

300 g zerstoßenes Eis und 35 g Natriumnitrit in 70 ccm Wasser gegeben. Durch anteilweise Zugabe von 125 ccm 4 *n* H₂SO₄ wird Salpetrige Säure in Freiheit gesetzt. Dann läßt man, um diese nur sehr langsam einwirken zu lassen, das Reaktionsgefäß einige Stunden in Eiswasser und anschließend noch 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen. Benutzt man an Stelle von Äther als Lösungsmittel Chloroform, das schwerer als Wasser ist, so muß stets für gute Durchmischung mit Hilfe eines Rührwerks gesorgt werden.

Die nichtwäßr. Lösung muß längere Zeit eine grüne Farbe behalten, die später in Rot übergeht. Nach dem Abtrennen der wäßr. Schicht wird die Äther- bzw. Chloroformlösung einige Male mit Wasser durchgewaschen und mit Calciumchlorid gut getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. (zuletzt 1 Torr) bei gewöhnlicher Temperatur entfernt. Bei der Destillation des Produkts bei 122°/1 Torr wird ein Teil des Stickstoffmonoxyds aus der Verbindung wieder abgespalten; es ist daher richtiger, das nicht destillierte, aber praktisch einheitliche Rohprodukt zu verwenden. Rosafarbenes, schwach obstartig riechendes Öl vom Sdp.₁ 122°; d₂₀ 1.422. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

C₅H₈O₃N₂Cl₂ (215.0) Ber. C 27.91 H 3.75 N 13.03 Cl 32.98

Gef. „ 27.75 „ 4.02 „ 13.43 „ 32.68.

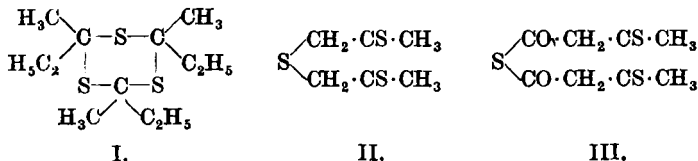
65. Herbert Brintzinger und Hans-Werner Ziegler: Notiz über Thioketone.

[Aus dem Institut für technische Chemie der Universität Jena.]

(Eingegangen am 20. März 1948.)

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff auf Methyl-äthyl-keton, Monochloraceton bzw. Diketen wurden Tris-[thio-methyl-äthyl-keton], Bis-thioacetonyl-sulfid bzw. β-Thio-butanthiolsäure-anhydrid erhalten.

Thioketone werden durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ketone in konzentriert salzsaurer Lösung erhalten. Auf diese Weise stellten E. Baumann und E. Fromm¹⁾ Thioaceton und Thioacetophenon dar, die sich sofort nach der Entstehung trimerisieren. Durch gleichzeitiges Einleiten von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff in Cyclohexanon erhält man Trithiocyclohexanon. Trithioaceton ist eine sehr widerlich riechende Flüssigkeit, Trithioacetophenon bildet farblose Krystalle von aromatischem, in größerer Konzentration unangenehm lauchartigem Geruch, Trithiocyclohexanon farb- und geruchlose Krystalle.

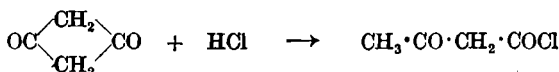


Wir stellten aus Methyl-äthyl-keton, Monochloraceton bzw. Diketen mit Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff die bisher noch nicht beschriebenen Verbindungen Tris-[thio-methyl-äthyl-keton] (I), Bis-thioacetonyl-sulfid (II) und β-Thio-butanthiolsäure-anhydrid (III) dar. Das Thio-methyl-äthyl-keton trimerisiert sich ebenso wie die oben angeführten Verbindungen. Bei der Behandlung von Monochloraceton mit Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff wird nicht nur der Ketosauerstoff durch Schwefel ersetzt, sondern es erfolgt auch noch eine Reaktion zwischen dem Schwefelwasserstoff und den Chlor-

¹⁾ E. Baumann u. E. Fromm, B. 22, 1037, 2593 [1889]; 28, 895 [1895].

atomen je zweier Monochloracetonmoleküle, so daß es zur Bildung von Bis-thioacetonyl-sulfid (II) kommt.

β -Thio-butanthiolsäure-anhydrid (III) wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und konzentrierter Salzsäure auf β -Keto-butyrylchlorid gewonnen, das durch die Reaktion zwischen Diketen und konzentrierter Salzsäure erhalten wird:



Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und konzentrierter Salzsäure auf das β -Keto-butyrylchlorid wird nicht nur der Ketosauerstoff durch Schwefel ersetzt, sondern auch durch die Reaktion des Schwefelwasserstoffs mit den zwei Chloratomen zweier Moleküle des Säurechlorids ein Thiolsäureanhydrid gebildet.

Bis-thioacetonyl-sulfid und insbesondere Tris-[thio-methyl-äthyl-keton] sind äußerst übelriechende Flüssigkeiten; β -Thio-butanthiolsäure-anhydrid bildet weiße Krystalle von sehr unangenehmem fäkalartigem Geruch.

Beschreibung der Versuche.

Tris-[thio-methyl-äthyl-keton] (I): In ein stark gekühltes Gemisch von Methyl-äthyl-keton und konz. Salzsäure wird unter weiterer Kühlung Schwefelwasserstoff eingeleitet; nach etwa 10–12-stdg. Einleiten wird kein Schwefelwasserstoff mehr aufgenommen. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, wodurch sich ein schweres Öl ausscheidet, das mit Wasser ausgeschüttelt, abgetrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert wird. Farbloses Öl von äußerst widerwärtigem, intensivem und anhaftendem Geruch, der auch bei großer Verdünnung noch sehr unangenehm und stark ist; Sdp.₁₇₅ 238°, d₂₀ 1.03. Beim Destillieren sowie bei höheren Temperaturen entstehen in mehr oder weniger großen Mengen äußerst übelriechende Zersetzungsprodukte. Bei Temperaturen unter 100° ist das Tris-[thio-methyl-äthyl-keton] sehr beständig; bei –25° ist es noch flüssig. Löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

C₁₂H₂₄S₃ (264.4) Ber. C 54.47 H 9.15 S 36.38 Gef. C 54.39 H 9.18 S 36.46.

Bis-thioacetonyl-sulfid (II): In stark gekühltes Monochloraceton werden etwa 10 Stdn. Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wird mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Bei der Vakuum-Destillation treten drei Fraktionen auf, die sich durch verschiedene Färbung kennzeichnen; die niedrigst siedende Fraktion ist carminrot, die nächste orangefarben und die letzte hellgelb. Nur die letzte Fraktion ist beständig. Gelbes, sehr widerwärtig riechendes Öl vom Sdp.₂₃ 100–102°; d₂₀ 1.203. Löslich in Benzol, Xylol, Chlorbenzol und Schwefelkohlenstoff.

C₈H₁₀S₂ (178.3) Ber. C 40.45 H 5.62 S 53.76 Gef. C 40.75 H 5.62 S 54.03.

β -Thio-butanthiolsäure-anhydrid (III): Läßt man zum Diketen allmählich konz. Salzsäure zutropfen, so bildet sich unter sehr starker Wärmeentwicklung das β -Keto-butyrylchlorid. In die mit einer Kältemischung stark gekühlte Lösung von β -Keto-butyrylchlorid in etwa der gleichen Menge konz. Salzsäure wird etwa 10–12 Stdn. Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird dabei dunkelrot und auf dem Boden des Gefäßes scheidet sich ein gelber Krystallbrei ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff werden rein weiße Krystalle mit äußerst unangenehm, fäkalienartigem Geruch erhalten; Schmp. 70°.

C₈H₁₀O₂S₂ (234.3) Ber. C 40.99 H 4.30 S 41.07 Gef. C 40.68 H 4.27 S 41.53.