6-endosulfido]-dithians.

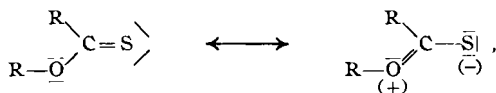
Durch diese Befunde ist gleichzeitig die Möglichkeit für die Existenz eines schwefelhaltigen Vierringes, wie man ihn im dimeren Thioacetone annimmt, erwiesen. Die Entstehung eines derartig gebauten Stoffs dürfte hier sehr begünstigt sein, weil sich zwei Thioketongruppen in einem Molekül finden in einer Lage, die einen intramolekularen Ringschluß erlaubt. Die Annahme ist wohl naheliegend, daß bei der Umsetzung zunächst das echte Thioketon entsteht. Die hierin vorliegende C—S-Doppelbindung dürfte aber stärker polarisiert sein als eine C=O-Doppelbindung, da der Schwefel durch seine größere

<sup>7a)</sup> Auch in Chloroform verläuft die Absorption ähnlich und zeigt bei  $268\text{ m}\mu$  ein Maximum von  $\lg k = 2.7$ .

Kernladung eine größere Elektronenaffinität besitzt<sup>8)</sup>. Es dürfte also die Struktur der Thioketone in stärkerem Maße, als dies bei den gewöhnlichen Ketonen der Fall ist, der zwitter-ionischen Grenzform b entsprechen.



Die Annahme ist nun naheliegend, daß auch diese mesomere Grenzform für die Assoziation verantwortlich zu machen ist, die bei den Ketonen nur zu locker gebundenen Aggregaten führt, bei den Thioketonen hingegen zur echten chemischen Bindung. Begünstigt scheint dabei im allgemeinen die Bildung von Sechsringen zu sein, also von Tri-thian-Derivaten wie III, die durch Zusammenlagerung von drei Molekülen Thioketon entstehen, während die Bildung von Vierringen nur im untersuchten Fall und vielleicht noch beim dimeren Thiophosgen<sup>9)</sup> eintritt. Verständlich ist im Sinne dieser Auffassung auch die Tatsache, daß man vielfach Verbindungen mit einer C=S-Bindung kennt, die nicht in Polymere übergehen, wie Thiobenzophenon, die Carbolthion- und Carbithiosäure-ester, Thioharnstoff, die Thiopyrone und Thiopyridone. Bei allen diesen Verbindungen finden sich in Nachbarstellung zur C=S-Gruppe Substituenten mit Elektronen zweiter Art, die sich an der Mesomerie der Thiocarbonylgruppe beteiligen können, indem sie die am Kohlenstoff entstandene Oktettlücke auffüllen, z. B. bei den Thionsäureestern



so daß hier die Möglichkeit zur Bildung von Polymeren eingeschränkt wird. Derartige Elektronen zweiter Art sind nicht vorhanden bei aliphatischen Thioketonen, Thiocyclohexanon, Thiocyclopentanon und Thioaldehyden, die infolgedessen bisher nur in trimerer Form isoliert werden konnten. Zwischen diesen beiden Extremen stehen die Alkyl-aryl-thioketone, wie Thioacetophenon, die in monomerer und trimerer Form isoliert werden können, und schließlich Thiophosgen, von dem man eine monomere und dimere Form kennt<sup>10)</sup>. Das hier erstmals dargestellte Endosulfido-dithian (VI) verdankt seine Entstehung schließlich einer besonderen räumlichen Anordnung, die die Bildung von trimeren Produkten dem innermolekularen Ringschluß gegenüber benachteiligt erscheinen läßt<sup>11)</sup>.

Es wurde schließlich noch versucht, ob auch Chloracetophenon in ähnlicher Weise wie Chloraceton zur Bildung eines solchen Endosulfido-dithians Anlaß gibt. Beim Einleiten eines Gemisches von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff in eine alkohol. Lösung dieser Verbindung erhielten wir nun gleichfalls eine kristallisierte, bei 118° schmelzende Verbindung, deren Analysendaten auf die Bruttoformel C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub> deutete. Eine nähere Untersuchung lehrte aber, daß es sich hierbei nicht um ein polymeres Thioketon, sondern um das schon bekannte 2.5-Diphenyl-dithiin (IX) handelte, das von B. Groth<sup>12)</sup> durch Behandeln von Phenacylhydrosulfid mit alkohol.

<sup>8)</sup> Hierfür spricht u. a. besonders der Unterschied in den Dipolmomenten der Ketone und Thioketone. Vergl. A. Schönberg, Thioketone, Thioacetale und Äthylensulfide, Stuttgart 1933.

<sup>9)</sup> A. Schönberg u. A. Stephenson, B. **66**, 567 [1933].

<sup>10)</sup> Hier liegen die Verhältnisse aber insofern besonders kompliziert, als das zentrale Kohlenstoffatom ausschließlich von sehr wirksamen Schlüsselatomen besetzt ist.

<sup>11)</sup> Ähnlich scheinen die Verhältnisse auch bei den von E. Fromm u. P. Ziersch dargestellten Derivaten des Acetylacetons zu liegen, B. **39**, 3601 [1907].

<sup>12)</sup> Ark. Kemi, Mineral., Geol. **9**, 1 [1924] (C. **1924** I, 1038).

Salzsäure dargestellt worden ist. In unserem Falle dürfte die Bildung dieser Verbindung in ähnlicher Weise erfolgt sein. Die Reaktion scheint hier also schon in erster Phase anders zu verlaufen als beim Chloraceton, bei dem ja zunächst die Entstehung einer sulfidischen Bindung angenommen werden muß.

Bei einem ähnlichen Reaktionsverlauf hätte hier zunächst Diphenacylsulfid (X) entstehen können, eine schon bekannte Verbindung. Es wurde nun versucht, über diesen Stoff zu dem der Verbindung VI entsprechenden Diphenyl-endosulfido-dithian zu gelangen. Beim Einleiten eines Gemisches von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff in eine alkohol. Lösung des Phenacylsulfids ließ sich jedoch kein definiertes Reaktionsprodukt fassen. Durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid in Toluol gelang es jedoch, eine krystallisierte Verbindung zu isolieren, die sich auf Grund von Analysendaten und Schmelzpunkt identisch erwies mit dem schon auf anderem Wege dargestellten 2,5-Diphenyl-thiophen (XI). Dieses Ergebnis war unerwartet und ist schwer zu deuten. Es findet sich aber im Schrifttum bereits eine ähnliche Bildungsweise dieser Verbindung beschrieben, die gleichfalls recht kompliziert verläuft, nämlich die Entstehung beim Erhitzen von Trithioacetophenon<sup>13)</sup>.

Trotz mancher Versuche gelang es nicht, noch einen der Verbindung VI ähnlichen Stoff mit einem 1,3-Dithio-cyclobutan-Ring darzustellen. Das 2,6-Dimethyl-[2,6-endosulfido]-dithian ist also bisher die einzige chemisch einwandfrei definierte Verbindung, in der die typische Gruppierung der dimeren Thioketone weitgehend gesichert ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### Trithioaceton.

In eine Lösung von 50 g Zinkchlorid in 150 ccm Aceton wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach kurzer Zeit trübte sich die Lösung und es schied sich eine blaßrötliche klare Schicht ab. Nach dem Abtrennen wurde über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Bei Sdp.<sub>15</sub> 116—117° destillierte ein farbloses Produkt, das in der gekühlten Vorlage krystallin erstarrte. Schmp. 24° (aus Alkohol), Ausb. etwa 100 g.

#### Thermische Zersetzung des Trithioacetons.

Reines, farbloses Trithioaceton wurde 10—12 Stdn. auf 215° erhitzt, wobei es sich tief rotbraun färbte. Sodann wurde bei Atmosphärendruck über eine 30 cm lange Widmer-Kolonne fraktioniert. Hierbei destillierte zwischen 52° und 60° etwa  $\frac{1}{4}$  der Menge als blaßrötliche Flüssigkeit; anschließend stieg der Siedepunkt langsam bis auf etwa 150°, wobei aber keine einheitliche Fraktion isoliert werden konnte. Bei Versuchen durch Temperatursteigerung noch höhere Anteile zu erhalten, trat völlige Zersetzung ein.

Das gleiche Ergebnis wurde auch bei 6-stdg. Erhitzen im Stickstoffstrom erhalten.

Die bei 52—60° überdestillierte Fraktion wurde anschließend erneut über eine Widmer-Kolonne fraktioniert, wobei die Hauptmenge als unangenehm riechende, blaßgelbe Flüssigkeit bei 58° übergang. Sie löste sich in Lauge und konnte durch Ansäuern wieder als Öl abgeschieden werden.

<sup>13)</sup> E. Baumann u. E. Fromm, B. 28, 895 [1895].

Dinitrophenyl-thioäther: 0.76 g der bei 58° siedenden Fraktion wurden in alkohol. Natronlauge gelöst und mit einer alkohol. Lösung von 2.0 g 1-Chlor-2.4-dinitro-benzol 10 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Anschließend wurde noch heiß vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert; beim Erkalten krystallisierte der Dinitrophenyl-thioäther in gelben Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 95° schmolzen.

Ein auf die gleiche Weise hergestelltes Derivat aus Isopropylmercaptan (gewonnen durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Isopropyljodid) zeigte ebenfalls den Schmp. 95°. Der Mischschmelzpunkt ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

#### 2.6-Dimethyl-[2.6-endosulfido]-dithian.

In eine Lösung von 60 g Monochloraceton in 350 ccm absol. Alkohol wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung zunächst Chlorwasserstoff bis zur Sättigung und anschließend 5 Stdn. in flottem Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dann wurde der Alkohol im Wasserstrahlpumpen-Vakuum abdestilliert und hierauf der Rückstand fraktioniert. Bei 116—118°/14 mm ging ein gelbes Öl über, das in der Vorlage zu farblosen Krystallen erstarrte (Ausb. etwa 30 g). Nach scharfem Absaugen und Umkrystallisieren aus wenig Alkohol Schmp. 50—51°. Chlor war qualitativ nicht nachzuweisen.

5.309 mg Sbst.: 7.920 mg CO<sub>2</sub>, 2.740 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1978 g Sbst.: 0.7706 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2210, 0.2374 g Sbst. in 20.00, 20.45 g Benzol:  $\Delta = 0.315^\circ, 0.352^\circ$ .

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 40.39, H 5.65, S 53.95, Mol.-Gew. 178.

Gef. „ 40.7, „ 5.8, „ 53.5. „ 180, 170.

Quecksilberchlorid-Additionsprodukt: 1 g 2.6-Dimethyl-[2.6-endosulfido]-dithian wurde in Äther gelöst und zu einer äther. Lösung von 4 g Quecksilberchlorid gegeben. Es fiel sofort ein mikrokristalliner, farbloser Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, getrocknet und begann, ohne zu schmelzen, sich oberhalb 110° unter Bräunung zu zersetzen. Da es nicht gelang, die Verbindung umzukrystallisieren, wurde das Rohprodukt zur Analyse verwendet.

0.2255 g Sbst.: 0.1076 g HgS.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>S<sub>3</sub>, HgCl<sub>2</sub>. Ber. Hg 41.2. Gef. H 44.4.

#### Oxydation des 2.6-Dimethyl-[2.6-endosulfido]-dithians mit Kaliumpermanganat.

2 g wurden in 50 ccm 96-proz. Alkohol gelöst und allmählich mit 5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, wobei von Zeit zu Zeit einige ccm 25-proz. Schwefelsäure zugesetzt wurden. Nach 3—4 Stdn. war die für drei Schwefelatome berechnete Menge Kaliumpermanganat verbraucht. Das Gemisch blieb dann noch mit überschüssiger Permanganat-Lösung über Nacht stehen.

Die noch rotgefärbte Mischung wurde am nächsten Morgen bis zur Entfärbung erhitzt und heiß filtriert. Die wäßr. Lösung wurde auf dem Wasserbad weitgehend eingengt und schied beim Erkalten farblose Krystalle ab, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol sowie Wasser zwischen 190° und 230° unter Braunfärbung schmolzen.

Der hauptsächlich aus Mangandioxyd bestehende Rückstand wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Die alkohol. Lösung hinterließ nach dem Ab-



dampfen einen gelblichen, krystallinen Rückstand, der nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol gleichfalls unscharf und unter Bräunung zwischen 190° und 230° schmolz.

Beide Anteile wurden gemeinsam der Sublimation im Hochvak. unterworfen. Dabei sublimierte der größere Anteil bei 110—120° unter 0.005 mm, während der Rest erst bei 140—160° unter 0.005 mm sublimierte.

Der zunächst überdestillierte Anteil wurde nochmals sublimiert, aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert und erneut sublimiert. Er schmolz dann scharf bei 227°.

4.979, 5.141 mg Sbst.: 6.240, 6.450 mg CO<sub>2</sub>, 2.160, 2.240 mg H<sub>2</sub>O. — 16.770, 11.147 mg Sbst.: 37.290, 24.705 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 34.25, H 4.79, S 30.50.

Gef. „ 34.2, 34.2, „ 4.8, 4.9, „ 30.5, 30.4.

Der bei höherer Temp. sublimierte Anteil wurde mehrfach mit wenig Alkohol ausgekocht und erneut sublimiert. Er zersetzte sich im zugeschmolzenen Rohr oberhalb 255° unter Braunfärbung ohne zu schmelzen. Eine Schmelzpunkts-Bestimmung unter dem Mikroskop (Apparat von L. Kofler) war nicht möglich, da die Verbindung zwischen 210° und 220° sublimierte.

5.434 mg Sbst.: 5.230 mg CO<sub>2</sub>, 1.780 mg H<sub>2</sub>O. — 12.820 mg Sbst.: 32.930 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 26.25, H 3.67, S 35.15. Gef. C 26.3, H 3.7, S 35.3.

### Diacetonylsulfid.

Die Lösung von 100 g Natriumsulfid (Na<sub>2</sub>S + 9H<sub>2</sub>O) in 400 ccm Aceton wurde mit einem Gemisch von 100 g Monochloraceton und 100 g Aceton versetzt. Die Lösung färbte sich allmählich gelb und trübte sich durch Ausscheidung von Natriumchlorid unter mäßiger Erwärmung. Anschließend wurde 4 Stdn. am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Absaugen von Natriumchlorid wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlpumpen-Vakuum abgedampft. Der zähflüssige, braune Rückstand wurde der Destillation unterworfen, wobei unter 0.3 mm bei 99—100° ein gelbes Öl destillierte, das sofort erstarrte. Es wurde scharf abgesaugt und aus Petroläther umkrystallisiert. Farblose, schuppenförmige Krystalle vom Schmp. 49° die bei 126°/14 mm ein farbloses Destillat gaben. Die Verbindung ist gut löslich in kaltem Wasser und fast allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther, Ligroin, Hexan und Pentan. An der Luft und im Licht färbt sie sich bald braun.

4.939 mg Sbst.: 8.895 mg CO<sub>2</sub>, 3.030 mg H<sub>2</sub>O. — 15.218 mg Sbst.: 23.780 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 49.27, H 6.90, S 21.94. Gef. C 49.1, H 6.9, S 21.8.

### 2.5-Diphenyl-[1.4-dithiin].

In eine Lösung von 20 g Chloracetophenon in absol. Alkohol wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung und anschließend 4 Stdn. in flottem Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet. Anschließend wurde der Alkohol im Wasserstrahlpumpen-Vakuum abgedampft. Der gelbbraune Rückstand erstarrte beim Erkalten und wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Prismen, Schmp. 118—119°.

5.146 mg Sbst.: 13.530 mg CO<sub>2</sub>, 2.100 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 71.59, H 4.51. Gef. C 71.7, H 4.6.

### 2.5-Diphenyl-thiophen.

20 g Diphenacysulfid<sup>14)</sup> wurden mit 6 g feingepulvertem Phosphor-pentasulfid vermischt und längere Zeit auf 100° erhitzt, ohne daß eine Veränderung zu bemerken war. Mit steigender Temperatur trat bei 170° plötzlich sehr lebhaft Reaktion ein. Das sehr viscose, rotbraune Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten mit Aceton ausgekocht. Nach dem Abkühlen schied sich aus der Acetonlösung ein gelbbrauner Niederschlag von teilweise krystalliner Beschaffenheit aus. Er wurde abgesaugt und zusammen mit der nach dem Einengen ausgeschiedenen größeren Menge mehrfach unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei wurden schließlich elfenbeinfarbene Schuppen vom Schmp. 155—156° erhalten.

5.134 mg Sbst.: 15.195 mg CO<sub>2</sub>, 2.270 mg H<sub>2</sub>O. — 10.222 mg Sbst.: 10.315 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>S. Ber. C 81.20, H 5.08, S 13.58. Gef. C 80.9, H 5.0, S 13.8.

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren diente ein Universalspektrograph der Firma Zeiss (Lichtquelle: Wolframfunken, logarithmischer Cuvetten-satz nach Scheibe, rotierender Doppelsektor nach Gude), wie er kürzlich schon für andere Zwecke benutzt wurde<sup>15)</sup>. Die Lösungsmittel Äthylalkohol und Chloroform wurden nach der Vorschrift von Scheibe<sup>16)</sup> gereinigt.

## 128. Hans Friedrich Müller und Wilhelm Overbeck: Zur Kenntnis der Einjahrespflanzen.

[Aus d. Wissenschaftl. Hauptlaborat. d. Zellstofffabrik Waldhof, Werk Mannheim.]

(Eingegangen am 6. Juni 1942.)

Durch die Bestrebungen, zur Herstellung von Zellstoff außer den bisher verwendeten, langjährigen Hölzern auch andere, schnellwachsende Pflanzen heranzuziehen, haben in den letzten Jahren die Einjahrespflanzen an Bedeutung gewonnen. Trotzdem ist diese Gruppe von Pflanzen, abgesehen von rein technischen Untersuchungen, bisher in chemischer Hinsicht wenig bearbeitet worden. Man begnügte sich meist mit einer oberflächlichen Untersuchung und führte holzchemische Arbeiten nur an den Hölzern langjähriger Pflanzen durch. Dabei dürfte gerade von der Erforschung der Einjahrespflanzen manche Aufklärung über die Verholzungsvorgänge und die Ligninbildung in der Pflanze zu erwarten sein. Hat man es doch hier mit einer lebenden Holzsubstanz zu tun, während das Holz der langjährigen Pflanzen in seinen, dem Cambium entfernten Teilen abgestorben ist, wodurch weitgehende chemische Veränderungen möglich sind.

Aus der großen Zahl einjähriger Pflanzen wählten wir zur Untersuchung die Stengel von Sonnenblumen und Tabak aus, da diese Pflanzen in

<sup>14)</sup> I. Tafel u. A. Mauritz, B. **23**, 3474 [1890]; vergl. auch B. Groth, Fußn. 12.

<sup>15)</sup> H. Böhme u. J. Wagner, B. **75**, 606 [1942].

<sup>16)</sup> B. **57**, 1335 [1924].