

Über das 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian.

II. Mitteilung über α -Ketomercaptane.

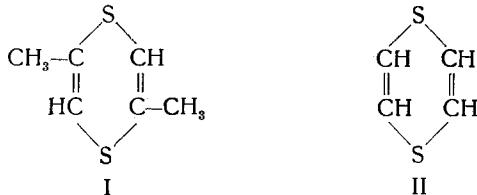
Von O. Hromatka und E. Engel.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

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

In der I. Mitteilung¹ wurde für die ölige Verbindung, die sich durch Wasserabspaltung aus dem Acetylmercantan bildet, durch Analysen und durch Bestimmung des Molekulargewichtes die Bruttoformel $C_6H_{10}OS_2$ bewiesen. Damit war aber gleichzeitig die Konstitutionsformel I mit der Bruttoformel



$C_6H_8S_2$ ausgeschlossen, eine Formel, die man nach analogen Umsetzungen der aromatischen Ketomercaptane $Ar \cdot CO \cdot CH_2SH$ hätte erwarten können. Gegen die Konstitution I sprachen übrigens auch folgende Erwägungen:

1. Das von Levi² dargestellte „Biophen“ oder Dithien (II) soll mit Isatin-Schwefelsäure die Indopheninreaktion geben. Bei einem Dimethylhomologen wäre die gleiche Farbreaktion zu erwarten gewesen. Statt dessen gab das aus Acetylmercantan erhaltene Öl eine wenig charakteristische Orangefärbung, die nachher in Violett und Braun überging.

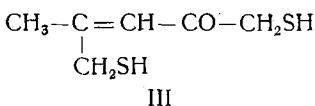
2. Nach unserer Literaturkenntnis ist bisher von keinem Dithien das Absorptionsspektrum bestimmt worden. Eigene Versuche, das Biophen von Levi herzustellen, sind vorderhand erfolglos geblieben, so daß auch wir diese Lücke noch nicht schließen konnten. Immerhin kann mit Sicherheit angenommen werden, daß die Dithiene im UV-Licht stark absor-

¹ Engel und Hromatka, Mh. Chem. 78 (1947).

² E. Levi, Technol. Quarterly 3, Nr. 2; Chem. News 62, 216; Chem. Zbl. 1890 II, 949.

bieren würden. Denn die Absorptionsspektren des Thiophens³ und des Divinylsulfids⁴, also von Verbindungen mit CC-Doppelbindungen in Nachbarschaft eines Schwefelatoms zeigen sehr starke UV-Absorption. Demgegenüber weist die von uns untersuchte, aus Acetylmercaptopan gebildete Verbindung $C_6H_{10}OS_2$ eine schwächere Absorption auf (Abb. 1).

Baker und *Barkenbus*⁵ hatten, wie wir in der I. Mitteilung zeigen konnten, aus Chloraceton über das *Bunte-Salz* sicher dieselbe Verbindung in Händen, sie teilten ihr auch die stimmende Bruttoformel $C_6H_{10}OS_2$ zu. Dagegen haben sich die Vermutungen dieser Autoren über die Konstitution der Verbindung als falsch erwiesen. Denn *Baker* und *Barkenbus* nahmen an, daß sich das Öl in ähnlicher Weise bildet wie Mesityloxyd aus Aceton. Folgt man dieser Ansicht, so hätte das Öl die Konstitutionsformel III.



Ein Dimercaptan der Konstitution III müßte natürlich in wäßriger Natronlauge löslich sein. Das aus Acetylmercaptopan entstandene Öl ist darin unlöslich und reagiert nicht einmal mit alkalischer Natriumplumbbitlösung. Es wird aber auch von Benzoylchlorid in Pyridinlösung nicht verändert, enthält also weder OH noch SH-Gruppen. Auch mit Hydroxylaminhydrochlorid in Pyridinlösung gab die Verbindung kein Oxim.

Die Ansicht von *Baker* und *Barkenbus* kann daher als widerlegt angesehen werden.

Da Thioketone blau gefärbt sind und durch einen intensiven unangenehmen Geruch auffallen, ist auch diese Form der Schwefelbindung auszuschließen.

Für die beiden Schwefelatome und das Sauerstoffatom bleibt demnach nur mehr die Möglichkeit der Ätherbindung, da ja das Vorliegen eines

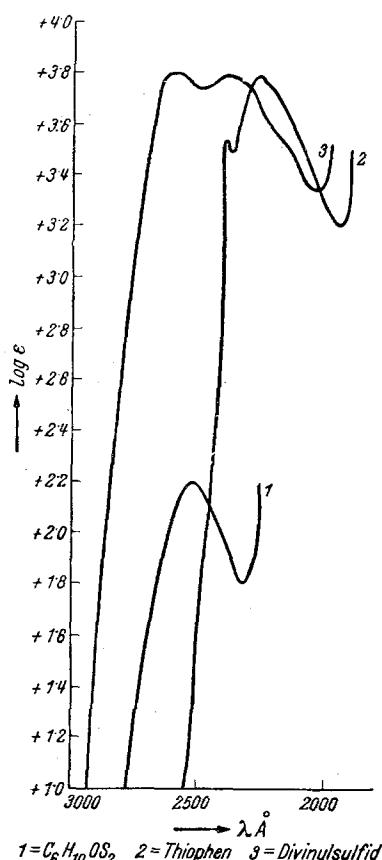


Abb. 1.

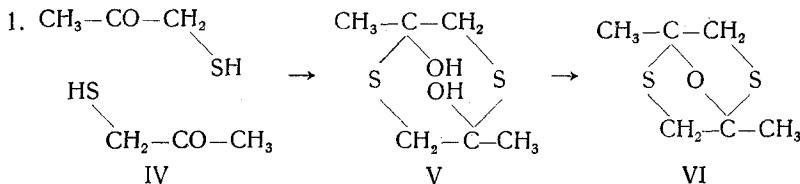
³ Mohler, Helv. chim. Acta 20, 1191 (1937).

⁴ Mohler und Sorge, Helv. chim. Acta 23, 1206 (1940).

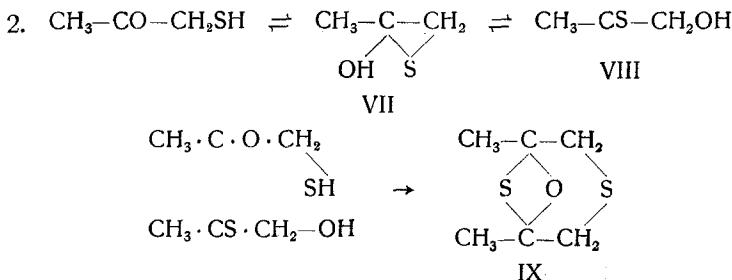
⁵ J. Amer. chem. Soc. 58, 262 (1936).

Sulfoxys nach der Bildungsweise auszuschließen ist. Es wurde festgestellt, daß bei der Bildung des Öles $C_6H_{10}S_2$ nur Wasser und kein Schwefelwasserstoff abgespalten wird.

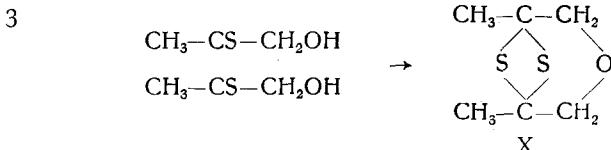
Berücksichtigen wir alle diese Tatsachen, so können wir folgende Reaktionen näher betrachten:



Diese Reaktion erklärt in einfacher Weise die Wasserabspaltung und die Eigenschaften des gebildeten Öles. Sie läßt sich darüber hinaus mit der schon bekannten Bildung aromatisch substituierter Dithiene in Beziehung setzen, wenn wir uns vorstellen, daß in den Fällen, wo statt der beiden Methylgruppen im Zwischenprodukt V negativierende Reste stehen, die Abspaltung von zwei Molekülen Wasser unter Bildung zweier Doppelbindungen eintritt, im vorliegenden Falle dagegen die halbacetalartigen Hydroxylgruppen miteinander unter Äther-(Acetal)-bildung reagieren.



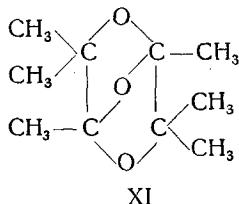
Die Umlagerung der α -Ketomercaptane in α -Oxy-thioketone kann man sich über die Zwischenstufe VII gut vorstellen. Die weitere Reaktion von je einem Molekül der beiden Formen ist weniger wahrscheinlich.



Auch bei dieser Reaktion müssen wir die Hilfsannahme machen, daß das Acetylmercaptan sich vorerst, hier vollständig, in die Verbindung VIII umlagert. Wenn wir aber auch die Dimerisierung der Thioketone unter Bildung eines Ringes von zwei C-Atomen und zwei S-Atomen mangels gegenteiliger Beweise für möglich halten können, so ist unter den gege-

benen Bedingungen die Bildung eines O-Äthers aus zwei primären Hydroxylgruppen und damit letzten Endes die Formel X sehr unwahrscheinlich.

Erscheint uns folglich die Formel VI als wahrscheinlichster Ausdruck für die Konstitution des aus Acetonylmercaptan gebildeten Öles, so war ein schlüssiger Beweis noch zu erbringen. Denn ein derartiges Ringsystem ist in der chemischen Literatur noch nicht beschrieben. Soweit uns bekannt, ist eine einzige ähnliche Verbindung von *J. N. Nasarow*⁶ erwähnt. Dieser Autor gab an, daß die Ketale des Dimethylacetylcarbinols neben einer anderen, in diesem Zusammenhang nicht interessierenden Reaktionsweise in Diäthoxyhexamethyldioxane übergehen und dann durch weitere Alkoholabspaltung das zyklische Ketal XI geben. Allerdings hat Nasarow die Konstitution XI seiner Verbindung nur aus dem Ausbleiben der OH- und CO-Reaktionen, dem gesättigten Charakter der Verbindung sowie aus der Molrefraktion und dem Parachor abgeleitet.



XI

Bei dem aus Acetonylmercaptan gebildeten Öl $C_6H_{10}OS_2$ konnten wir den gesättigten Charakter nicht einfach beweisen, denn das Ausbleiben einer Wasserstoffaufnahme bei der katalytischen Hydrierung könnte auch auf eine Vergiftung des Katalysators durch die Schwefelverbindung zurückgeführt werden, und Brom und sonstige Oxydationsmittel reagieren heftig mit den S-Atomen in Thioäthern.

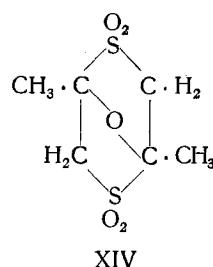
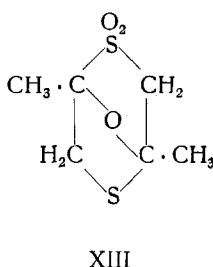
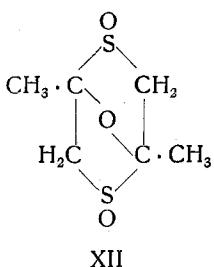
Wir berechneten aus dem in der I. Mitteilung angegebenen Brechungsindex die Mol.-Refraktion zu 42,38, aus den Atomrefraktionen zu 42,75⁷. Trotz der guten Übereinstimmung konnten wir in diesen Überlegungen weder für die Verbindung von Nasarow, noch für unsere einen strengen Konstitutionsbeweis erblicken und mußten eindeutige chemische Beweise erbringen.

Bei der Oxydation des Öles $C_6H_{10}OS_2$ mit Kaliumpermanganat unter milden Bedingungen — Eiskühlung, alkalische Reaktion oder Acetonlösung — erhielten wir eine Verbindung vom Schmelzpunkt 105° mit der Bruttoformel $C_6H_{10}O_3S_2$.

Unter der Annahme der Richtigkeit der Konstitution VI könnte diese Verbindung ein Disulfoxid XII oder ein Monosulfon XIII sein, wenn wir die Annahme machen, daß die Oxydation unter den milden Bedingungen ausschließlich an den Schwefelatomen eintritt.

⁶ Bull. Acad. Sci. USSR, Cl. Sci. chim. **1940** 203; Chem. Zbl. **1942** I, 739.

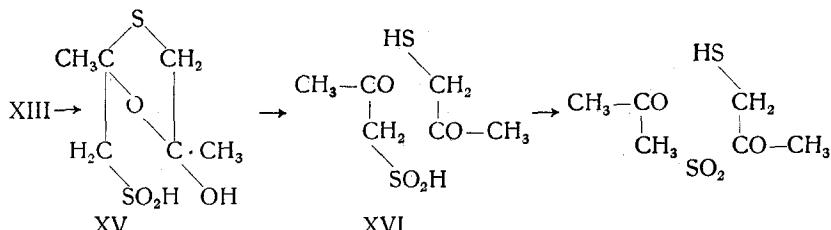
⁷ Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker, Berlin, Springer-Verlag 1943, S. 1196.



Neben diesem Oxydationsprodukt $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2$ vom Schmp. 105° erhielten wir bei der Oxydation in Acetonlösung in geringer Menge ein weiteres Oxydationsprodukt vom Schmp. 226° , das als Hauptprodukt gefunden wurde, wenn die Oxydation des Öles $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$ mit Kaliumpermanganat nicht in Acetonlösung, sondern in verdünnter Schwefelsäure oder noch besser in Eisessig ausgeführt wurde. Diese Verbindung hatte die Bruttoformel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}_2$ und war als das Disulfon aufzufassen; legen wir wieder unseren Überlegungen die Formel VI zugrunde, so hätte das Disulfon die Formel XIV.

Einen Einblick in die Konstitution brachte aber erst die hydrolytische Spaltung der beiden Oxydationsprodukte. Die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2$ spaltete beim Kochen mit Wasser schwefelige Säure ab. Wir suchten diese Reaktion möglichst quantitativ auszuführen, indem wir die beim Erhitzen im Stickstoffstrom übergehende SO_2 -Menge sowohl durch die Titration mit Jodlösung bestimmten als auch nach der Oxydation mit Brom Schwefelsäure (BaSO_4) nachwiesen. Diese Versuche zeigten, daß ein Mol $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2$ nur ein Mol SO_2 abspaltet.

Mit der Konstitution XII eines Disulfoxids läßt sich dieser Befund überhaupt nicht vereinbaren. Dagegen kann man sich den hydrolytischen Zerfall von XIII sehr gut in folgender Weise deuten:



Die Bildung von Sulfinsäure (XV, XVI) haben wir nicht bewiesen, halten sie aber in Hinblick auf ähnliche Spaltungen von Sulfonen in Sulfinsäuren durch die Einwirkung von Alkalien für recht wahrscheinlich⁸. Die acetalartigen Bindungen in XIII können ebenfalls leicht hydrolytisch gespalten

⁸ Baumann und Walter, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1138 (1893); R. Otto, J. prakt. Chem. (N. F.) **36**, 416 (1887).

werden. Auch die weitere Spaltung der Sulfinsäure XVI in Aceton und SO_2 ist nicht überraschend. Nach einer Untersuchung von *J. A. Reuterskiöld*⁹ wissen wir, daß Sulfinsäuren vom Typus HOOC-CH-R-SOOH leicht SO_2 abspalten und in Fettsäuren übergehen. Es handelt sich also hier um eine der Malonsäurespaltung analoge Reaktion. Wir können dann die Spaltung der Sulfinsäure XVI mit der Ketonspaltung der Acetessigsäure vergleichen. Zum Beweis für die Richtigkeit dieser Überlegungen mußten die weiteren erwarteten Spaltstücke, vor allem ein Mol Aceton aus einem Mol der Verbindung XIII nachgewiesen werden. Es gelang auch, im Wasserdampfdestillat der hydrolytischen Spaltung Aceton zunächst qualitativ als 2,4-Dinitrophenylhydrazone nachzuweisen. Wir erhielten diese Verbindung fast quantitativ in der erwarteten Ausbeute, wenn wir durch Zugabe von Quecksilberoxyd bei der hydrolytischen Spaltung dafür sorgten, daß störende Schwefelverbindungen als Quecksilbersalze zurückgehalten wurden und nicht in das Wasserdampfdestillat übergingen. Als weiteres Spaltstück war noch Acetylmercaptopan zu erwarten, das aber bei den Versuchsbedingungen der Hydrolyse ohne weitere Zusätze vermutlich nach der Gleichung IV→VI in das Öl $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$ überging.

Es war auch eine ölige Verbindung entstanden, deren Geruch und Siedeintervall diese Annahme zu bestätigen scheint. Aber wir konnten die Reinigung der Verbindung bis zum bekannten Schmp. 7° nicht durchführen, weil noch weitere schwer abtrennbare Nebenprodukte entstanden waren.

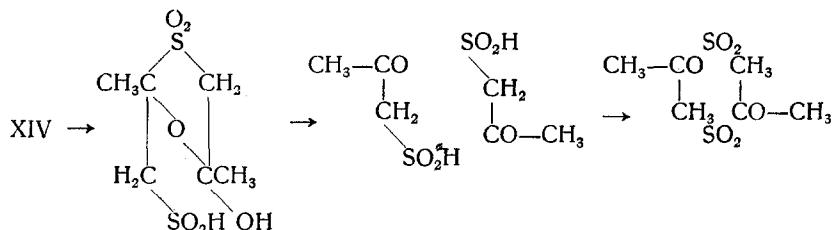
Deshalb versuchten wir das Acetylmercaptopan in Form seines Oxims abzufangen und führten die hydrolytische Spaltung der Verbindung XIII in Gegenwart von Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat durch. Das Reaktionsprodukt, das die Oxime von Aceton und Acetylmercaptopan enthalten sollte, wurde ausgeäthert. Aus dem Rückstand der Ätherlösung ließ sich das gesuchte Oxim des Acetylmercaptopans durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum isolieren. Die Identität mit dem aus Acetylmercaptopan erhaltenen Oxim – siehe I. Mitteilung – wurde durch Schmelzpunkt und den Mischschmelzpunkt bewiesen.

Nun untersuchten wir die hydrolytische Spaltung des Oxydationsproduktes $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}_2$, dem wir vorläufig die Formel XIV zuschreiben wollen. Diese Verbindung spaltete sich mit Wasser auch in der Hitze nicht. Dagegen löste sich die Verbindung in einem Mol n/1-Natronlauge schon bei Zimmertemperatur auf, so daß man bei oberflächlicher Betrachtung fast auf die Gegenwart saurer Gruppen schließen könnte. Aber beim Ansäuern mit der äquivalenten Menge Salzsäure fiel nicht mehr das Ausgangsprodukt aus, sondern die Entwicklung von schwefeliger Säure zeigte an, daß das Molekül bereits gespalten war. Wenn wir nunmehr diese Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser abdestillierten, konnten wir im Destillat neben reichlich schwefeliger Säure Aceton als 2,4-Dinitrophenylhydrazone in einer solchen Menge isolieren, daß die Bildung von 2 Mol Aceton aus 1 Mol der Verbindung XIV unzweifelhaft war.

⁹ Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. B. **14**, Nr. 16, 1 (1940); Chem. Zbl. **1941** II, 1268.

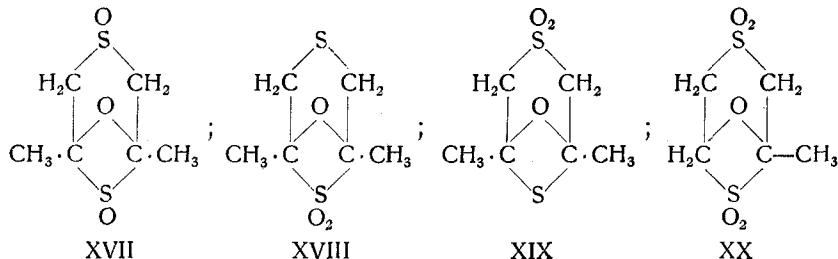
In ganz untergeordneter Menge fanden wir im Destillat als Nebenprodukt etwas Schwefelwasserstoff und ein rotes, schwerlösliches Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 190 – 197°, das wir nicht näher untersuchten. Bevor wir auf diese Weise die Bildung von zwei Mol Aceton, auf die es uns sehr ankam, nachgewiesen hatten, hatten wir versucht, die Abspaltung des Acetons durch Wasserdampfdestillation bei anderen pH zu erreichen, fanden aber sowohl in saurer, als auch in stark alkalischer Lösung weniger Aceton.

Auch die Versuche, das Aceton als Dipiperonylidenerverbindung quantitativ zu bestimmen, indem die hydrolytische Spaltung durch Kochen von XIV in alkohol. Kalilauge in Gegenwart von Piperonal ausgeführt wurde, brachten in quantitativer Hinsicht keinen Erfolg; doch ist die Isolierung des Dipiperonylideneracetons vom Schmp. 187° als weiterer qualitativer Nachweis des Acetons zu werten. Wir können uns die Reaktion nach folgender Gleichung vorstellen:

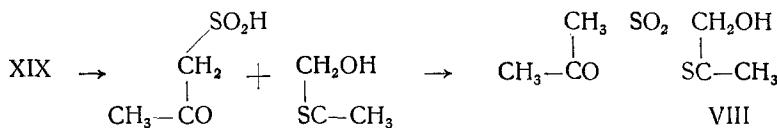


Nun müssen wir kritisch fragen, ob diese Ergebnisse sich nur mit der Formel VI des Öles $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$ vereinbaren lassen oder auch mit den Formeln IX und X, ob sie also mit anderen Worten als Konstitutionsbeweis gelten können.

Unter Zugrundelegung der Formel IX und der früher gemachten wahrscheinlichen Zusatzannahme, daß die Oxydation an den Schwefelatomen einsetzt und nicht zur Aufspaltung führt, kommen für die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2$ die Formeln XVII, XVIII, XIX und für das Oxydationsprodukt $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}_2$ die Formel XX in Frage.

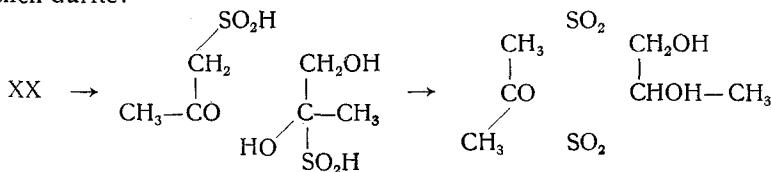


Mit XVII und XVIII läßt sich die gefundene Hydrolyse nicht erklären. Die Verbindung XIX würde dagegen in folgender Weise gespalten werden:



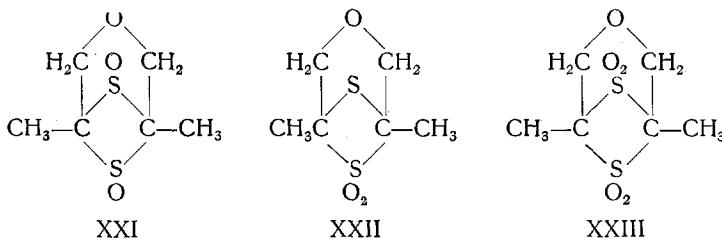
und ein Mol Aceton, ein Mol SO_2 und die Verbindung VIII ergeben, deren Gleichgewicht mit Acetonylmercaptan wir ja früher als möglich erklärt haben. Man müßte aber annehmen, daß die Umlagerung von VIII in Acetonylmercaptan sehr rasch verläuft, weil ja nur das Oxim des Acetonylmercaptans gefunden wurde und nicht das des Oxyacetöns.

Noch viel schwieriger läßt sich die Hydrolyse der Verbindung XXI deuten, etwa mit folgender Reaktionsfolge, bei der nur ein Mol Aceton entstehen dürfte:



Die Bildung von zwei Mol Aceton, die wir deshalb mit besonderer Sorgfalt nachwiesen, läßt sich mit der Formel XX nicht vereinen. Damit ist aber auch die Formel IX für das Öl $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$ auszuschließen.

Die ja auch nach der Bildungsweise unwahrscheinliche Formel X müßte als Oxydationsprodukt $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2$ eine Verbindung der Formeln XXI oder XXII geben und als Oxydationsprodukt $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}_2$ die Verbindung XXIII.

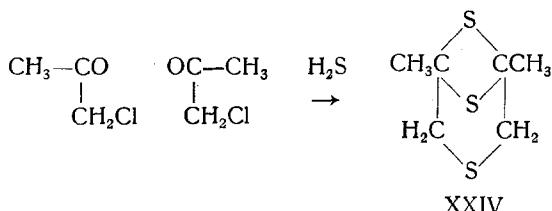


Mit keiner dieser Formeln läßt sich der gefundene Verlauf der hydrolytischen Spaltung erklären und die Formel X ist daher ebenfalls unmöglich.

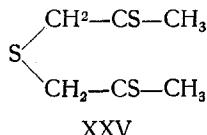
Wir haben demnach bewiesen, daß das aus Acetonylmercaptan entstandene Öl $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$ ein 2,5-Dimethyl-2,5-endoxo-1,4-dithian (VI) ist, die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2$ demnach das 2,5-Dimethyl-2,5-endoxo-1,4-dithian-1-dioxo (XIII) und die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}_2$ das 2,5-Dimethyl-2,5-endoxo-1,4-dithian-1,4-bis dioxo (XIV).

Durch die vorliegende Arbeit ist aber auch die Konstitution der Verbindung XI von Nasarow gestützt worden. Diese Verbindung XI ist nach dieser Nomenklatur, die den heterozyklischen Sechsring besonders betont, als 2,3-3,5-6,6-Hexamethyl-2,5-endoxo-1,4-dioxan zu bezeichnen.

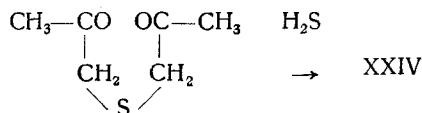
In der I. Mitteilung wurde erwähnt, daß als Nebenprodukt der Spaltung des *Bunte*-Salzes mit konz. Salzsäure in geringer Menge eine Verbindung $C_6H_{10}S_3$ gefunden wurde, die mit der von *Böhme*, *Pfeiffer* und *Schneider*¹⁰ aus Chloraceton, alkohol. Salzsäure und Schwefelwasserstoff erhaltenen Verbindung identisch war. *Böhme* und Mitarbeiter fassen diese Verbindung als 2,6-Dimethyl-2,6-endosulfidodithian-1,4 (XXIV) auf und glauben in der



genannten Arbeit erstmals den Vierring mit zwei C-Atomen und zwei S-Atomen für die dimere Form der Thioketone bewiesen zu haben. Durch die Untersuchung der genannten Autoren wird auf Grund der Absorptionspektren und anderer Überlegungen, auf die hier nicht eingegangen werden kann, zwar die Formel XXV ausgeschlossen, aber keineswegs die Formel XXIV

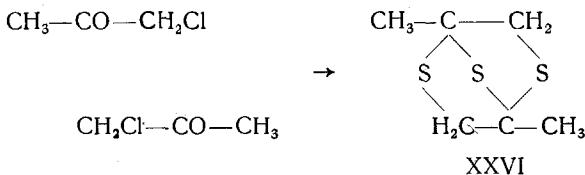


bewiesen. Da wir durch unsere Untersuchungen die Formel X für die Verbindung $C_6H_{10}OS_2$ als unmöglich erkannt haben, scheint uns eine analoge Formulierung auch für die Verbindung von *Böhme* nicht wahrscheinlich. Wir möchten es den Autoren überlassen, die Konstitution ihrer Verbindung $C_6H_{10}S_3$ näher zu untersuchen und wollen ihren Ergebnissen nicht vorgreifen. Bei stimmender Konstitution XXIV müßte aber die Verbindung $C_6H_{10}S_3$ auch sehr leicht durch die Behandlung von Diacetonylsulfid mit alkoholischem Salzsäure und Schwefelwasserstoff im Sinne der Reaktion



entstehen, leichter als aus Chloraceton, da ja die eine Thioätherbindung bereits vorgebildet ist. Aus Diacetonylsulfid entsteht aber in der angegebenen Weise keine Spur der *Böhmeschen* Verbindung $C_6H_{10}S_3$. Wir sind daher der Ansicht, daß auch in diesem Falle die Bildung auf folgende Weise erfolgt:

¹⁰ Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 900 (1942).



und der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_3$ die Konstitution XXVI eines 2,5-Dimethyl-2,5-endosulfido-1,4-dithians zukommt. Damit würde sich auch diese Reaktion zwangslös in die Bildung der 2,5-disubstituierten Dithiane mit einer 2,5-Äther- bzw. Thioätherbrücke einfügen; ebenso aber auch in die Bildungsweise der in 2,5-Stellung mit negativierenden Resten substituierten Dithiene.

Experimenteller Teil.

Bildung der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$.

1,0 g *Acetonylmercaptan* wurde in ein kleines Kölbchen gebracht, an das zwei mit je 50 ccm n/10-Jodlösung gefüllte Spiralwaschflaschen angeschaltet waren. Durch das Kölbchen wurde ein ganz schwacher Strom von getrocknetem Stickstoff geleitet, der eventuell gebildeten Schwefelwasserstoff in die Waschflaschen mit Jodlösung überführen sollte. Nach 48 Stunden war das kristallisierte Acetonylmercaptan in eine flüssige Verbindung übergegangen. Jetzt wurde die Jodlösung mit 96 ccm n/10-Thiosulfatlösung zurücktitriert; also war keine merkbare Entwicklung von Schwefelwasserstoff eingetreten.

Reaktionen der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$.

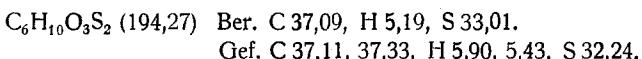
a) *Einwirkung von Essigsäureanhydrid*: 5,0 g der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$ wurden mit 10 ccm Pyridin und 10 g Essigsäureanhydrid 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen, anschließend mit 100 ccm Eiswasser behandelt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit verdünnter Sodalösung und verdünnter Salzsäure gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Beim Fraktionieren des ölichen Rückstandes wurden 4,8 g eines Öles vom Sdp. $_{0,8}$ 52° erhalten, das durch den Schmp. von 7° und Mischschmp. von 7 – 8° als unverändertes Ausgangsprodukt erkannt wurde. Mit Essigsäureanhydrid war also keine Reaktion eingetreten.

b) *Einwirkung von Hydroxylamin*: 5,0 g der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SO}_2$ blieben mit 10 ccm Pyridin und 2,5 g Hydroxylaminhydrochlorid 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Die Lösung wurde mit Wasser und Äther behandelt und die Ätherlösung wiederholt mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen und Fraktionieren wurden 4,65 g der unveränderten Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$ zurückgewonnen. Sdp. $_{2,5}$ 62,5°, Schmp. 7° ebenso der Mischschmp. mit dem Ausgangsmaterial.

2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1-dioxyd.

Oxydation in wäßriger Lösung: 8,1 g der Verbindung $C_6H_{10}OS_2$ wurden in 100 ccm Wasser suspendiert und unter mechanischem Rühren und Außenkühlung mit Eis-Kochsalz langsam mit 270 ccm einer 4%igen Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die Entfärbung erfolgte sehr rasch unter Abscheidung von Braunstein, der abgesaugt wurde. Lösung und Braunstein wurden gleich anschließend mehrmals mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wurde durch Behandlung mit wenig Petroläther von unverändertem Öl befreit und kristallisierte dann. Schmp. (aus Benzol) 103 – 104°. Ausbeute: 1,95 g (20,1 % d. Th.).

Oxydation in Acetonlösung: 20,0 g der Verbindung $C_6H_{10}OS_2$ wurden in 300 ccm trockenem Aceton gelöst und unter Eiskühlung und Röhren anteilsweise mit 52,0 g feingepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Nach der Entfärbung des Permanganates wurde der Braunstein abgesaugt und gründlich mit Aceton gewaschen. Der nach dem Abdampfen der Acetonlösung verbleibende Rückstand wurde mit wenig Petroläther von unverändertem Öl $C_6H_{10}OS_2$ befreit und die Kristalle im Vakuum der Quecksilberpumpe bei der Luftbadtemperatur von 50 – 60° sublimiert. Die Ausbeute betrug 12,6 g (52,6 % d. Th.). Die Verbindung wurde aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 104 – 105°. Statt der Sublimation kann man das Monosulfon auch durch Verreiben mit n-Natronlauge von gleichzeitig gebildetem Disulfon — siehe unten — befreien, da das Disulfon durch die Natronlauge zersetzt wird, während das Monosulfon unverändert bleibt.



Einwirkung von Jodmethyl: 0,10 g 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1-dioxyd wurde mit 0,40 g Jodmethyl 18 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Jodmethyls schmolzen die zurückbleibenden Kristalle bei 97°. Die Verbindung war bei 2 Torr und einer Luftbadtemperatur von 50 – 70° restlos sublimierbar. Das Sublimat schmolz bei 101 – 102° und war nach dem Mischschmp. unverändertes Ausgangsmaterial. Reaktion mit Jodmethyl war bei diesen Bedingungen nicht eingetreten.

Hydrolytische Spaltung des 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1-dioxyds: 5,00 g 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1-dioxyd wurden mit 50 ccm Wasser unter Anwendung eines kurzen Rückflußkühlers gekocht und die bei der Reaktion entstandene schwefelige Säure durch das Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes in eine Vorlage mit eiskühltem Wasser getrieben. Durch die Zugabe von n/10-Jodlösung wurde die Bildung der schwefeligen Säure verfolgt, die nach einer Stunde beendet war. Es wurden 487 ccm Jodlösung verbraucht, während für 1 Mol SO_2 aus einem Mol $C_6H_{10}O_3S_2$ 515 ccm berechnet waren.

Trotz der Rückflußkühlung, die den Zweck hatte, das Ausgangsprodukt und die bei der Reaktion entstandenen, mit Wasserdampf flüchtigen organi-

schen Schwefelverbindungen möglichst zurückzuhalten, war auch Aceton mit dem Stickstoffstrom übergetrieben worden und wurde in der Vorlage durch Zusatz einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2n-Salzsäure nachgewiesen. Die gelbe, flockige Fällung schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 126° und gab in Mischung mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetons keine Schmelzpunktsdepression.

Um das Aceton möglichst quantitativ zu erfassen, wurden die organischen Schwefelverbindungen mit Quecksilberoxyd in mit Wasserdampf nicht flüchtige Verbindungen überführt. 0,50 g 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1-dioxyd und 1,0 g Quecksilberoxyd wurden mit 100 ccm Wasser versetzt und langsam destilliert. Die Destillation wurde solange fortgesetzt, bis mit einer Lösung von 1,0 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10 ccm konz. Schwefelsäure, die mit 100 ccm Wasser verdünnt worden war, keine gelbe Fällung mehr entstand. Dies war nach 10 Min. der Fall. In den folgenden 20 Min. entstand so nur mehr eine rote Trübung. Der Niederschlag betrug 0,708 g, von denen 0,601 g in heißem Benzol leicht löslich waren. Der orangefarbene Rückstand, 0,107 g, war bei 270° noch nicht geschmolzen und wurde nicht näher untersucht. Dagegen schmolz die aus Benzol umkristallisierte Verbindung bei 123° und war das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetons. 0,43 g Ausbeute (70 % d. Th.).

Eine zweite Kristallisation wurde nicht mehr untersucht. Da aber sicher die 0,601 g im wesentlichen das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetons waren, ergibt sich eine Ausbeute von 98 % d. Th. für die Entstehung von 1 Mol Aceton aus 1 Mol der Verbindung $C_6H_{10}O_3S_2$.

Als Destillationsrückstand blieben ein schwarzer Niederschlag, wohl Quecksilbersulfid, und farblose, quecksilberhaltige Kristalle.

Die bei der Reaktion ohne Quecksilberoxyd erhaltenen schwefelhaltigen, organischen Verbindungen stellten ein in Wasser unlösliches Öl dar, das deutlich nach 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian roch. Es gelang auch nach dem Aufnehmen in Äther, Waschen mit Kalilauge und Destillieren, eine kleine Menge einer Fraktion vom richtigen Siedepunkt zu erhalten, die aber nicht bis zum Schmelzpunkt von 7° gereinigt werden konnte, da sie schwer abtrennbare Verunreinigungen enthielt. Wir suchten daher das nach dem Reaktionsschema erwartete Acetonylmercaptan durch die Bildung des stabilen Oxims festzulegen und zu isolieren.

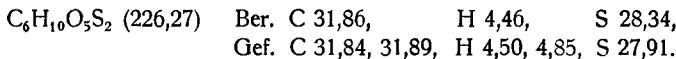
0,2 g 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1-dioxyd wurden mit 0,28 g Hydroxylaminhydrochlorid und 0,33 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Die erhaltene Lösung wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert (Lackmus) und ausgeäthert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand in einem Kugelrohr im Hochvakuum fraktioniert. Bei der Luftbadtemperatur von 85° sublimierte ein Teil der Kristalle. Der andere, schwerer flüchtige Anteil wurde aus Äther umkristallisiert und schmolz bei 123°. Der Mischschmp. mit dem Oxim des Acetonylmercaptans lag bei 123 – 124,5°.

2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1,4-bisdioxyd.

a) 8,1 g der Verbindung $C_6H_{10}OS_2$ wurden durch mechanisches Rühren in einer Lösung von 50 ccm konz. Schwefelsäure in 300 ccm Wasser verteilt und während einer Stunde anteilsweise mit 24,0 g feingepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Die Reaktionstemperatur wurde durch Kühlung unter 25° gehalten. Das Permanganat wurde anfangs zu Mn-II-sulfat reduziert, später zu Braunstein. Nun wurde die Mischung ohne Entfernung des Braunsteins viermal mit Essigester ausgeschüttelt. Die vereinten Auszüge wurden mit etwas Natriumbicarbonat und Natriumsulfat behandelt und im Vakuum eingedampft. Der kristallisierte Rückstand wurde aus Essigester, besser aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. $225 - 226^\circ$. Ausbeute 2,96 g (26,3 % d. Th.).

b) 16,2 g der Verbindung $C_6H_{10}OS_2$ wurden in 162 g Eisessig gelöst und unter mechanischem Rühren im Laufe von 5 Stunden mit 46,3 g feingepulvertem Kaliumpermanganat versetzt (bei $20 - 25^\circ$). Nun wurde der Eisessig im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser behandelt und schwefelige Säure eingeleitet, bis der Braunstein gelöst war. Die farblosen Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Da sie aber anorganische Bestandteile enthielten, wurden sie im Soxhlet-Apparat mit Essigester extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieben 16,62 g Kristalle vom Schmp. 224° zurück (73,6 % d. Th.).

c) 0,39 g 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1-dioxyd wurden in 10 ccm Eisessig suspendiert und unter Eiskühlung und Rühren im Laufe von 90 Min. anteilsweise mit 0,46 g Kaliumpermanganat versetzt. Der Eisessig wurde hierauf im Vakuum weitgehend abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und durch Zugabe der nötigen Menge Natriumbisulfit vom Braunstein befreit. Die Kristallnadeln wurden abgesaugt und die Mutterlauge viermal ausgeäthert. Ätherrückstand und Kristalle wurden mit Essigester gelöst und filtriert. Die Lösung hinterließ beim Eindampfen 0,40 g Kristalle (88,1 % d. Th.), die aus Eisessig umkristallisiert bei $226 - 227^\circ$ schmolzen. Zur Analyse wurde die Verbindung im Hochvakuum sublimiert.



Hydrolytische Spaltung des 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1,4-bisdioxyds. Im Gegensatz zum Monosulfon wird dieses Disulfon von heißem Wasser allein nicht zersetzt. Dagegen ist die Verbindung gegen Alkalien viel empfindlicher als das Monosulfon und wird bereits durch kalte n-Natronlauge aufgespalten. Beim Ansäuern der Lösung entsteht schwefelige Säure.

Die quantitative Erfassung von zwei Mol Aceton aus 1 Mol Disulfon, auf die es aus theoretischen Gründen sehr ankam, bereitete anfangs große Schwierigkeiten. Bei der Destillation von alkalischen Lösungen wurde immer nur ein kleiner Teil des erwarteten Acetons als 2,4-Dinitrophenylhydrazone im Destillat gewonnen. Auch der Versuch, durch Zugabe von Piperona zur alkalischen Spaltung das Aceton quantitativ als Dipiperonylidenvorbin-

dung zu fassen, schlug in quantitativer Hinsicht fehl, gab aber eine neue Identifizierung des gebildeten Acetons.

0,226 g 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1,4-bisdioxyd, 0,9 g Piperonal, 8,0 ccm n-Natronlauge und 20 ccm Alkohol wurden 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Lösung färbte sich gelb und nach wenigen Minuten schieden sich gelbe Kristalle aus. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurden die gelben Kristalle und unverändertes Piperonal ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum aus einem Kugelrohr destilliert Anfangs ging Piperonal über, bei einer Luftbadtemperatur von 167 – 170° das Dipiperonylideneaceton, das aus Alkohol umkristallisiert bei 187° schmolz und mit einem aus Aceton hergestellten Vergleichspräparat keine Depression des Schmp. ergab.

Zur quantitativen Erfassung des Acetons führte folgender Versuch: 0,502 g 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1,4-bisdioxyd wurden feinst gepulvert und in 3,0 ccm n-Natronlauge gelöst. Zum Zurücktitrieren der Lösung bis zur neutralen Reaktion gegen Phenolphthalein wurden 0,80 ccm n-Salzsäure verbraucht. Folglich braucht man zur Lösung des Disulfons genau ein Mol Natronlauge. Es wurden hierauf noch 2,20 ccm n-Salzsäure zugegeben und die Lösung mit 100 ccm Wasser verdünnt und destilliert. Zum Destillat wurde anteilsweise eine Lösung von 1,2 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 12 ccm konz. Schwefelsäure, die mit 120 ccm Wasser verdünnt worden war, zugesetzt. In den ersten Minuten entstand ein gelber, flockiger Niederschlag und das Destillat roch stark nach schwefeliger Säure. Die Destillation wurde 30 Minuten fortgesetzt, während welcher Zeit nur mehr eine geringe, orangefarbige Trübung mit Dinitrophenylhydrazinlösung entstand. Gegen Schluß roch das Destillat schwach nach Schwefelwasserstoff. Der gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 0,81 g oder 1,53 Mol Dinitrophenylhydrazon. Beim Umkristallisieren dieser Fällung aus heißem Benzol blieb eine orangerote Verbindung unlöslich, während aus dem Filtrat 0,68 g reines Dinitrophenylhydrazon des Acetons vom Schmp. 125° (1,3 Mol Aceton) gewonnen wurden. In einem Parallelversuch wurde das rohe Dinitrophenylhydrazon bei 0,07 Torr und einer Luftbadtemperatur von 140 – 150° destilliert und 1,18 Mol Dinitrophenylhydrazon des Acetons vom Schmp. 123 – 125° erhalten. Das in Benzol unlösliche bzw. als Destillationsrückstand verbliebene orangerote Dinitrophenylhydrazon wurde aus Butylalkohol umkristallisiert und schmolz unter Zersetzung bei 191 – 197°. Diese Verbindung, 30 mg aus 2 Versuchen, wurde nicht näher untersucht.

Reaktion von Diacetonylsulfid mit Schwefelwasserstoff in alkohol. Salzsäure.

18,1 g Diacetonylsulfid wurden in 150 ccm absol. Alkohol gelöst und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Hierauf wurde 5 Stunden ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom durchgeleitet, wobei sich Kristalle abschieden. Der Alkohol wurde im Vakuum

destilliert und das von Kristallen durchsetzte Öl so aufgearbeitet, daß die von *Böhme* und Mitarbeitern beschriebene Verbindung $C_6H_{10}S_3$ hätte gefunden werden müssen, wäre sie auch nur in kleinerer Menge entstanden.

Die nach den Angaben von *Böhme* aus Chloraceton erhaltene Verbindung ist leicht löslich in Äther, siedet bei 9 Torr und $106 - 109^{\circ}$ und wird beim Chromatographieren ihrer Lösung in Petroläther auf Aluminiumoxyd nach *Brockmann* nicht adsorbiert.

Folglich wurde das Reaktionsprodukt unseres Versuches mit Äther ausgekocht, in dem die Kristalle unlöslich waren und der geringe, ölige Rückstand nach dem Abdampfen der Ätherlösung bei 9 Torr destilliert. Das bei 140° übergegangene Öl wurde durch eine Säule von Aluminiumoxyd filtriert. Doch wurde nach dem Eindampfen des Filtrates die kristall. Verbindung $C_6H_{10}S_3$ nicht erhalten.