

Die Ebene der optischen Axen ist das Makropinakoid (110). Die Axe der grössten Elasticität ist für alle Farben die Vertikale, dagegen ist dieselbe nur für die rothen Strahlen die erste Mittellinie, während die Makrodiagonale die erste Mittellinie für die gelben und grünen Strahlen ist.

209. E. Fromm und E. Baumann: Ueber Thioderivate der Ketone.

(Eingegangen am 13. April.)

1. Trithioacetone, $C_9H_{18}S_3$.

Während man eine grössere Zahl von Verbindungen kennt, welche durch Substitution des Sauerstoffatoms im Aldehyd durch Schwefel zu Stande kommen, sind bis jetzt nur einige wenige Körper bekannt, welche in ähnlicher Weise von den Ketonen sich ableiten.

Der einfach geschwefelte Aldehyd C_2H_4S ist als eine bei 40^0 siedende Flüssigkeit, welche sich sehr leicht polymerisirt, erst in neuester Zeit von Marckwald¹⁾ bei der Spaltung von Rhodanthialdin durch Wasser gewonnen worden.

Seit längerer Zeit kennt man dagegen den Trithioaldehyd $(C_2H_4S)_3$, welcher in nicht weniger als 3 isomeren Formen auftritt, welche dasselbe Moleculargewicht besitzen und als α -, β - γ -Trithioaldehyde unterschieden werden. Diese Körper zeigen unter einander einige Beziehungen, welche man neuerdings bei den geometrisch Isomeren öfters beobachtet hat. Klinger²⁾, welcher den α - und den β -Trithioaldehyd entdeckt hat, fand dass die bei 101^0 schmelzende α -Verbindung bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure und von Acetylchlorid in den β -Trithioaldehyd, welcher bei 125^0 schmilzt, übergeht. α - und β -Trithioaldehyd sieden beide bei 245 — 246^0 .

Der γ -Trithioaldehyd ist von Marckwald²⁾ bei der Zersetzung des rhodanwasserstoffsäuren Thialdins durch siedendes Wasser erhalten worden; er schmilzt bei 76^0 , siedet ohne Zersetzung bei 242^0 , und wird durch Säuren nicht in die β -Verbindung umgewandelt.

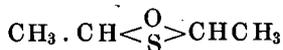
Ein Dithioaldehyd $(C_2H_4S)_2$ ist bis jetzt, wenigstens im freien Zustande, nicht bekannt. Als ein Derivat dieses Körpers ist aber die sauerstoffhaltige Verbindung anzusehen, $C_2H_4O + C_2H_4S$ ³⁾, welche

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1830.

²⁾ Diese Berichte XI, 1023.

³⁾ Klinger, diese Berichte IX, 1893.

man beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine stark saure Aldehydlösung gewinnt. Nach Marckwald's ¹⁾ Versuchen, welcher diese Verbindung zuerst rein darstellte, kommt derselben die Formel



zu.

Aus dem Aceton hat man bis jetzt nur ein Thioderivat, das Dithioacetone oder Duplothioacetone, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$, dargestellt. Wislicenus ²⁾ erhielt diesen Körper durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Aceton, und ermittelte seine Formel durch die Dampfdichtebestimmung. Dieser Körper besitzt, wie Autenrieth ³⁾ im hiesigen Laboratorium durch die Ueberführung desselben in ein Disulfon weiter gezeigt hat, folgende Constitution:



Versuche zur Darstellung von einfach geschwefelten Ketonen der aliphatischen Reihe sind wiederholt unternommen worden, ohne dass sie zu einem bestimmten Ergebnisse führten. Nachdem das Thiophosgen ein leicht zugänglicher Körper geworden ist, haben Bergreen ⁴⁾ und V. Meyer ⁵⁾ dasselbe benutzt um aus Metallalkylen geschwefelte Ketone darzustellen. Allein nach den Versuchen von Bergreen scheint die Reaction zwischen Zinkäthyl und Thiophosgen nicht glatt zu verlaufen; ein reiner Körper konnte bei dieser Einwirkung nicht erzielt werden. Glatter verläuft die Reaction zwischen Thiophosgen und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, durch welche Bergreen ⁴⁾ das Thiobenzophenon (C_6H_5)₂CS erhielt. Ein Substitutionsproduct dieses Ketons ist schon länger bekannt, das von Baither ⁶⁾ untersuchte Tetramethyldiamido-Thiobenzophenon



welches technische Verwendung gefunden hat.

Ob das von Engler ⁷⁾ schon vor längerer Zeit dargestellte Thioacetophenon die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{CH}_3$ oder die verdoppelte



besitzt, darüber scheint ein bestimmter Nachweis noch nicht vorzuliegen. Wir werden in einer folgenden Abhandlung auf diese Frage

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1831.

²⁾ Zeitschr. für Chemie 1869, 324.

³⁾ Diese Berichte XX, 373.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 337.

⁵⁾ Diese Berichte XXI, 353.

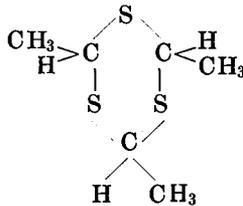
⁶⁾ Diese Berichte XX, 1731.

⁷⁾ Diese Berichte XI, 930.

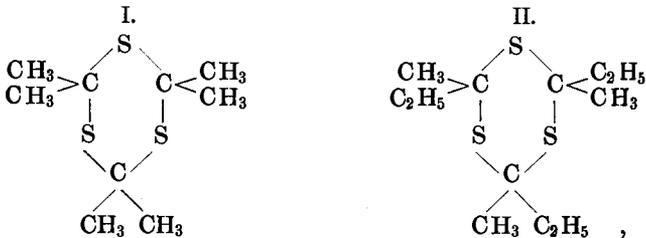
zurückkommen. Jedenfalls ist das gleichfalls von Engler entdeckte Thiobenzophenon ¹⁾ nicht identisch mit dem von Bergreen ²⁾ erhaltenen Körper, sondern ein Polymeres desselben.

Dem Trithioaldehyd analoge Verbindungen, welche von Ketonen sich ableiten, sind bis jetzt in keiner Reihe beobachtet worden.

Das Studium dieser Körper besitzt aber ein besonderes Interesse, nicht bloss im Sinne der Ergänzung des Systems, sondern weil es einen Schlüssel bieten wird für das Verständniss der eigenartigen Isomerie der drei Trithioaldehyde. Klinger und Marckwald haben für diese Körper nur eine Formel aufgestellt, welche die grösste Wahrscheinlichkeit für sich besitzt:



Gelingt es nun Körper darzustellen, welche an den mit dem Schwefel verbundenen Kohlenstoffatomen 2 gleichartige und 2 verschiedene Alkyle enthalten, z. B.:



so wird man aus den dabei zu beobachtenden Isomerien ganz bestimmte Schlüsse auf die Art der Isomerie der 3 Trithioaldehyde und analoger Verbindungen machen können.

Der Versuch, den ersten Körper auf Grund der früher von uns gemachten Erfahrungen bei der Darstellung der Mercaptole und der Mercaptale gelang über Erwarten leicht.

Darstellung des Trithioacetons.

Leitet man Schwefelwasserstoff in Aceton ein, so findet keine Einwirkung statt.

Lässt man aber den Schwefelwasserstoff in ein abgekühltes Gemenge von concentrirter Salzsäure und Aceton (ungefähr gleiche

¹⁾ Diese Berichte XI, 930.

²⁾ loc. cit.

Theile eintreten), so wird das letztere vollständig in schwefelhaltige Verbindungen übergeführt. Aus diesen lässt sich das Trithioacetone leicht in folgender Weise isoliren: Wenn der Schwefelwasserstoff (nach 10—12stündigem Durchleiten) nicht mehr aufgenommen wird, verdünnt man mit Wasser, wobei ein schweres Oel am Boden der Flüssigkeit sich abscheidet. Letzteres wird mit Wasserdampf destillirt und mit Chlorcalcium getrocknet. — Von diesem Oel erhält man ungefähr ebensoviel als man Acetone angewendet hat. Wenn man dieses Oel, welches einen unangenehmen Geruch besitzt, in der Winterkälte stehen lässt oder in eine Kältemischung bringt, so erstarrt der grössere Theil desselben zu einer strahligen Krystallmasse. Diese wird weiter gereinigt, dadurch, dass man sie in 2 Volum Alkohol löst, und diese Lösung in eine Kältemischung stellt; dabei erhält man die Substanz in langen, farblosen Nadeln, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 24° schmelzen. Die durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Substanz ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Sie siedet zwar scheinbar unverändert zwischen 225 — 230° ; allein das destillirte Oel erstarrt nicht mehr, und giebt mit Bleiacetat braun bis schwarz gefärbte Niederschläge, während die krystallisirte reine Substanz in alkoholischer Lösung durch Bleiacetat nur eine gelbe Färbung giebt. Im luftverdünnten Raum lässt sich die Substanz unzersetzt destilliren; bei 13 mm Druck liegt ihr Siedepunkt genau bei 130° . Bei weiterem Erhitzen tritt allmählich Zersetzung ein, welche bei einer Temperatur von circa 150° schon beginnt.

Bei wiederholter Destillation unter gewöhnlichem Druck fällt die Siedetemperatur, welche zuerst bei 225 — 230° liegt, schliesslich unter 200° .

Die Analyse ergab für die Formel C_3H_6S gut stimmende Werthe:

Berechnet		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C_3	36 48.65	48.63	49.04	—	—
H_6	6 8.10	8.21	8.33	—	—
S	32 43.24	—	—	43.78	43.46
	<hr/> 74 99.99				

Eine Moleculargewichtsbestimmung aus der Dampfdichte erschien bei unserem Körper von vornherein unausführbar, weil er auch im Vacuum schon wenig oberhalb seiner Siedetemperatur eine Zersetzung erfährt. Wir versuchten deshalb mit Hilfe der Raoult'schen Moleculargewichtsbestimmung, welche neuerdings in Folge der Arbeiten von V. Meyer und seinen Schülern häufiger zur Anwendung gekommen ist, zum Ziele zu gelangen.

Hr. Dr. G. Meyer hatte die Freundlichkeit mit unserer Substanz zunächst einige Bestimmungen im physikalischen Institut hier aus-

zuführen, für welche wir demselben zu bestem Danke verpflichtet sind. Hr. Dr. Meyer hat uns nachstehende Mittheilungen über seine Versuche gemacht:

Die Constante T wurde mit Naphtalin zu 42.1 ermittelt. Bei 3 Bestimmungen mit dem geschwefelten Aceton wurden folgende Werthe beobachtet:

Gewicht der gelösten Substanz	Gewicht des Eisessigs	Schmelzpunkt des Eisessigs	Beobachtete Depression	Depression durch 1 g in 100 g Substanz	Moleculargewicht
0.000	19.58	15.76 15.77	—	—	—
0.1215	19.58	15.65	0.12	0.193	217.6
0.3285	19.58	15.43 15.44	0.33	0.197	214.0
0.4761	19.59	15.30 15.30	0.46	0.189	222.5

Das Moleculargewicht von $C_9H_{18}S_3$ beträgt 222. Es ergibt sich somit eine sehr nahe Uebereinstimmung der beobachteten Werthe mit dem vom Trithioacetone geforderten. Eine ebenso gute Uebereinstimmung erhielten wir bei unseren eigenen Versuchen in der Anwendung der Raoult'schen Methode für die vorliegende Substanz. Wir haben dabei die Constante T mit einer unserem Körper verwandten Substanz, dem Sulfonal $C_7H_{16}S_2O_4$, zu 43 ermittelt.

Gewicht der gelösten Substanz P	Gewicht des Eisessigs L	Beobachtete Depression C	Depression durch 1 g Substanz in 100 g Eisessig A	Moleculargewicht $= \frac{T}{A}$
2.016	52.655	0.76°	0.198	217
1.443	52.655	0.57°	0.207	208

Aus den mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dass die Raoult'sche Methode bei Sulfiden nach Art der vorliegenden Substanz und bei Sulfonen (Sulfonal) brauchbare Werthe giebt, und dass unserem Körper mit grösster Wahrscheinlichkeit die Formel $C_9H_{18}S_3$ zukommt. Wir benennen denselben nach der Analogie mit den Trithioaldehyd als Trithioacetone¹⁾.

¹⁾ Für das Duplosulfacetone oder Duplothioacetone von Wislicenus scheint uns auch die kürzere Bezeichnung Dithioacetone, welche wir im Fol-

Einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der Formel des Trithioacetons ergab uns die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult's Methode von dem Dithioaceton, dessen Formel Wislicenus (l. c.) durch die Dampfdichte zu $C_6H_{12}S_2$ ermittelt hat.

Wir gewannen das Dithioaceton, welches nach Wislicenus bei $183 - 185^{\circ}$ siedet, nach der von diesem Autor gegebenen Vorschrift durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf reines Aceton.

Bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult wurden folgende Werthe erhalten ($T = 43$):

Gewicht der gelösten Substanz P	Gewicht des Eisessigs L	Beobachtete Depression C	Depression durch 1 g Substanz in 100 g Eisessig A	Moleculargewicht $= \frac{T}{A}$
0.4462	52.6	0.24	0.283	152

Das Moleculargewicht des Dithioacetons ist nach der Theorie = 148. Es ergibt sich somit auch hier eine nahe Uebereinstimmung des theoretischen Werthes mit der nach Raoult's Methode ermittelten Zahl. Da bei dem Dithioaceton dieser Werth derselbe ist, welcher durch die Dampfdichtebestimmung gefunden ist, so ergibt sich aus diesem Umstande eine wichtige Bestätigung der oben genannten Moleculargewichtsbestimmung des Trithioacetons.

Das Trithioaceton ist in Wasser unlöslich, es löst sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Weingeist. Aus letzterem wird es am besten umkrystallisirt. Wenn es geschmolzen ist und allmählich erstarrt, bildet es lang gestreckte durchsichtige Tafeln von beträchtlicher Grösse. Das aus Weingeist krystallisirte Präparat bildet zolllange spiessige Nadeln.

Die weingeistige Lösung wird durch Bleiacetat zunächst nicht gefällt, sondern nur gelb gefärbt; bei weiterem Zusatz einer wässrigen Lösung von Bleiacetat entsteht ein hellgelber Niederschlag, welcher erst nach längerer Zeit sich dunkel färbt. Mit Quecksilberchlorid giebt die alkoholische Lösung eine weisse Fällung; Silbernitrat ruft einen weissen Niederschlag hervor, welcher durch Bildung von Schwefelsilber fast augenblicklich schwarz wird. Beim Kochen mit Aetzkali wird allmählich Schwefel abgespalten; das gleiche findet statt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin.

genden für diesen Körper gebrauchen, nicht missverständlich zu sein. Die Aenderung dieses Namens wird nöthig, wenn man die anderen Stoffe nicht Triplithioaldehyd und Triplithioaceton benennen will.

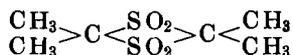
Das Trithioacetone lässt sich unter Zusatz von Benzol oder Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln mit Kaliumpermanganat zu einem Sulfon oxydiren. Man verfährt dabei ebenso, wie bei der Bereitung des Sulfonals aus dem entsprechenden Mercaptol¹⁾. Das Oxydationsproduct stellt nadelförmige in Wasser, in Alkohol und in Aether sehr schwer lösliche Krystalle dar. Nachdem die Oxydation beendigt ist, schüttelt man das gebildete Sulfon mit grossen Mengen von Aether aus, und reinigt die aus dem Aether erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol.

Die Analyse dieses Sulfons führt zu einer Formel, welche zeigt, dass das Trithioacetone 5 Atome Sauerstoff bei der Oxydation aufgenommen hat, der neue Körper kann demnach als ein Pentoxyd des Trithioacetons angesprochen werden, $C_9H_{18}S_3O_5$.

Analyse:

	Berechnet		Gefunden			
	für $C_9H_{18}S_3O_5$		I.	II.	III.	
C ₉	108	35.76	35.86	35.21	—	pCt.
H ₁₈	18	5.96	6.35	6.25	—	»
S ₃	96	31.78	—	—	31.65	»
O ₅	80	26.49	—	—	—	»
	302	99.99				

Das Pentoxyd sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Es zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt; bei 230° sintern die Krystalle ohne sich zu verflüssigen. Seine Löslichkeit in Eisessig ist so gering, dass man eine Raoult'sche Bestimmung mit demselben nicht ausführen kann. Es ist im Uebrigen eine sehr beständige Verbindung, welche wie die meisten Sulfone von Säuren, Alkalien, freien Halogenen gar nicht oder sehr langsam angegriffen werden. Das neue Sulfon zeigt die grösste Aehnlichkeit in seinen Eigenschaften mit dem in der Zusammensetzung nur wenig von ihm verschiedenen Oxydationsproduct des Dithioacetons, welches Autenrieth²⁾ kürzlich beschrieben hat. Dieser Körper ist als Tetramethyldimethyldisulfon



zu bezeichnen. Dasselbe ist äusserlich unserem Körper ganz ähnlich, nur ein geringer Unterschied ist beim Erhitzen bemerkbar.

Der Autenrieth'sche Körper färbt sich bei 170° gelblich und schmilzt bei 220—225° unter Zersetzung. Das aus dem Trithioacetone erhaltene Product färbt sich über 200° und ist bei 230° noch nicht geschmolzen. Hinsichtlich der Löslichkeit stimmen beide Körper fast

1) Vergl. Baumann, diese Berichte XIX, 2808.

2) Diese Berichte XX, 375.

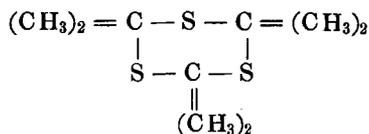
ganz überein. Da im Uebrigen scharfe Kriterien für den Nachweis der Reinheit unseres Oxydationsproductes fehlen, halten wir vorläufig Zweifel darüber, ob in demselben ein einheitlicher Körper oder ein Gemenge von Substanzen vorliegt, für wohl berechtigt.

Aus nahe liegenden Gründen haben wir uns bemüht, durch weitere Einwirkung von Oxydationsmitteln zu dem dem Trithioketon entsprechenden Trisulfon, $C_9H_{18}S_3O_6$, zu gelangen. Diese Versuche haben noch zu keinem bestimmten Ergebnisse geführt.

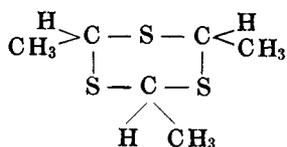
Die Bildung eines Oxydationsproductes der Zusammensetzung $C_9H_{18}S_3O_5$ aus dem Trithioketon besitzt aber ein ganz besonderes Interesse, weil durch dasselbe die völlige Analogie des letzteren mit dem Trithioaldehyd zu Tage tritt. Aus diesem Körper, $C_6H_{12}S_3$, hat Guareschi¹⁾ ein Oxydationsproduct erhalten, welches nicht nur in seinen Eigenschaften sondern auch in seiner Zusammensetzung unserem Oxydationsproduct vollkommen analog ist. Guareschi bezeichnet diesen Körper, welcher durch Aufnahme von 5 Atomen Sauerstoff aus dem Trithioaldehyd gebildet wird und die Zusammensetzung $C_6H_{12}S_3O_5$ besitzt als Oxysulfür. Beilstein²⁾ nennt diesen Körper, was wohl bezeichnender ist, Trithioaldehydpentoxyd. Derselbe zeigt die allgemeinen Eigenschaften der Sulfone, enthält jedenfalls zweimal die Gruppe SO_2 und entspricht somit ganz dem von uns erhaltenen Oxydationsproduct aus dem Trithioacetone.

Die Eigenschaften des Trithioacetons, insbesondere sein Verhalten bei der Oxydation sprechen dafür, dass die Schwefelatome in diesem Körper je zweimal an Kohlenstoff gebunden sind.

Danach kann diesem Körper wohl keine andere Constitution als die folgende:



zugeschrieben werden, für welche schon die Aehnlichkeit desselben mit dem Trithioaldehyd allein sprechen würde. Für letzteren ist die Formel



durch Klinger (l. c.), Marckwald (l. c.), Guareschi (l. c.) u. A. begründet worden.

1) Ann. Chem. Pharm. 222, 308.

2) Handbuch der org. Chemie 2. Aufl., I, 766.

Es war von besonderem Interesse weiter zu untersuchen, ob die bei dem Trithioaldehyd beobachteten Isomerieverhältnisse bei dem Trithioacetone wiederkehren. Wir haben zu dem Zwecke das Rohproduct der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Aceton aufs genaueste durchuntersucht; wir fanden in demselben wohl noch andere Körper, von denen später die Rede sein wird, aber kein isomeres Trithioacetone. Wir versuchten weiter aus unserem Körper durch Einwirkung von Säuren, Acetylchlorid und Erwärmen eine, wenn auch nur partielle, Umwandlung unserer Substanz in eine isomere zu erzielen. Auch diese Versuche führten zu keinem Resultat, entweder erhielten wir unsere Substanz unverändert wieder, oder es war eine weitere Zersetzung eingetreten.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Trithioacetons beim Erwärmen. Dasselbe siedet bei gewöhnlichem Druck, wie früher angegeben wurde, zwischen 225 und 230°, wobei eine partielle Zersetzung eintritt. Erhitzt man dasselbe längere Zeit bis nahe zum Siedepunkt, so verwandelt es sich allmählich in eine Substanz, welche zwischen 180 und 190° siedet. Dieser Körper ist nichts anderes als das Dithioacetone. Da die Analyse über eine solche Umwandlung keinen Aufschluss giebt, haben wir mit dem Umwandlungsproduct des Trithioacetons wieder eine Raoult'sche Bestimmung ausgeführt, bei welcher folgende Werthe beobachtet wurden ($T = 43$):

Gewicht der gelösten Substanz P	Gewicht des Eisessigs L	Beobachtete Depression C	Depression durch 1 g Substanz in 100 g Eisessig A	Molecular- gewicht $= \frac{T}{A}$
0.5347	52.06	0.27	0.226	161

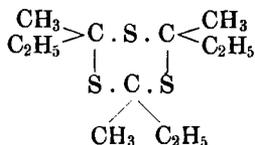
Das Moleculargewicht des Trithioacetons ist 222 und ist im Mittel von 5 Bestimmungen nach Raoult's Methode zu 216 ermittelt worden, wobei zu bemerken ist, dass der höchste beobachtete Werth 222.5 ist. Das Moleculargewicht des Dithioacetons ist 148. Ein früher mitgetheilte Versuch (nach Raoult) hatte für diese Substanz die Zahl 152 geliefert¹⁾.

Mit dem durch Erhitzen umgewandelte Trithioacetone wurde ferner eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer ausgeführt. Dieselbe wurde zu 4.7 gefunden, während die Theorie für $C_6H_{12}S_2$ 5.1 und für $C_9H_{18}S_3$ 7.7 verlangt.

¹⁾ Jede der von uns ausgeführte Raoult'schen Bestimmungen enthält das Ergebniss bezw. den mittleren Werth aus 3 Beobachtungen.

Alle diese Versuche zeigen, dass das Trithioacetone durch längeres Erhitzen auf ca. 200° in das Dithioacetone übergeht¹⁾. Eine Vergleichung desselben mit dem nach Wislicenus' Angabe dargestellten Dithioacetone bestätigt diesen Schluss durchaus.

Der Beweis, dass in der That keine isomeren Trithioacetone existiren, ist, wie immer, schwer zu erbringen. Der Umstand, dass bei den oben mitgetheilten Versuchen derartige Körper nicht beobachtet wurden, spricht aber immerhin dafür, dass die Isomerie der Trithioaldehyde auf einer verschiedenen räumlichen Stellung der Wasserstoffatome und der Methylgruppen beruhe und dass die Bedingungen dieser Isomerie verloren gehen, wenn zwei gleichartige Gruppen, wie es im Trithioacetone der Fall ist, mit den an Schwefel gebundenen Kohlenstoffatomen verknüpft sind. Es ist nicht zu verkennen, dass dieser Schluss wesentlich an Bedeutung gewinnen würde, falls es gelingt, die Isomerieen des Trithioaldehyds beim Trithiomethyläthylketone wieder zu finden:



Wir hoffen bald über diese Versuche berichten zu können.

2. Tetrathioacetone.

Die Ausbeute an Trithioacetone beträgt ca. 50—70 pCt. von der angewandten Menge des Acetons; ein mehr oder weniger grosser Theil derselben geht aber beim Umkrystallisiren verloren. Neben dem Trithioacetone entstehen immer noch leichter flüchtige Producte, welche einen sehr widerwärtigen Geruch besitzen, und ferner eine schwerer flüchtige Substanz. Letztere kann sehr leicht rein erhalten werden. Bei der Destillation des Rohproductes der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Acetone bei Gegenwart von Salzsäure bleibt ein meist geringer, mit Wasserdampf nicht flüchtiger Rückstand, welcher nach dem Erkalten erstarrt. Dieser Körper ist in Wasser unlöslich, in Aether und in Weingeist löst er sich ziemlich leicht auf. Aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisirt er in farblosen, langen, flachen Nadeln, deren Schmelzpunkt nach 2maligem Umkrystallisiren bei 171° constant wird. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt er unzersetzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel C₁₅H₂₆S₄.

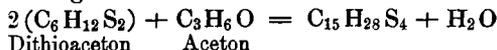
¹⁾ Aehnliche Umlagerungen, welche durch Erhitzen bewirkt werden, habe ich früher bei verschiedenen Mercaptolen beobachtet. Da für das Studium dieser Vorgänge die Raoult'sche Methode ein ebenso gutes als bequemes Hülfsmittel darbietet, habe ich dasselbe von neuem aufgenommen (vergl. Baumann, diese Berichte XIX, 2805).
Ba.

Analyse:		Gefunden				
	Berechnet		I.	II.	III.	IV.
C ₁₅	180	53.57	53.16	53.13	—	— pCt.
H ₂₈	28	8.33	8.09	8.37	—	— »
S ₄	128	38.09	—	—	38.41	38.10 »
	336					

Aus der Zusammensetzung dieses Körpers geht hervor, dass 5 Moleküle Aceton unter Abscheidung von 5 Molekülen Wasser mit 4 Molekülen Schwefelwasserstoff zusammengetreten sind, nach der Gleichung:



Wir nennen deshalb diese Substanz Tetrathiopenton. Es ist wohl möglich, dass die Bildung dieses Körpers durch Condensation von 2 Molekülen Dithioaceton und 1 Molekül Aceton im Sinne der folgenden Gleichung:



zu Stande kommt. Wir werden hierüber sowie über das chemische Verhalten des Tetrathiopentons in einer späteren Mittheilung eingehend berichten.

Die Ausbeute an dieser Substanz lässt sich wegen der geringen Löslichkeit derselben ziemlich genau feststellen. Sie ist abhängig von der Concentration der angewandten Salzsäure und steigt bis zu einem gewissen Grade mit derselben. Wenn man in die Mischung von Aceton und concentrirter Salzsäure gleichzeitig mit dem Schwefelwasserstoff unter guter Kühlung Salzsäuregas einleitet, erhält man die beste Ausbeute an Tetrathiopenton; unter diesen Verhältnissen gewannen wir in maximo aus 100 g Aceton 16 g reines Tetrathiopenton. Man bekommt diesen Körper auch, wenn man die Salzsäure durch 60—90 procentige Schwefelsäure ersetzt und unter guter Kühlung Schwefelwasserstoff einleitet. Allein die Ausbeuten sind in diesem Falle nicht günstiger als bei Anwendung von Salzsäure, und man erhält, wie leicht begreiflich ist, eine grössere Zahl von Nebenproducten, welche die Reindarstellung der anderen Substanzen erschweren und stören¹⁾.

Freiburg i./Br. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Aehnliche Beobachtungen habe ich bei Anwendung von mehr oder weniger concentrirter Schwefelsäure auch bei der Condensation von Aldehyden und Ketonen mit den Mercaptanen schon vor längerer Zeit gemacht. Die Ausbeute sowohl als die Reinheit der mit Hülfe von Schwefelsäure gebildeten Mercaptale und Mercaptole werden durch die Anwendung von Schwefelsäure an Stelle der Salzsäure in jedem Falle beeinträchtigt, was verständlich ist, wenn man sich erinnert, dass die ziemlich concentrirte Schwefelsäure das Mercaptan schon in der Kälte oxydirt und auf Aldehyde wie Ketone viel stärker einwirkt als die concentrirteste Salzsäure.