

Über die Struktur des 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians.

VI. Mitteilung über α -Oxomercaptane.

Von

R. Haberl, F. Grass und O. Hromatka,

I. Chemisches Laboratorium der Universität Wien,

und

K. Brauner und A. Preisinger,

Mineralogisches Institut der Universität Wien.

Mit 13 Abbildungen.

(Eingelangt am 6. April 1955.)

Für beide in der Literatur unter der Bezeichnung Acetonylmercaptan beschriebenen Verbindungen wurde durch UR-Spektroskopie die Struktur eines 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians bewiesen. Die beiden Formen wurden zu den konstanten Schmp. 117 bis 118° für die von *Hromatka* und *Engel*¹ beschriebene Verbindung und 136 bis 138° für die von *Groth*² beschriebene Verbindung gereinigt. Aus Röntgenuntersuchungen geht hervor, daß in beiden Verbindungen der 1,4-Dithianring in Sesselform mit trans-ständigen OH-Gruppen vorliegt. Die Isomerie beruht auf Verschiedenheiten der Konstellation. In der bei 117 bis 118° schmelzenden, monoklinen Verbindung sind beide OH-Gruppen axial, in der bei 136 bis 138° schmelzenden, triklinen Verbindung äquatorial angeordnet. Der Zusammenhalt der Moleküle im Kristallgitter erfolgt zwischen O und S verschiedener Moleküle durch Wasserstoffbrücken. Es wird damit das erste Beispiel für Wasserstoffbrücken zwischen S und O in organischen Verbindungen aufgezeigt.

Im Jahre 1926 stellte *B. Groth*² im Rahmen seiner Dissertation ein Acetonylmercaptan mit dem Schmp. 80 bis 82° durch Zersetzung von

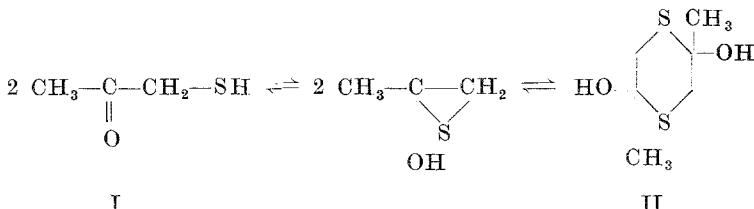
¹ O. Hromatka und E. Engel, Mh. Chem. **78**, 29 (1947).

² B. Groth, Inauguraldissertation, Kgl. Techn. Hochschule, Stockholm (1926).

Thiocarb-acetylmercaptoglycolsäure in schwach saurer wäßr. Lösung dar. Diese Arbeit wurde jedoch nicht veröffentlicht und auch die Dissertation als solche in keiner der uns zugänglichen Fachzeitschriften referiert³.

O. Hromatka und E. Engel¹ stellten 1946 unabhängig davon ein Acetylmercaptan mit dem Schmp. 109 bis 111° durch Umsetzung von Chloraceton mit Natriumhydrogensulfid in wäßr. Lösung dar.

Die Unterschiede der beiden angegebenen Schmp. bemerkte L. Schotte⁴, dem beide oben genannten Arbeiten zugänglich waren. Er konnte die Synthese nach beiden Verfahren bestätigen und gab als Schmp. der Acetylmercaptane 81 bis 83° bzw. 107 bis 108° an. Durch kryoskopische Molgewichtsbestimmung konnte er einen doppelten Wert für beide Acetylmercaptane beweisen und schloß daraus auf die Existenz einer dimeren Form, nämlich eines 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians (II), das schon Groth² im Gleichgewicht mit zweierlei Monomeren vermutete:



In diesem Zusammenhang unterließ Schotte der Fehler, Hromatka und Engel nicht richtig zu zitieren, wenn er anführt: „Hromatka and Engel on the other hand assume the substance to be monomeric from solubility data . . .“, da die genannten Autoren wörtlich schrieben: „. . . doch sprechen die Löslichkeitseigenschaften gegen eine monomere Form der Verbindung.“

Uns schien die Molgewichtsbestimmung allein kein Beweis für das Vorliegen der Ringstruktur II zu sein, da bei I mit den beiden funktionellen Gruppen CO und SH ohne weiteres eine Dimerisierung auf Grund zwischenmolekularer Kräfte denkbar wäre.

Die Unterschiede in den Schmp. der beiden Acetylmercaptane führte Schotte, nach Diskussion der Möglichkeit einer cis-trans-Isomerie, auf „verschiedene kristalline Formen“ (Polymorphie) zurück, auf die er aus Pulveraufnahmen und einem Effekt, der beim Zerreissen der bei 81 bis 83° schmelzenden Verbindung auftritt, schloß. Wir werden auf die Erscheinung beim Zerreissen noch ausführlicher zu sprechen kommen.

³ Wir danken Herrn L. Schotte, der uns ein Exemplar leihweise zur Verfügung stellte, herzlichst.

⁴ L. Schotte, Ark. Kemi 3, Nr. 43, 397 (1951).

Da uns die Struktur des Acetonylmercaptans auch noch aus anderen Überlegungen heraus interessierte, nahmen wir die Arbeit auf diesem Gebiete wieder auf. Das erste Ziel war, beide Verbindungen in größtmöglicher Reinheit zu erhalten. Durch oftmaliges Umkristallisieren aus absol. Benzol konnten wir das nach *Hromatka* und *Engel* dargestellte Acetonylmercaptan bis zu einem Schmp. von 117 bis 118°, das nach *Groth* synthetisierte bis zu einem Schmp. von 136 bis 138° (mit etwas früher beginnender Sublimation) reinigen. Die von *Groth* und auch von *Schotte* angegebenen niederen Schmp. von 80 bis 82° bzw. 81 bis 83° führen wir in erster Linie nicht auf Verunreinigungen zurück, sondern auf die Art der Ausführung der Schmp.-Bestimmung. Macht man diese nämlich in einem zugeschmolzenen Schmelzröhrrchen, so kann man, je nach Substanzmenge und Geschwindigkeit des Anheizens, Schmelzpunkte zwischen zirka 60 und 90° erhalten. Wir erklären diese Erscheinung damit, daß mit steigender Temp. eine Spaltung der dimeren Form eintritt und die dabei entstehende monomere Form eine Schmp.-Depression bewirkt. Wir führten unsere Schmp.-Bestimmungen unter dem Mikroskop mit Kristallen durch, die ohne vorher gepulvert oder zerdrückt zu werden, zwischen Objektträger und Deckgläschchen lagen.

Abb. 1 zeigt Verbindung Schmp. 117 bis 118°, Abb. 2 Verbindung Schmp. 136 bis 138°.

Die Pulveraufnahmen unserer hochgereinigten Produkte (Tabelle 1 und 2) zeigen im Gegensatz zu den von *Schotte* veröffentlichten Angaben charakteristische Unterschiede.

Tabelle 1.

d	I	d	I
5,93	sst	2,05	m
5,60	sst	1,96	mst
4,68	sst	1,89	m
4,30	m	1,80	s
4,09	m	1,71	m
3,83	ss	1,65	m
3,67	s	1,32	m
3,42	m	1,21	s
3,27	m		
2,97	sst		
2,89	mst		
2,64	ss		
2,43	mst		
2,29	mst		
2,16	s		

Tabelle 2.

d	I	d	I
6,15	m	1,90	m
5,71	sst	1,81	s
4,43	m	1,66	s
4,20	st	1,62	s
3,81	ss	1,55	ss
3,57	mst	1,49	m
3,07	st	1,45	s
2,88	mst	1,41	s
2,72	st	1,39	ss
2,61	s	1,34	m
2,51	s	1,30	ss
2,40	s	1,26	ss
2,23	m	1,24	m
2,19	ss	1,15	m
2,04	m		

Vom Auftreten charakteristischer Banden funktioneller Gruppen in den UR-Spektren erwarteten wir eine eindeutige Zuordnung der Ver-



Abb. 1. 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian, Schmp. 117 bis 118°, ca. 30fach vergrößert.

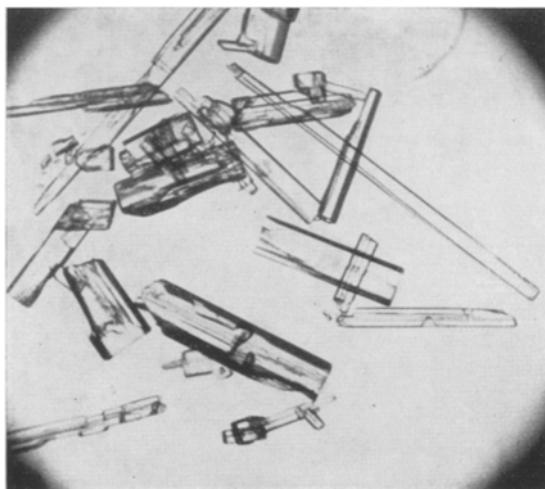


Abb. 2. 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian, Schmp. 136 bis 138°, ca. 30fach vergrößert.

bindungen zu einer der in den obigen Gleichgewichten aufscheinenden Strukturen. Es wurden folgende UR-Spektren aufgenommen:

Verbindung Schmp. 117 bis 118° und 136 bis 138° in:

- a) Paraffinöl,
- b) Kaliumbromid,
- c) Tetrachlorkohlenstoff.

Die Auswertung der Spektren ergab folgendes:

a) In Paraffinöl.

1. Verbindung Schmp. 117 bis 118° (Abb. 3): Das Spektrum zeigt eine starke Bande bei $3,03\text{ }\mu$, die wir OH-Gruppen zuordnen. Die gegenüber normalen OH-Gruppen merkbare Verschiebung nach längeren Wellen

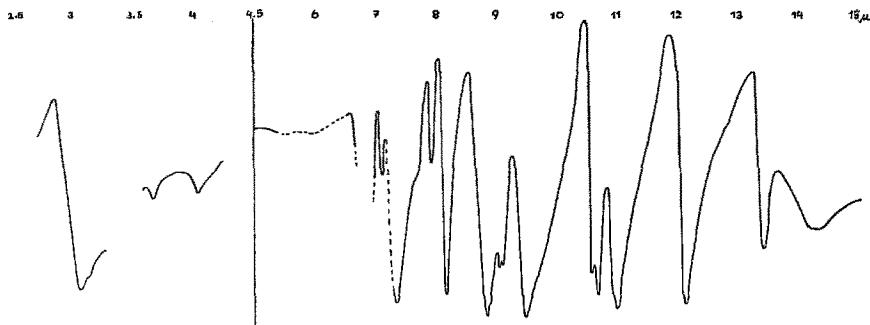


Abb. 3. 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian, Schmp. 117 bis 118°. Suspension in Paraffinöl (nur schwach angerieben).

schreiben wir Assoziationserscheinungen zu, die wir später noch eingehender diskutieren werden. Da das Spektrum im Doppelbindungsgebiet keine Banden aufweist und daher das Vorhandensein von C=C-Bindungen und CO-Gruppen ausschließt, kann für diese Verbindung in Übereinstimmung mit der Molgewichtsbestimmung die Struktur eines 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians (II) als bewiesen gelten.

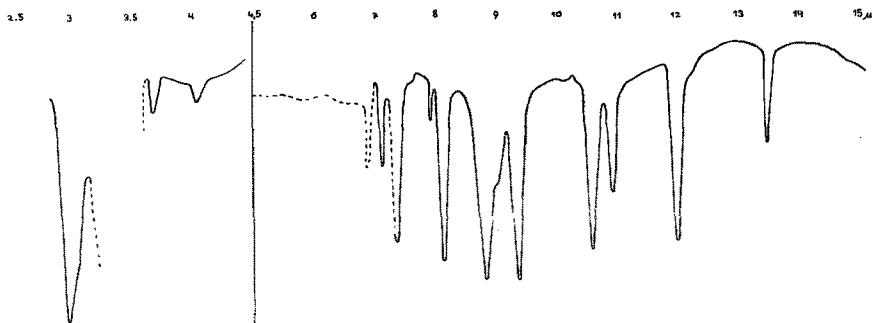


Abb. 4. 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian, Schmp. 136 bis 138°. Suspension in Paraffinöl.

2. Verbindung Schmp. 136 bis 138° (Abb. 4): Auch hier tritt eine stark verschobene OH-Bande bei $2,98\text{ }\mu$ auf; im Doppelbindungsgebiet ist ebenfalls keine auffallende Absorption vorhanden. Es erscheint also auch hier die cyclische Form als bewiesen.

Ein Vergleich beider Spektren ergibt nur geringfügige Unterschiede, die aus den Abb. 3 und 4 und aus Tabelle 3 zu ersehen sind.

Tabelle 3.

Verbindung Schmp. 117 bis 118°		Verbindung Schmp. 136 bis 138°			
Suspension in Paraffinöl		Suspension in Paraffinöl		in Kaliumbromid	
λ in μ	I	λ in μ	I	λ in μ	I
3,03	st	2,98	st	3,00	st
—		—		3,39	m
—		—		3,45	m
—		—		3,51	w
—		—		3,57	sw
3,67	w	3,68	w	3,68	w
—		—		3,81	sw
4,03	w	4,03	w	4,03	w
—		—		5,86	w
—		—		6,13	sw
—		—		6,83	sw
—		—		6,92	m
7,11	m	7,11	m	7,11	m
—		—		7,29	m
7,33	st	7,35	st	7,35	st
7,62	Sch	—		—	
7,91	w	7,92	w	7,92	w
8,17	st	8,11	st	8,11	st
8,82	st	8,81	st	8,81	st
8,90	Sch	8,99	Sch	8,99	Sch
9,04	m	—		—	
9,08	m	—		—	
9,46	st	9,35	st	9,35	st
10,57	m	10,59	st	10,59	st
10,68	st	—		—	
11,00	st	10,91	m	10,91	m
—		—		11,37	sw
12,14	st	11,99	st	11,99	st
13,44	m	13,48	m	13,48	m
zirka 14,30	m	—		—	

st = stark, m = mittel, w = weich, sw = sehr weich, Sch = Schulter.

Da somit die Konstitution eines 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians bewiesen ist, schlagen wir vor, nunmehr die Bezeichnung „Acetonyl-mercaptan“ für die kristallisierten Formen nicht mehr zu verwenden.

Hier sei darauf hingewiesen, daß bei längerem, intensivem Verreiben der Verbindung Schmp. 117 bis 118° unter Paraffinöl eine Umwandlung

in die höher schmelzende Verbindung eintritt, was an Hand der Spektren (Abb. 5) verfolgt werden konnte. Den umgekehrten Vorgang konnten wir in keinem unserer Experimente beobachten, denn bei einer analogen

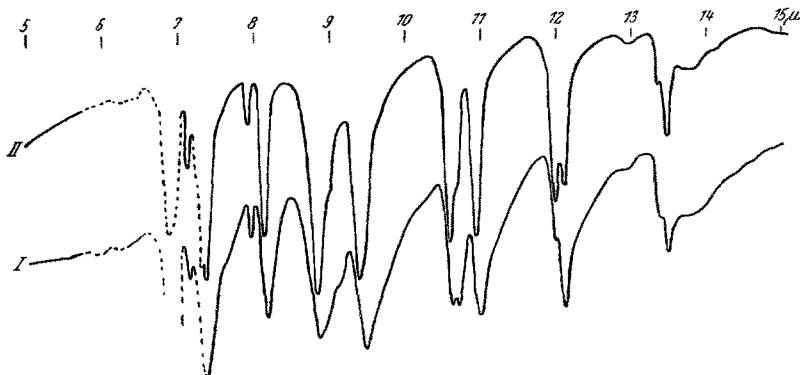


Abb. 5. 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian, Schmp. 117 bis 118°. Suspension in Paraffinöl.
I nach 5 Min., II nach 20 Min. angerieben.

Behandlung der Verbindung Schmp. 136 bis 138° zeigten sich in den Spektren dieselben Lagen der Absorptionsmaxima bei nur geringen Intensitätsunterschieden.

b) In Kaliumbromid (Abb. 6).

Hier sind die Spektren beider Substanzen praktisch ident. Sie unterscheiden sich vom Spektrum der hochschmelzenden Verbindung in Paraffinöl nur unwesentlich durch das Auftreten einer schwachen CO-

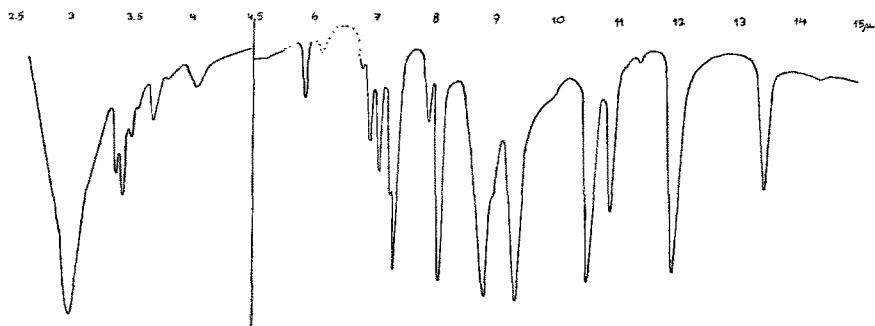


Abb. 6. 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian, Schmp. 136 bis 138°, in Kaliumbromid.

Banden. Durch die notwendige, intensive Zerkleinerung der Substanz vor der Aufnahme und das Auftreten hoher Drucke (20 t/cm^2 während 20 Min.) während des Pressens des Scheibchens ist offensichtlich eine

Umlagerung der niederschmelzenden in die hochschmelzende Form eingetreten. Das Vorhandensein einer schwachen CO-Bande bei $5,86\text{ }\mu$ in diesen Spektren läßt die Vermutung zu, daß die Umlagerung über die offene Form eines monomeren Acetonylmerecaptans vor sich geht. Dieses Monomere ist allerdings nur in so geringen Konzentrationen vorhanden, daß ausschließlich die besonders intensive CO-Bande zu beobachten ist.

c) In Tetrachlorkohlenstoff (Abb. 7).

In diesem apolaren Lösungsmittel sind beide Verbindungen nur spurenweise löslich. Die UR-Spektren wurden deshalb bei 25 mm Schichtdicke aufgenommen. In dieser hohen Verdünnung zeigen beide Verbindungen die OH-Banden bei $2,90\text{ }\mu$, wie sie für nicht assoziierte OH-Gruppen erwartet werden können,

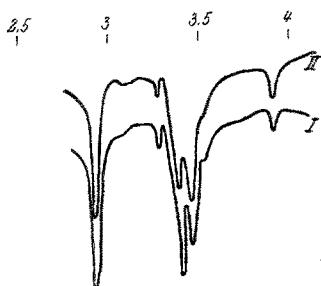
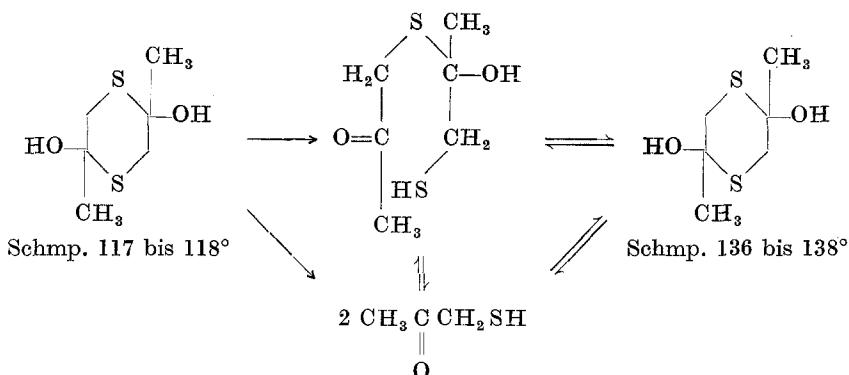


Abb. 7. 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian, Schmp. 117 bis 118° (I) und Schmp. 136 bis 138° (II). Ges. Lösung in CCl_4 .

Die UR-Spektren beider Verbindungen sprechen also für die Struktur eines 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians (II). Doch ließ die Verschiebung der OH-Banden allein noch keinen Schluß zu, ob intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen zwei OH-Gruppen oder zwischen OH und S vorliegen. Auch über die Art der Isomerie der beiden verschiedenen schmelzenden Verbindungen konnte noch keine Aussage gemacht werden.

Ähnliche Umlagerungerscheinungen, wie die oben berichteten, konnte auch *Schotte* beobachten, der bei der Wasserdampfdestillation im Vakuum aus der nach *Hromatka* dargestellten Verbindung das von *Groth* beschriebene Isomere erhielt, aber die umgekehrte Umlagerung nicht erreichen konnte. Uns schien der Unterschied bemerkenswert, daß sich beide Formen der Verbindung II ohne Änderung ihrer Schmp. aus *Benzol* umkristallisieren lassen, bei der Wasserdampfdestillation jedoch die niederschmelzende in die hochschmelzende Form umgelagert wird. Wesentlich zur Klärung der Verhältnisse trug die Tatsache bei, daß wir auch durch Umkristallisieren der Verbindung Schmp. 117 bis 118° aus absol. *Pyridin* eine Umlagerung herbeiführen konnten. UR-Spektren der Pyridinlösung zeigten eine starke CO-Frequenz bei $5,83\text{ }\mu$ sowie eine OH-Bande im $3\text{-}\mu$ -Gebiet. Daraus läßt sich auf folgendes Gleichgewicht in der Lösung schließen (Formelschema s. S. 559).

In einem polaren Lösungsmittel wird also die weniger stabile niederschmelzende Verbindung über mögliche Zwischenformen in die stabile hochschmelzende Verbindung umgelagert, die durch Auskristallisieren



aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Bei der Wasserdampfdestillation sind die Verhältnisse insofern ähnlich, als eine geöffnete Form, wahrscheinlich das monomere Acetonylmercaptan, aus dem Gleichgewicht abdestilliert wird und sich in der Vorlage wieder zur hochschmelzenden Verbindung zykliisiert. Daß 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian destillierbar ist, konnten wir in einem Versuch, über den an anderer Stelle berichtet werden wird, zeigen; hierbei wurde aus einem Reaktionsprodukt, das Verbindung II enthielt, ein farbloses Öl bei 64°/12 Torr abdestilliert, das in der Vorlage nach kurzer Zeit zur hochschmelzenden Verbindung II dimerisierte.

Da die UR-Spektren die Isomerieverhältnisse beim 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian nicht klären konnten, wurde eine kristallographische und röntgenographische Untersuchung der beiden Verbindungen mit folgendem Ergebnis durchgeführt:

- a) 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian. Schmp. 117 bis 118°.

Kristallmorphologie: Kristallsystem: monoklin. Form und Ausbildung: Blättchen, Blättchenebene (001), ausgebildete Flächen: {001} Pinakoid, ferner {100} Pinakoid und {111} Prisma. Achsenverhältnis: $a:b:c = 1,02:1:1,37$. Flächenwinkel: $\measuredangle(100) — (001) = 108^\circ 40'$, $\measuredangle(001) — (111) = 73^\circ$.

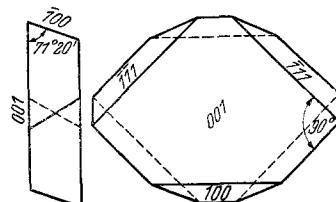


Abb. 8.

Röntgenographische Daten: Raumgruppe: $C_{2h}^5 — P\bar{2}_1/c$. Zelldimensionen: $a = 8,64 \text{ \AA}$; $b = 8,64 \text{ \AA}$; $c = 11,85 \text{ \AA}$; $\beta = 108^\circ 36'$. Formeleinheiten pro Zelle: 4. Formelgewicht: 180,28. Dichte: 1,40 (Schwebemethode); 1,42 (röntgenographisch). Prinzipielle Linien (aus

Pulveraufnahmen mit CuK_α -Strahlung, 28 KVe, 25 mA, $2r = 57,3$ mm): siehe Tabelle 1.

Optische Eigenschaften: Doppelbrechung negativ; $n > 1,54$.

b) 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian. Schmp. 136 bis 138°.

Kristallmorphologie: Kristallsystem: triklin. Form und Ausbildung: Stäbchen, Stäbchenrichtung [001], ausgebildete Flächen: {100} Pinakoid und {010} Pinakoid. Polysynthetische Zwillinge. Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 0,982 : 1 : 1,05. \text{ Flächenwinkel: } \measuredangle(100) - (010) = 98^\circ 30'.$$

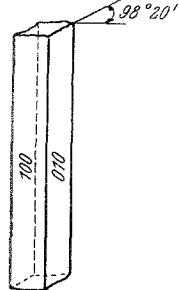


Abb. 9.

Röntgenographische Daten: Raumgruppe: $C_i^1 - P\bar{1}$. Zelldimensionen: $a = 5,81$ Å; $b = 5,91$ Å; $c = 6,22$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 91^\circ$; $\gamma = 98^\circ 35'$. Formeleinheiten pro Zelle: 1. Formelgewicht: 180,28. Dichte: 1,40 (Schwebemethode); 1,41 (röntgenographisch). Prinzipielle Linien (aus Pulveraufnahme mit CuK_α -Strahlung 28 KVe, 25 mA, $2r = 57,3$ mm): siehe Tabelle 2.

Optische Eigenschaften: Doppelbrechung positiv; $n > 1,54$.

Diskussion der Struktur.

Aus Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen um alle 3 Achsenrichtungen konnte für die Verbindung Schmp. 117 bis 118° eindeutig die Raumgruppe $C_{2h}^5 - P\bar{2}_1/c$ bestimmt werden. Für Verbindung Schmp. 136 bis 138° lässt sich aus den Auslöschungen zwischen den Raumgruppen $C_1^1 - P\bar{1}$ und $C_i^1 - P\bar{1}$ nicht unterscheiden. Die statistische Intensitätsrechnung nach A. J. C. Wilson⁵ lässt jedoch die Raumgruppe $C_i^1 - P\bar{1}$ wahrscheinlicher erscheinen.

Da in beiden Raumgruppen, $C_{2h}^5 - P\bar{2}_1/c$ und $C_i^1 - P\bar{1}$, Symmetriezentren vorliegen, ergibt sich, daß sowohl der Ring selbst als auch die beiden Methyl- und OH-Gruppen in trans-Stellung vorliegen müssen, da nur diese Formen ein Symmetriezentrum besitzen.

Die Strukturbestimmung des 1,4-Dithians selbst wurde erst vor kurzer Zeit von R. E. Marsh⁶ nach der least-squares-Methode verfeinert durchgeführt und die Atomabstände genauer vermessen. Diese Ergebnisse wurden unseren Strukturbetrachtungen zugrunde gelegt.

Für die von uns untersuchten Verbindungen lässt sich aus der Zelldimension, den Symmetrioperationen sowie den Abständen innerhalb des Moleküls folgender struktureller Aufbau ableiten:

⁵ A. J. C. Wilson, Acta Crystallogr. 2, 318 (1949).

⁶ R. E. Marsh, Acta Crystallogr. 8, 91 (1955).

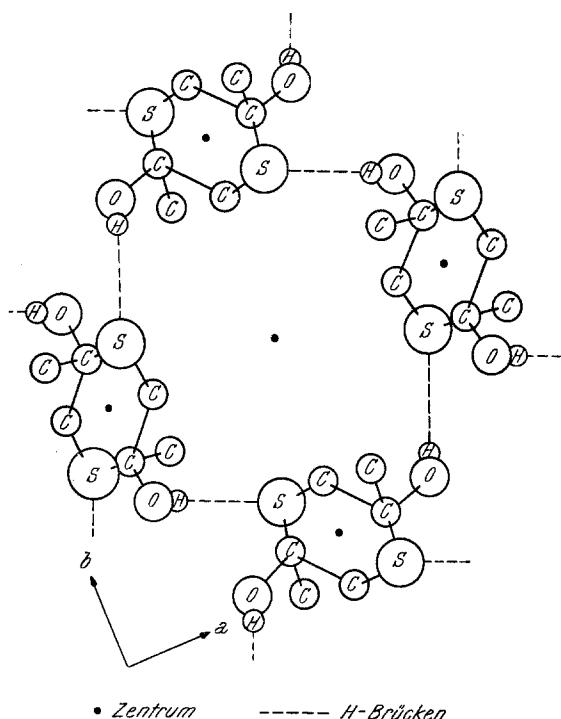


Abb. 10.

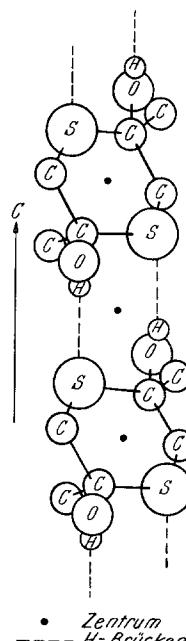


Abb. 11.

Bei der Verbindung Schmp. 117 bis 118° (Abb. 10) ist ein Molekül von 4 anderen ungefähr planar umgeben. Der Zusammenhalt erfolgt durch Schwefelatome und OH-Gruppen verschiedener benachbarter Moleküle. Da die S—O-Abstände aber geringer sind als normale van der Waals-Abstände, muß auf eine H-Brückenbindung zwischen S und O geschlossen werden. Dieser strukturelle Aufbau steht mit der Morphologie der Kristalle im Einklang (Blättchenbildung).

In Verbindung Schmp. 136 bis 138° (Abb. 11) sind die Moleküle kettenartig angeordnet und daher ein Molekül 2 anderen benachbart. Die Bindung erfolgt hier durch H-Brücken von S und O des einen Moleküls zu O und S des anderen Moleküls. Auch hier entspricht der strukturelle Aufbau der stäbchenförmigen Ausbildung der Kristalle.

Aus der Intensitätsrechnung, die an anderer Stelle veröffentlicht werden wird, geht hervor, daß bei Verbindung Schmp. 116 bis 117° beide OH-Gruppen axial angeordnet sind (Abb. 12), während sie in Verbindung 136 bis 138° äquatorial liegen (Abb. 13). Die Isolierbarkeit beider Konstellationen in unseren Verbindungen beweist, daß unter Normalbedingungen der Dithianring hier starr ist und daher eine Kon-

stellung nicht in die andere übergehen kann. Die unterschiedliche Stellung der beiden OH-Gruppen erklärt auch das verschiedene Verhalten beider Formen in bezug auf eine intramolekulare Wasserabspaltung. Verbindung Schmp. 117 bis 118° ist nur begrenzt haltbar und geht schon bei kurzem Erhitzen unter Wasserabspaltung in 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian⁷ über. Da hier beide OH-Gruppen axial liegen, erscheint die leichte Wasserabspaltung plausibel. Verbindung Schmp. 136 bis 138° dagegen verändert sich auch nach monatelangem Lagern nicht; sogar 10stündiges Erhitzen auf 150° führt nur zu einer äußerst geringen Zersetzung, was sich mit der äquatorialen Stellung beider OH-Gruppen erklären lässt. Diese Ergebnisse scheinen uns neuerliche Beispiele für

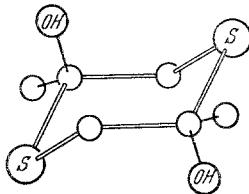


Abb. 12.

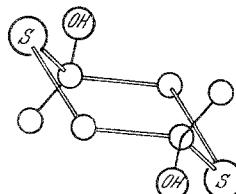


Abb. 13.

das verschiedene Verhalten axialer und äquatorialer funktioneller Gruppen bei Abspaltungsreaktionen zu sein, wie sie in der Literatur häufig beschrieben sind.

Die Existenz von H-Brücken zwischen O und S wird in der Literatur allgemein verneint. Erst in jüngster Zeit konnte in einigen anorganischen Salzen, wie Schlippesches Salz⁸, Julienit⁹ und $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ¹⁰, das Vorliegen solcher Brückenbindungen wahrscheinlich gemacht werden. An den in dieser Arbeit besprochenen Verbindungen konnte durch UR-Spektren eine Assoziation im allgemeinen, durch Röntgenuntersuchungen eine Verkürzung der Abstände zwischen O und S gezeigt werden. Hiernach handelt es sich um die ersten Beispiele für Wasserstoffbrücken zwischen O und S in organischen Verbindungen.

Experimenteller Teil.

2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian. Schmp. 117 bis 118°.

Die Verbindung wurde nach *Hromatka* und *Engel*¹ dargestellt. Bei der Aufarbeitung legten wir auf das Waschen des Rohproduktes besondere Sorgfalt. Es wurde zuerst mit viel Wasser gewaschen (um alles Alkali zu ent-

⁷ *O. Hromatka* und *E. Engel*, Mh. Chem. 78, 38 (1947).

⁸ *A. Grund* und *A. Preisinger*, Acta Crystallogr. 3, 363 (1950).

⁹ *A. Preisinger*, Mineral. petrogr. Mitt. 3, 376 (1953).

¹⁰ *A. Preisinger*, nicht veröffentlicht.

fernen, das wahrscheinlich zersetzend wirkt), dann mit viel Alkohol (um Reste Chloraceton zu entfernen) und zum Schluß mit Äther und absolutem Äther. Anschließend wurde im Vakuumexsikkator über CaCl_2 getrocknet. Das vollkommen trockene Produkt wurde dann aus absolutem Benzol mehrmals umkristallisiert. Schmp. 117 bis 118°.

2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian. Schmp. 136 bis 138°.

Die Verbindung wurde nach *Groth*² dargestellt. Das nach der Wasser dampfdestillation abgesaugte Rohprodukt wurde mit Wasser, Alkohol, Äther und absolutem Äther ausgiebig gewaschen und im Vakuumexsikkator über CaCl_2 getrocknet. Die vollkommen trockene Substanz wurde mehrmals aus absolutem Benzol umkristallisiert. Schmp. 136 bis 138°.

Umkristallisieren von 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian. Schmp. 117 bis 118° aus absolutem Pyridin.

8,9 g II, Schmp. 117 bis 118°, wurden in 15 ml absolutem Pyridin durch kurzes Erwärmen unter dauerndem Schütteln gelöst und auf Eis wieder auskristallisiert gelassen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus absolutem Benzol hatte die Verbindung einen Schmp. von 136 bis 138°. Mischschmp. mit II Schmp. 136 bis 138° ergab keine Depression.

UR-Spektren.

Die Aufnahmen wurden mit einem Einstrahlprismenspektrograph der Fa. *Perkin-Elmer* 12 C gemacht.

Die Suspensionsaufnahmen in Paraffinöl wurden in einer Konzentration von zirka 50% zwischen NaCl-Scheibchen durchgeführt.

Die Aufnahmen in Kaliumbromid wurden in einer Konzentration von zirka 1 mg Substanz auf 0,5 g KBr gemacht. Der Druck beim Pressen des Scheibchens betrug 20 t/cm² während 20 Min.