

Über das Acetonylmercaptan und seine Umwandlungsprodukte.

I. Mitteilung über α -Ketomercaptane.

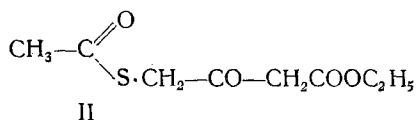
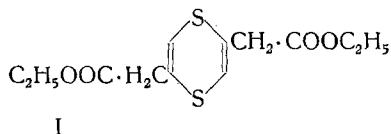
Von O. Hromatka und E. Engel.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 12. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Mai 1947.)

Sucht man im chemischen Schrifttum Mercaptane, die in der α -Stellung eine Ketogruppe tragen, so findet man nur spärliche Angaben. Steude¹ untersuchte die Umsetzung von ω -Brom-acetessigsäureäthylester mit Natriumbisulfid, erhielt aber nicht den erwarteten, offenbar unbeständigen ω -Mercapto-acetessigsäureäthylester, sondern sein in geringer Ausbeute entstandenes Umsetzungsprodukt, das 2,5-Dicarbäthoxymethyl-1,4-dithien (I). Letztere Verbindung erhielt der gleiche Autor auch durch Behandeln von γ -Thiacetsäure-acetessigsäure-äthylester (II).



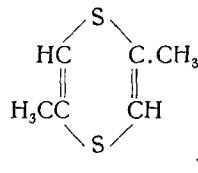
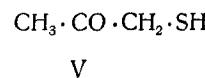
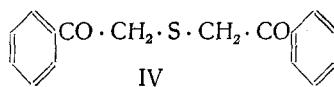
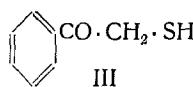
Das einzige bekannte α -Ketomercaptan ist das Phenacylmercaptan (III). Diese Verbindung wurde von B. Groth² in einer Ausbeute von 13% aus ω -Brom-acetophenon und Natriumbisulfid erhalten, während als Hauptmenge Diphenacylsulfid (IV) entstand. Phenacylmercaptan wurde auch von A. Kretow, A. Pantschenko und A. Konowaltschik³ durch Zersetzung

¹ Liebigs Ann. Chem. 261, 44 (1891).

² Arkiv för Kemi, Min. och. Geol. 9, Nr. 1, 1–63, Stockholm; Chem. Zbl. 1924 I, 1036.

³ Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. 1 (63), 396 (1931); Chem. Zbl. 1932 I, 2835.

des aus Chloracetophenon und Natriumthiosulfat gebildeten *Bunte*-Salzes⁴ mit Salzsäure erhalten. Der Verbindung wurde von diesen Autoren die Formel $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2SH)_2$ zugeteilt. Bei der Vakuumdestillation soll sie sich in Acetophenon, Benzoesäure und Schwefelwasserstoff zersetzen, nach den Angaben von *Groth* mit schwacher methanolischer Salzsäure in 2,5-Diphenyl-1,4-dithien übergehen.



Dagegen sind einfache aliphatische α -Ketomercaptane in der Literatur noch nicht beschrieben und es finden sich insbesondere keine Angaben über das einfachste Glied dieser Reihe, das Acetonylmercaptan (V). Nach *Tafel* und *Mauritz*⁵ geben α -Halogenketone mit Natriumbisulfid als Hauptprodukt Sulfide und keine Mercaptane. Bei synthetischen Versuchen auf dem Gebiete des Aneurins beschäftigte sich der eine von uns auch mit der Umsetzung des Chloracetons mit Natriumbisulfid und erhielt in unvermutet glatter Reaktion mit guter Ausbeute eine kristallisierte Verbindung, die sich nach den Eigenschaften und der Analyse unzweifelhaft als Acetonylmercaptan erwies. Die Gegenwart der Mercaptogruppe konnte durch die Löslichkeit in Lauge, die Lachsrotfärbung mit salpetriger Säure bei der Reaktion nach *Rheinbold*⁶ und endlich durch die Bildung der Benzoyl- und p-Nitrobenzoylverbindung gesichert werden. Das Vorhandensein der Ketogruppe wurde durch die Bildung des Oxims bewiesen. Die Verbindung ist kristallisiert, schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, und kann durch Umkristallisation aus Benzol und Toluol gereinigt werden. Der Schmelzpunkt der reinsten Präparate lag bei 109 – 111°. Allerdings ist die Verbindung sehr unbeständig und geht schon bei Zimmertemperatur, viel schneller bei erhöhter Temperatur in eine ölige Verbindung über, die später genauer behandelt werden soll. Die Geschwindigkeit der Umwandlung scheint durch geringe Verunreinigungen stark beeinflußt zu werden. Dies hat zur Folge, daß es oftmals nicht gelang, Rohprodukte bis zum angegebenen, scharfen Schmelzpunkt zu reinigen. Die leichte Zersetzung des Acetonylmercaptans verhinderte auch die Bestimmung des Molekulargewichtes, doch sprechen die Löslichkeitseigenschaften gegen eine monomere Form der Verbindung.

⁴ *H. Bunte*, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 646 (1874).

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 3474 (1890).

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 184 (1927).

Als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Chloraceton und Natriumbisulfid wurde in geringer Menge das Diacetonylsulfid gewonnen, über das in der Literatur widersprechende und unrichtige Angaben vorliegen. *Mathaiopoulos* und *Zaganaris*⁷ erhielten diese Verbindung aus Natriumsulfid ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) und Chloraceton in alkoholischer Lösung und beschrieben sie als braungelbes Öl, Sdp.₁₀ 130–135°. Das von diesen Autoren daraus mit Permanganat erhaltene „Sulfon, das bis 550° erwärmt werden kann ohne zu schmelzen“, war sicher ein anorganisches Salz. Dafür sprechen die von den Autoren angegebenen Analysen und Eigenschaften. Später befaßten sich *E. de Roy van Zuydewijn* und *J. Böseken*⁸ mit der Herstellung von Diacetonylsulfid und Diacetonylsulfon. Sie erhielten ersteres als gelbes Öl aus Chloraceton und wasserfreiem Natriumsulfid in Acetonlösung, letzteres durch Oxydation des Diacetonylsulfids mit Peressigsäure als Kristalle vom Schmp. 43°. Unrichtig ist dagegen die Angabe dieser Autoren, daß aus Chloraceton und Natriumsulfid in wässriger Lösung nicht Diacetonylsulfid, sondern Diacetonylsulfon entstünde. Auch die Angabe von *A. P. J. Hoogeveen* und *M. P. J. M. Jansen*⁹, daß das aus Bromaceton und Natriumsulfid gewonnene Diacetonylsulfid aus Wasser umkristallisiert bei 85° schmilzt, ist unrichtig. In der Zwischenzeit haben auch *H. Böhme*, *H. Pfeiffer* und *E. Schneider*¹⁰ das Diacetonylsulfid aus Natriumsulfid ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) und Chloraceton in Acetonlösung hergestellt und als Kristalle vom Schmp. 49° erhalten. Nach eigenen Versuchen läßt sich die Verbindung auch beim Schütteln von Chloraceton mit wässriger Natriumsulfidlösung in der Kälte gut gewinnen; Kristalle Schmp. 49°; Di-oxim Schmp. 93°; Sulfon Schmp. 40°.

Beim längeren Aufbewahren bei Zimmertemperatur, viel schneller bei erhöhter Temperatur geht das Acetonylmercaptan, wie schon erwähnt, unter Abspaltung von Wasser in eine Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 86° und von terpenartigem Geruch über. Bei dieser Umwandlung wird kein Schwefelwasserstoff abgespalten. Es war natürlich naheliegend, diese Umwandlung mit der Bildung von 1,4-Dithienen, die *R. H. Baker* und *Ch. Barkenbus*¹¹ beschrieben hatten, in Beziehung zu setzen. Die Bruttoformel des von uns erhaltenen Öles entsprach aber nicht der Verbindung VI, dem 2,5-Dimethyl-1,4-dithien, $\text{C}_6\text{H}_8\text{S}_2$, sondern war $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$. Diese Formel wurde auch durch die Molekulargewichtsbestimmung durch die kryoskopische Methode in Benzollösung und durch die Bestimmungsmethode nach *Bleier* und *Kohn*¹² bestätigt.

Baker und *Barkenbus* hatten bei der Zersetzung des aus Chloraceton und Natriumthiosulfat erhaltenen *Bunte-Salzes* mit Salzsäure ebenfalls eine ölige Verbindung vom Sdp.₅ 77–78° und einem Schwefelgehalt von 40,8% erhalten. Die Ähnlichkeit der Siedepunkte und der Schwefelwerte legte die Vermutung nahe, daß die von *Baker* und *Barkenbus* und von uns erhaltenen Verbindungen identisch seien. Dies haben wir durch den Vergleich beider Verbindungen sichergestellt; dabei war entscheidend, daß die Verbindung aus Methanol unter Kühlung mit Kohlensäure-Aceton umkristallisiert werden konnte und in reiner Form bei 7–8° schmolz. Der Mischschmelzpunkt der auf beide Arten hergestellten Verbindung gab keine Depression.

⁷ J. prakt. Chem. (2), **123**, 333 (1929).

⁸ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 673 (1934).

⁹ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51**, 260 (1932).

¹⁰ Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 900 (1942).

¹¹ J. Amer. chem. Soc. **58**, 262 (1936).

¹² Mh. Chem. **20**, 505 (1899); **21**, 575 (1900).

Aus den bei dem Versuch nach *Baker* und *Barkenbus* ebenfalls erhaltenen höher siedenden Ölen konnten Kristalle isoliert werden, die nach Analysen der Formel $C_6H_{10}S_3$ entsprachen und sich mit einer von *H. Böhme*, *H. Pfeiffer* und *E. Schneider*¹³ als 2,5-Dimethyl-2,5-endo-sulfido-dithian-1,4 beschriebenen Substanz als identisch erwiesen.

*Tscherniac*¹³ beschrieb eine ölige Verbindung, Sdp.₁₄ 96 – 97°, die er in kleiner Menge als Nebenprodukt bei der Hydrolyse des Isomethylrhodims mit starker Salzsäure erhalten hatte. Dieses Öl war unlöslich in Natronlauge und alkalischer Bleilösung, hatte einen terpentinähnlichen Geruch und starke Lichtbrechung und wurde von *Tscherniac* als 2,5-Dimethyl-1,4-dithien (VI) bezeichnet. Die in der Arbeit von *Tscherniac* angegebenen Analysen sprachen eindeutig für die Bruttoformel $C_6H_8S_2$, die Molekulargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem Wege in Eisessiglösung gaben ein Molekulargewicht 136 bzw. 139, nach der ebullioskopischen Methode allerdings 188. Trotzdem hatten wir die Vermutung, daß auch *Tscherniac* dieselbe Verbindung $C_6H_{10}OS_2$ wie wir in Händen hatte und seine Analysen demnach fehlerhaft seien. Diese Vermutung bestätigte sich. Bei der Hydrolyse von Isomethylrhodim nach der Vorschrift von *Tscherniac* erhielten wir überhaupt kein Öl der angegebenen Eigenschaften, sondern viel höher siedende Produkte. Bei Verwendung von verdünnter Salzsäure erhielten wir dagegen ein Öl vom Sdp.₁₀ 86°, das beim starken Abkühlen kristallisierte und mit der von uns aus Acetylmercantan erhaltenen Verbindung $C_6H_{10}OS_2$ keine Schmelzpunktsdepression gab. Die Verbindung 2,5-Dimethyl-1,4-dithien ist unseres Erachtens aus der Literatur zu streichen. Bei allen drei Herstellungsverfahren, aus Isomethylrhodim, *Bunte-Salz*, Acetylmercantan wird demnach dasselbe Endprodukt erhalten. Die Unterschiede beim Arbeiten mit verdünnter und mit konzentrierter Salzsäure sind nicht überraschend, denn auch die reine Verbindung $C_6H_{10}OS_2$ bleibt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure im wesentlichen unverändert, während sie durch stärkere Säuren in höher siedende Umwandlungsprodukte verwandelt wird.

Experimenteller Teil.

Acetylmercantan aus Chloraceton und Natriumbisulfid.

80 g Natronlauge wurden in 500 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser zwei Mol Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dann wurden unter Eis-Kochsalz-Kühlung unter mechanischer Rührung 185 g Chloraceton langsam zugetropft, wobei die Temperatur auf 0° gehalten wurde. Es schieden sich zuerst langsam, gegen Ende der Reaktion schneller, weiße Kristalle ab. Der Kristallbrei wurde nach beendeter Reaktion sofort abgesaugt, zuerst mit kaltem Wasser, darauf mit abs. Alkohol und dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator einige Stunden getrocknet. Ausb. an so erhaltenen Kristallen 123 g (68% d. Th.). Das Rohprodukt

¹³ J. chem. Soc. London 115, 1084 (1919).

schmolz bei 98 – 100°. Durch die Sublimation im Hochvak. und anschließendes Umkristallisieren aus Benzol gelang es, ein Produkt vom Schmp. 109 – 111° (Vakuumröhrchen, schnelles Erhitzen) herzustellen.

C_3H_6OS (90,14) Ber. C 39,97, H 6,71, S 35,57, Gef. C 39,91, H 6,95, S 35,03.

Das Acetonylmercaptan ist schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. Leichter löst sich die Verbindung in Benzol, Toluol oder Aceton. In Sodalösung und Natronlauge lösen sich die Kristalle, doch werden beim Ansäuern der alkalischen Lösungen ölige Veränderungsprodukte abgeschieden.

Wird die Benzollösung der Verbindung mit einer Natriumnitritlösung unterschichtet und mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, so tritt lachsrote, später bräunliche und endlich hellgrüne Färbung der Benzollösung auf⁶.

Eine Lösung von Acetonylmercaptan in kaltem abs. Alkohol gibt beim Versetzen mit einer 1%igen Lösung von Quecksilber-II-chlorid in 75%igem Alkohol glänzende Plättchen, die nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther bei 118° schmolzen. Im Licht färbt sich diese Verbindung unter Ausscheidung von Quecksilbersulfid braun.

S-Benzoylverbindung des Acetonylmercaptans. 1,1 g Acetonylmercaptan wurden in 10 ccm Pyridin gelöst und mit 2,06 g Benzoylchlorid versetzt. Nach einer Stunde wurde Wasser zugegeben und die ölige Fällung in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde mit Wasser, verd. Salzsäure und Sodalösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde bei einer Luftbadtemperatur von 90 – 100° und einem Druck von 0,05 Torr destilliert. Farbloses, geruchloses Öl, leicht löslich in Äther, schwerer in Petroläther. Beim Kühlen Kristallisation. Schmp. 8°. Die Verbindung ließ sich aus Petroläther unter Kühlung mit Kohlensäure-Aceton umkristallisieren.

$C_{10}H_{10}O_2S$ (194,24) Ber. C 61,83, H 5,18, S 16,51, Gef. C 62,35, H 5,49, S 16,29.

S-p-Nitrobenzoylverbindung des Acetonylmercaptans. 0,9 g Acetonylmercaptan wurden in 5 ccm Pyridin gelöst und mit 2,78 g p-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Die Mischung wurde bis zur Lösung der ausgeschiedenen Kristalle erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und mit Wasser, verd. Salzsäure und Sodalösung behandelt. Die Lösung wurde von ungelöstem p-Nitrobenzoësäureanhydrid abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand wurde bei 0,05 Torr und einer Luftbadtemperatur von 90 – 110° destilliert. Das kristallisierte Destillat wurde aus abs. Alkohol und Petroläther umkristallisiert. Hellgelbe, pleochromatische Plättchen, Schmp. 104 – 104,5°. $C_{10}H_9O_4NS$ (239,24) Ber. C 50,20, H 3,79, S 13,40, Gef. C 50,33, H 4,26, S 12,80.

Oxim des Acetonylmercaptans. In eine Lösung von 2,0 g Hydroxylaminhydrochlorid in 10 ccm Pyridin wurden 2,0 g Acetonylmercaptan

eingetragen. Nach längeren Stehen wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich Nadeln abschieden, die aus Äther und nachher aus Wasser umkristallisiert wurden und bei 126,5° im Vakuumröhren schmolzen. Die Verbindung ist in Natronlauge löslich.

C_3H_7ONS (105,15) Ber. C 34,27, H 6,71, S 30,49, Gef. C 34,76, H 6,53, S 29,37.

Diacetonylsulfid.

Eine Lösung von 120 g Natriumsulfid (krist. 9 H_2O) in 200 ccm Wasser wurden unter Eiskühlung und Röhren in 92,5 g Chloraceton eingetragen. Das ausgeschiedene schwere Öl wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, die mit Calciumchlorid getrocknete Chloroformlösung wurde eingedampft und der Rückstand destilliert.

Sdp.₁₃ 115 – 125°. Ausb. 34,2 g. Die Verbindung wurde aus Äther umkristallisiert, farblose Plättchen, Schmp. 49°.

Dioxim des Diacetonylsulfids. 2 g Diacetonylsulfid wurden in 40 ccm Alkohol gelöst, mit einer konz. wäbr. Lösung von 2,0 g Hydroxylaminhydrochlorid und 4,12 g krist. Natriumcarbonat 2½ Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit einer Mischung von abs. Alkohol und Chloroform ausgekocht. Der beim Eindunsten dieser Lösung erhaltene Rückstand wurde aus Äther umkrist. Schmp. 92 – 93°.

$C_6H_{12}O_2N_2S$ (176,23) Ber. C 40,89, H 6,86, N 15,90, S 18,19 Gef. C 41,11, 41,18, H 7,17, 7,14, N 15,96, S 17,71.

Diacetonylsulfon.

Zu einer eisgekühlten Mischung von 2,92 g Diacetonylsulfid, 40 ccm Wasser und 10 ccm 16 % iger Schwefelsäure wurden 130 ccm 4 % ige Kaliumpermanganatlösung anteilsweise zugegeben. Die Entfärbung des Permanganats, anfangs zu Mangan-II-sulfat, am Schluß zu Braunstein, erfolgte sehr rasch und der Endpunkt war deutlich zu erkennen. Nach der Entfernung des Braunsteins mit schwefeliger Säure und Zugabe von Schwefelsäure bis zur kongosauren Reaktion wurde die Lösung im Perkolator mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb ein Öl zurück, das zu dem Kochsalz ähnlichen Kristallen erstarrte. Diese wurden in wenig Methanol gelöst und mit Äther gefällt. Schmp. 39 – 40°.

$C_6H_{10}O_4S$ (178,20) Ber. C 40,44, H 5,66, S 17,99, Gef. C 40,29, 40,20, H 5,92, 5,99, S 17,30.

Überführung des Acetylmercaptans in das Öl $C_6H_{10}OS_2$.

110,0 g kristallisiertes Acetylmercaptan wurde in einem Kolben mit Steigrohr drei Stunden am Wasserbad erwärmt. Die Kristalle verflüssigten sich unter Ausbildung zweier Schichten; die untere, ölige, wurde in Äther

aufgenommen und von der wäßrigen Phase getrennt. Die Ätherlösung wurde mit ca. 5%iger Natronlauge gewaschen, bis die wäßrige Schicht nur mehr eine schwach gelbe Farbe aufwies, und dann mit Kaliumkarbonat getrocknet. Der Äther wurde abgedampft und der Rückstand destilliert. $\text{Sdp.}_{10} 84^0$. Ausb. 69,4 g. Durch mehrmalige Fraktionierung mit der Widmerspirale wurde die Verbindung gereinigt. $\text{Sdp.}_{0,2} 55-56^0$. Die Verbindung konnte auch aus einer mit Kohlensäure-Methanol gekühlten Methanolösung 1:1 umkristallisiert werden. Die Kristalle wurden mit einer gekühlten Glassinternutsche abgesaugt, mit tiefgekühltem Methanol gewaschen und durch Vakuumdestillation vom Lösungsmittel befreit. Das so gewonnene Öl wurde im Vakumschmelzpunktsröhren bis zur Kristallisation gekühlt und schmolz dann bei $7-8^0$. Die Verbindung riecht intensiv terpenartig, sie ist in Wasser schwer löslich und mit organischen Lösungsmitteln mischbar. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Verbindung orange. Die von *Baker* und *Barkenbus*¹¹ beschriebenen Dithiene mit aromatischer Substitution geben mit konz. Schwefelsäure Rotfärbung. Mit Isatinschwefelsäure färbt sich die Verbindung anfangs orange, später violett und braun.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$ (162,26) Ber. C 44,41, H 6,21, S 39,53, Gef. C 44,50, 43,96, H 6,99, 6,95, S 40,36, 40,13.

Molekulargewichtsbestimmungen nach *Beckmann* in Benzollösung: Gef. Mol.-G. 162, 158, 158.

Molekulargewichtsbestimmungen nach *Bleier* und *Kohn*: Gef. Mol.-G. 161,8, 162,5.

Bestimmung der Dichte und des Brechungsindex: d^{20^0} : 1,2158; n_C : (52° 57') 1, 55443, n_D : (54°) 1, 54878, n_F : (55° 50') 1, 53905.

Herstellung der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$ aus dem Bunte-Salz.

118,5 g Natriumthiosulfat wurden in 200 ccm Wasser gelöst und 69,4 g Chlóraceton unter Röhren langsam zufließen gelassen. Dann wurde die Mischung weitere 2 Stunden gerührt. Es schied sich eine kleine Menge eines dunkelbraunen Öles ab, das im Scheidetrichter abgetrennt wurde. Die Lösung wurde mit 375 ccm 2n-Salzsäure versetzt, 15 Min. unter Rückfluß gekocht und das gebildete Öl in dem Apparat (Abb. 1) mit Wasserdampf destilliert, wodurch während der Destillation die Konzentration der Salzsäure konstant blieb. Das gebildete Öl, ca. 12 ccm, wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit Lauge gewaschen, bis sich die Lauge nur mehr schwach gelb färbte, und getrocknet. Der Ätherrückstand wurde fraktioniert. Die bei der ersten Destillation zwischen $80-90^0$ unter einem Druck von 10 Torr übergehenden Anteile wurden nochmals destilliert. $\text{Sdp.}_{10} 84^0$. Ausb. 8,4 g. Schmp. 2-5°. Der Misch-

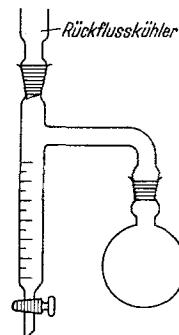
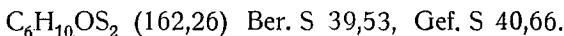


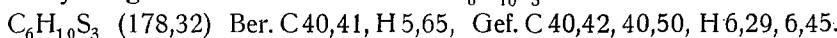
Abb. 1.

schmelzpunkt mit dem aus Acetonylmercaptan erhaltenen Produkt lag bei $3 - 5^\circ$.



Also ist die aus dem *Bunte*-Salz erhaltene Verbindung mit der aus dem Acetonylmercaptan dargestellten identisch.

Aus 79 g Natriumthiosulfat und 46,3 g Chloraceton wurde wie oben eine Lösung des *Bunte*-Salzes hergestellt und mit 120 ccm konz. Salzsäure (d 1,19) versetzt. Die Lösung wurde 15 Min. unter Rückfluß gekocht und dann in dem oben beschriebenen Apparat destilliert. Unter diesen Bedingungen war nur sehr wenig wasser dampfflüchtiges Öl erhalten worden, das ebenfalls ausgeäthert und im Kugelrohr fraktioniert wurde. Bei einer Badtemperatur von 90° und einem Druck von 0,05 Torr ging sehr wenig Öl über, vermutlich die Verbindung $C_6H_{10}OS_2$, die aber nicht identifiziert wurde. Der bei der Badtemperatur $90 - 110^\circ$ übergehende Anteil kristallisierte nach längerem Stehen. Die Kristalle wurden mit wenig Petroläther von den ölichen Verunreinigungen befreit und aus Äther umkristallisiert. Schmp. $45,5 - 46^\circ$. Der Mischschmp. mit einer nach *H. Böhme*, *H. Pfeiffer* und *E. Schneider* aus Chloraceton, alkohol. Salzsäure und Schwefelwasserstoff erhaltenen und von den Autoren 2,6-Dimethyl-2,6-endosulfido-dithian-1,4 bezeichneten Verbindung zeigte keine Depression. Analysen gaben die auf die Formel $C_6H_{10}S_3$ stimmenden Werte.



Isomethylrhodim.

92,5 g Chloraceton wurden mit 190 ccm einer 47%igen Kaliumrhodanidlösung versetzt und zwei Stunden gerührt; es schieden sich dabei Kristalle von Kaliumchlorid aus. Dann wurde eine Lösung von 60 g Kaliummetabisulfit in 300 ccm Wasser zugegeben und $\frac{1}{2}$ Stunde weitergerührt. Während des zweitägigen Stehens bei Raumtemperatur schieden sich hellgelbe, nadelförmige Kristalle ab. Ausb. 36 g. Aus 400 ccm Alkohol umkrist. wurden 28 g feine, weiße Nadeln vom Schmp. $127 - 129^\circ$ erhalten.

Herstellung der Verbindung $C_6H_{10}OS_2$ aus Isomethylrhodim.

20 g Isomethylrhodim wurden mit 350 ccm 2n-Salzsäure 15 Min. unter Rückfluß gekocht, dann in dem oben beschriebenen Apparat die wasser dampfflüchtigen Anteile abdestilliert und das Destillat ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde wieder mit 5%iger Lauge gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wurde fraktioniert. Sdp.₁₀ $85 - 87^\circ$. Ausb. 6,8 g. Zur Identifizierung wurde das Öl in der bereits beschriebenen Weise zur Kristallisation gebracht. Die Verbindung schmolz bei $3 - 4^\circ$, ihre Mischung mit dem aus Acetonylmercaptan gewonnenen Öl $C_6H_{10}OS_2$ bei $3 - 4^\circ$.

10 g Isomethylrhodim wurden mit 100 ccm konz. Salzsäure und 33 ccm Wasser 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von weiteren 500 ccm 20%iger Salzsäure destillierte mit der übergehenden Salzsäure ein dunkel-

braunes Öl über, das ausgeäthert wurde. Die Ätherlösung wurde mit 5%iger Lauge gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft. 2,3 g eines dunklen, zähen Öles blieben im Rückstand, der beim Ausfraktionieren nicht das gesuchte Öl, sondern uneinheitliche, höher siedende Fraktionen ergab.

Verhalten der Verbindung $C_6H_{10}OS_2$ gegen Salzsäure verschiedener Konzentration.

a) 10 g der Substanz $C_6H_{10}OS_2$ wurden mit 250 ccm 2n-Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluß gekocht und dann das Öl abdestilliert. Dieses wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit 5%iger Lauge gewaschen, abgedampft und der Rückstand fraktioniert. Sdp.₁₁ 86°, Schmp. 4 – 6°, Mischschmp. mit der Ausgangssubstanz 5 – 6,5°.

b) 20 g der Verbindung $C_6H_{10}OS_2$ wurden mit 200 ccm konz. Salzsäure und 66 ccm Wasser versetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluß gekocht, und dann unter Zugabe von 20%iger Salzsäure das flüchtige Öl überdestilliert und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Lauge gewaschen und eingedampft. 4 g dunkler, zäher Rückstand, der beim Fraktionieren keine einheitliche Verbindung gab.