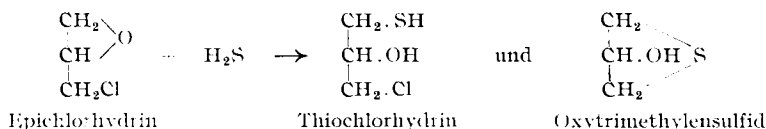


11. Bertil Sjöberg: Einige Mercaptansynthesen mit Thioessigsäure.

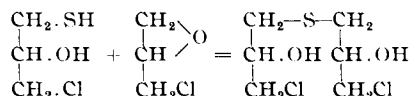
[Aus d. Chem. Institut, Lund.

(Eingegangen am 9. November 1940.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich die Reaktion zwischen Epichlorhydrin und Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung untersucht. Bei 0° bildete sich γ -Chlor- β -oxy-propylmercaptan im folgenden Thiochlorhydrin genannt, und bei 50° bildete sich Oxytrimethylensulfid.



Bei diesen wie bei allen Additionen von Schwefelwasserstoff an den Glycidring muß Schwefelwasserstoff im Überschuß vorhanden sein. Wenn dies nicht der Fall ist, vereinigt sich das gebildete Mercaptan mit dem nicht umgesetzten Glycidring unter Sulfidbildung.

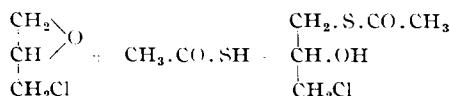


Diese Sekundärreaktion ist immer bedeutend und kann zeitweilig ganz überwiegen²⁾. Die Ausbeute an Mercaptan wird dadurch wesentlich vermindert.

Ich habe nun gefunden, daß man bei Additionen an den Glycidring vorteilhaft Schwefelwasserstoff durch Thioessigsäure ersetzen kann. Man entgeht dabei der unerwünschten Sulfidbildung vollständig.

Schon lange vorher hat die Thioessigsäure als Ersatz für Schwefelwasserstoff Anwendung gefunden, z. B. in der qualitativen Analyse³⁾. Thioessigsäure ist reaktionsfähiger als Schwefelwasserstoff, sie wird also ohne Schwierigkeit an Doppelbindungen addiert⁴⁾. Ipatieff und Friedmann⁵⁾ haben gefunden, daß die Addition von Schwefelwasserstoff an Olefine (sehr schwer durchzuführen) nach Markownikows Regel verläuft, aber die Addition von Thioessigsäure im Gegensatz zu dieser Regel.

Epichlorhydrin reagiert mit Thioessigsäure ziemlich schnell. Nach 12-stdg. Erhitzen auf 60° hatte die Umsetzung zu 76% stattgefunden. Als Reaktionsprodukt wurde dabei beinahe ausschließlich α -Acetyl-thiochlorhydrin erhalten.



1) B. Sjöberg, Svensk kem. Tidskr. 50, 250 [1938].

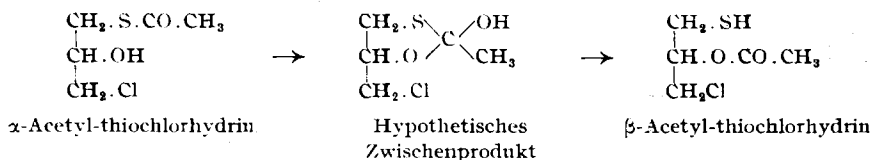
2) C. D. Nenitzescu u. N. Scărlătescu, B. 68, 587 [1935]; D. F. Othmer u. O. Q. Kern, C. 1940 I, 3645.

3) R. Schiff u. N. Tarugi, B. 27, 3437 [1894].

4) B. Holmberg, C. 1939 II, 4354.

5) V. N. Ipatieff u. B. S. Friedmann, Journ. Amer. chem. Soc. 61, 71 [1939].

Bei fortgesetztem Erhitzen auf 60° wurde das α-Acetyl-thiochlorhydrin in β-Acetyl-thiochlorhydrin umgelagert:



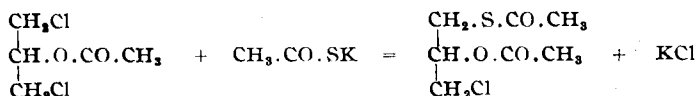
Nach 35-stdg. Erhitzen auf 60° hatte die Umlagerung zu 52% stattgefunden. Auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte die Umlagerung. Frisch destilliertes α-Acetyl-thiochlorhydrin stand 14 Tage in diffusum Tageslicht (im Jena-Kolben) und wurde während dieser Zeit zu 80% in β-Acetyl-thiochlorhydrin umgelagert.

Durch Destillation war es möglich, die beiden Isomeren zu isolieren. In Tafel 1 findet man die physikalischen Konstanten für diese und einige unten beschriebene Substanzen.

Tafel 1.

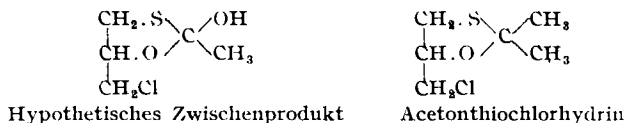
Substanz	Siedepunkt	d ₂₀	n _D ²⁰ _α	n _D ²⁰	n _D ²⁰ _β	n _D ²⁰ _γ	MR _D	AR _D für S
α-Acetyl-thiochlorhydrin	100-101° bei 1 mm	1.2806	1.5150	1.5186	1.5272	1.5344	39.93	8.24
β-Acetyl-thiochlorhydrin	69-70° bei 1 mm	1.2308	1.4827	1.4855	1.4928	1.4985	39.29	7.48
α,β-Diacetyl-thiochlorhydrin aus α,γ-Dichlorhydrinacetat	95° bei 0.9 mm	1.2330	1.4859	1.4890	1.4968		49.30	8.24
α,β-Diacetyl-thiochlorhydrin aus α-Acetylthiochlorhydrin	102-103° bei 1 mm	1.2325	1.4856	1.4886	1.4964	1.5028	49.28	8.22
Aceton-thiochlorhydrin	75° bei 15 mm	1.1567	1.4910	1.4940	1.5013	1.5073	41.93	7.71

Die berechneten Atomrefraktionen bestätigen die für die beiden Isomeren angenommenen Formeln. β-Acetyl-thiochlorhydrin enthält eine freie SH-Gruppe und hat einen für Mercaptane normalen Wert der Atomrefraktion für Schwefel⁶⁾, α-Acetyl-thiochlorhydrin hat den Schwefel an eine Acetylgruppe gebunden, und der Schwefel hat hier eine bedeutend höhere Atomrefraktion. Diese hat die gleiche Größe wie in dem in derselben Tafel aufgenommenen α,β-Diacetyl-thiochlorhydrin. Dieser Körper wurde durch partielle Umsetzung zwischen α,γ-Dichlorhydrinacetat und Kaliumthioacetat dargestellt.



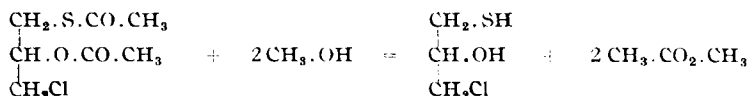
⁶⁾ T. S. Price u. D. F. Twiss, Journ. chem. Soc. London 101, 1263 [1912].

Der hohe Wert für die Atomrefraktion für Schwefel im α -Acetyl-thiochlorhydrin schließt die Möglichkeit aus, daß diese Verbindung die hypothetische Formel haben könnte, die oben als denkbare Zwischenglied bei der Umlagerung angegeben ist. Als Vergleich habe ich eine Verbindung mit ähnlicher Konstitution, das Aceton-thiochlorhydrin, dargestellt.



Der Schwefel in dieser Verbindung hat eine bedeutend niedrigere Atomrefraktion, nämlich 7.71. Die hypothetische, cyclische Form kann deshalb nur in geringer Menge vorkommen. Die spektrographische Untersuchung scheint jedoch die Gegenwart dieser Verbindung zu bestätigen⁷⁾.

Aus beiden Isomeren und aus α,γ -Dichlorhydrinacetat hergestelltem α,β -Diacetyl-thiochlorhydrin erhält man durch Alkohololyse mit nahezu quantitativer Ausbeute Thiochlorhydrin.



In Tafel 2 sind die physikalischen Konstanten für diese Präparate⁸⁾ und außerdem zum Vergleich die früher¹⁾ mitgeteilten Werte für Thiochlorhydrin angeführt, welches aus Epichlorhydrin und Schwefelwasserstoff hergestellt ist.

Tafel 2.

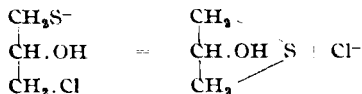
Präparat	Siedepunkt	d_{20}^1	n_D^{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	MR _D	AR _D für S
Thiochlorhydrin aus β -Acetyl-thiochlorhydrin	57° bei 1.3 mm	1.2981	1.5231	1.5265	1.5346	1.5414	29.95	7.51
Thiochlorhydrin aus α -Acetyl-thiochlorhydrin	57° bei 1.3 mm	1.2975		1.5259				
Thiochlorhydrin aus α,β -Diacetyl-thiochlorhydrin	57° bei 1.3 mm	1.2975		1.5257				
Thiochlorhydrin aus Epichlorhydrin und Schwefelwasserstoff	60° bei 1.3 mm	1.2981		1.5257			29.91	7.46

Um die Konstitution festzustellen, habe ich die Zerfallsgeschwindigkeit des Thiochlorhydrins in wäßriger alkalischer Lösung gemessen¹⁾. Bei diesen Messungen wurden nicht wie früher äquivalente Mengen Mercaptan und Natronlauge angewandt, sondern ein Überschuß von Mercaptan. Die Hydrolyse

⁷⁾ Wird später mitgeteilt.

⁸⁾ Nur aus β -Acetyl-thiochlorhydrin wurde eine größere Menge hergestellt und sorgfältig destilliert.

des Mercaptans wurde dadurch zurückgedrängt und konnte bei der Berechnung vernachlässigt werden. Die Geschwindigkeitskoeffizienten wurden aus den Lauge-Titrierungen nach dem bekannten Zusammenhang für monomolekulare Reaktionen berechnet. Temperatur 20°.



$$C = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

C = der monomolekulare Geschwindigkeitskoeffizient, a = die Anfangskonzentration des Natriummercaptides, x = die Konzentration des zerfallenen Natriummercaptides, t = die Zeit in Minuten.

Tafel 3.

Thiochlorhydrin aus β -Acetyl-thiochlorhydrin.

a = 0.01269; c = 0.00265 (c = die Konzentration des überschüssigen Thiochlorhydrins).

t	x	%	C
37	0.00267	21.0	0.639×10^{-2}
60	0.00402	31.7	0.635×10^{-2}
85	0.00529	41.7	0.634×10^{-2}
116	0.00660	52.0	0.633×10^{-2}
150	0.00777	61.2	0.632×10^{-2}
200	0.00900	70.9	0.618×10^{-2}
Mittelwert			0.632×10^{-2}

Tafel 4.

Thiochlorhydrin aus α -Acetyl-thiochlorhydrin.

a = 0.01269; c = 0.00332.

t	x	%	C
37	0.00269	21.2	0.644×10^{-2}
68	0.00447	35.2	0.639×10^{-2}
110	0.00634	50.0	0.629×10^{-2}
170	0.00830	65.4	0.624×10^{-2}
Mittelwert			0.634×10^{-2}

Tafel 5.

Thiochlorhydrin aus α,β -Diacetyl-thiochlorhydrin.

a = 0.01269; c = 0.00421.

t	x	%	C
37	0.00269	21.2	0.644×10^{-2}
68	0.00446	35.1	0.637×10^{-2}
110	0.00631	49.7	0.625×10^{-2}
170	0.00834	65.7	0.630×10^{-2}
Mittelwert			0.634×10^{-2}

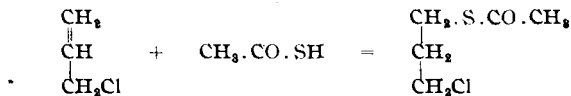
Es wurden innerhalb der Versuchsfehler konstante monomolekulare Geschwindigkeitskoeffizienten erhalten, und diese waren in den drei Meßserien gleich. Das andere denkbare Isomere mit Schwefel in β -Stellung muß eine viel größere Zerfallsgeschwindigkeit haben. Das von mir dargestellte?)

β -Chlorpropylmercaptan, $\text{CH}_2(\text{SH})\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$, mit Schwefel und Chlor an benachbarten Kohlenstoffatomen, zerfällt sofort in wäßriger alkalischer Lösung und kann demnach titrimetrisch mit 0.1-n. Natronlauge bestimmt werden. Im Gegensatz dazu bewirkt ein einziger Tropfen 0.1-n. Natronlauge in einer Lösung von Thiochlorhydrin Farbumschlag (*p*-Nitrophenol als Indicator)).

Die drei Thiochlorhydrine müssen deshalb identisch sein, sowohl unter sich als auch mit dem aus Schwefelwasserstoff und Epichlorhydrin hergestellten Thiochlorhydrin ($C = 0.650 \times 10^{-2}$) und sind identisch mit γ -Chlor- β -oxy-propylmercaptan. Dies wurde des weiteren durch folgenden Versuch bewiesen. α -Acetyl-thiochlorhydrin wurde mit Acetylchlorid acetyliert. Die physikalischen Konstanten des gebildeten α,β -Diacetyl-thiochlorhydrins stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den Konstanten für das aus α,γ -Dichlorhydrinacetat dargestellte α,β -Diacetyl-thiochlorhydrin überein (s. Tafel 1).

Die Darstellung des Thiochlorhydrins durch partielle Umsetzung zwischen α,γ -Dichlorhydrinacetat und Kaliumthioacetat mit darauffolgender Alkohololyse bildet ein neues Verfahren zur Synthese von halogenhaltigen Mercaptanen. Dieses hat vor Synthesen mit Kaliumsulfhydrat den großen Vorteil, daß die verschiedenen Reaktionsprodukte (unverändertes, teilweise und vollkommen umgesetztes Dihalogenderivat) zufolge großer Unterschiede in den Siedepunkten ohne Schwierigkeit durch Destillation geschieden werden können.

Eine andere Möglichkeit zur Darstellung der ziemlich schwer erhältlichen und wenig untersuchten halogenhaltigen Mercaptane bietet die Addition von Thioessigsäure an halogenhaltige Olefine. Auf diese Weise wurde α -Acetyl- γ -chlor-propylmercaptan aus Allylchlorid und Thioessigsäure erhalten (s. Tafel 6).



Die Konstitution wurde dadurch festgestellt, daß α -Acetyl- γ -chlor-propylmercaptan durch Alkohololyse in ein Mercaptan übergeführt wurde,

Tafel 6.

Präparat	Siedepunkt	d_{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	MR _D	AR _D für S
α -Acetyl- γ -chlor-propylmercaptan ..	83—84° bei 10 mm	1.1589	1.4920	1.4954	1.5038	1.5109	38.42	8.25		
γ -Chlor-propylmercaptan aus α -Acetyl- γ -chlor-propylmercaptan ..	52° bei 12 mm 145.5° bei 760 mm	1.1280	1.4898	1.4930	1.5008	1.5073	28.49	7.57		
γ -Chlor-propylmercaptan aus Trimethylenchlorobromid u. Kaliumsulfhydrat ..	145—145.5° bei 751 mm			1.4932						

^o) *p*-Nitrophenol hat ein so saures Umschlagintervall (p_H 5.07—7.0), daß die Mercaptogruppen die Titrierung nicht beeinflussen. Vergl. E. Larsson, Ztschr. analyt. Chem. 79, 170 [1929].

das gemäß einem Vergleich in bezug auf die physikalischen Eigenschaften mit dem auf anderem Wege hergestellten γ -Chlor-propylmercaptan $\text{CH}_2(\text{SH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, identisch sein mußte. γ -Chlor-propylmercaptan wurde mit schlechter Ausbeute aus Trimethylenchlorobromid, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, und Kaliumsulfhydrat erhalten.

Die Zerfallsgeschwindigkeit der beiden Körper in wäßriger alkalischer Lösung wurde ebenfalls gemessen. Infolge der Schwerlöslichkeit des Mercaptans in Wasser wurde ein Überschuß von Natronlauge verwendet. Die Geschwindigkeitskoeffizienten wurden diesmal aus den Jodtitrierungen berechnet. Temperatur 20° .

Tafel 7.

γ -Chlor-propylmercaptan aus Allylchlorid und Thioessigsäure.

$a = 0.00884$; $c = 0.00373$ (c = die Konzentration der überschüssigen Natronlauge).

t	x	%	C
11	0.00233	26.4	2.78×10^{-2}
16	0.00323	36.5	2.84×10^{-2}
22	0.00409	46.3	2.82×10^{-2}
29	0.00498	56.3	2.86×10^{-2}
39	0.00589	66.6	2.81×10^{-2}
49	0.00663	75.0	2.83×10^{-2}
61	0.00725	82.0	2.81×10^{-2}
Mittelwert			2.82×10^{-2}

Tafel 8.

γ -Chlor-propylmercaptan aus Trimethylenchlorobromid und Kaliumsulfhydrat.

$a = 0.00826$; $c = 0.00182$.

t	x	%	C
11	0.00219	26.5	2.80×10^{-2}
18	0.00312	37.8	2.64×10^{-2}
24	0.00394	47.7	2.70×10^{-2}
32	0.00476	57.7	2.68×10^{-2}
43	0.00565	68.4	2.68×10^{-2}
61	0.00665	80.5	2.68×10^{-2}
Mittelwert			2.71×10^{-2}

Die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten der Meßserien stimmten hinreichend überein, um die beiden Mercaptane als identisch anzusprechen. Folgender Versuch zeigte auch, daß nicht einmal eine geringe Menge von einem sofort zerfallenden Isomeren anwesend sein konnte. Ein Tropfen 0.1-n. Natronlauge gab mit einer Lösung von etwa 0.2 g γ -Chlor-propylmercaptan (aus Allylchlorid und Thioessigsäure) in 100 ccm Alkohol einen Farbumschlag (*p*-Nitrophenol als Indicator⁹⁾), der noch nach mehreren Stunden deutlich war.

Beschreibung der Versuche.

α -Acetyl-thiochlorhydrin: 15.2 g ($\frac{1}{5}$ Mol) Thioessigsäure und 18.5 g ($\frac{1}{5}$ Mol) Epichlorhydrin wurden auf 60° erwärmt. Während der Erwärmung wurde in einer Anzahl Proben der Jodverbrauch der Mischung

bestimmt (α -Acetyl-thiochlorhydrin verbraucht im Gegensatz zur Thioessigsäure kein Jod). Nach 12 Stdn. war dieser auf ein Minimum zurückgegangen. Die Mischung wurde dann im Vak. destilliert (Claisen-Kolben). Ausb. 25.3 g (75% d. Th.). Sdp._{0,4} 94°. Umdestillation mit Vigreux-Aufsatz. α -Acetyl-thiochlorhydrin bildet ein farbloses Öl, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer löslich in Wasser.

0.0395 g Sbst.: 0.0510 g CO₂, 0.0191 g H₂O. - - 0.2114 g Sbst.: 0.1792 g AgCl. —
0.25035 g Sbst.: 0.3456 g BaSO₄.

C₅H₉O₂ClS (168.59). Ber. C 35.59, H 5.38, Cl 21.03, S 19.02.

Gef. „ 35.2 „ 5.41 „ 20.97 „ 18.97.

0.2526 g Sbst. verbr. weniger als 0.03 ccm 0.1-n. Jod.

β -Acetyl-thiochlorhydrin: Diese Synthese wurde auf die gleiche Weise wie die obenstehende ausgeführt, aber die Erwärmung wurde längere Zeit fortgesetzt. Nach 12 Stdn. Erhitzen auf 60° begann der Jodverbrauch wieder zu steigen. Nach 35 Stdn. Erhitzen wurde die Mischung im Claisen-Kolben destilliert. Sdp._{0,5} 78—108°, 24.7 g = 73% d. Theorie.

0.2089 g Sbst.: 6.25 ccm 0.1039-n. Jod.

C₅H₉O₂ClS (168.59). Ber. S 19.02. Gef. S 9.97.

β -Acetyl-thiochlorhydrin verbraucht im Gegensatz zu α -Acetyl-thiochlorhydrin Jod. Die Isomerenmischung bestand also zu 52% aus β -Acetyl-thiochlorhydrin. Durch 3-malige fraktionierte Destillation mit Aufsatz nach Smith, Modell B¹⁰), war es möglich, reines β -Acetyl-thiochlorhydrin zu erhalten. Sdp._{1,0} 69—70°. Farbloses Öl, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.0414 g Sbst.: 0.05335 g CO₂, 0.01995 g H₂O. - - 0.2525 g Sbst.: 0.2146 g AgCl. —
0.2062 g Sbst.: 11.685 ccm 0.1039-n. Jod. — 0.1965 g Sbst.: 0.2720 g BaSO₄.

C₅H₉O₂ClS (168.59). Ber. C 35.59, H 5.38, Cl 21.03, S 19.02.

Gef. „ 35.1 „ 5.39 „ 21.03 „ 18.88, 19.02.

Der Versuch, aus der erhaltenen Isomerenmischung durch Destillation auch reines α -Acetyl-thiochlorhydrin herzustellen, mißglückte, wahrscheinlich weil sich in der Mischung eine geringe Menge α . β -Diacetyl-thiochlorhydrin fand, welches während des langen Erhitzens aus Acetyl-thiochlorhydrin und nicht umgesetzter Thioessigsäure entstanden sein mußte. Durch Destillation ist es nicht möglich, α -Acetyl-thiochlorhydrin und α . β -Diacetyl-thiochlorhydrin zu trennen, da beide ungefähr den gleichen Siedepunkt haben (siehe Tafel 1).

α . β -Diacetyl-thiochlorhydrin aus α . γ -Dichlorhydrinacetat: α . γ -Dichlorhydrin wurde aus Epichlorhydrin und Chlorwasserstoff¹¹⁾ hergestellt und nach Humnicki¹²⁾ acetyliert. Die Ausbeute bei der Acetylierung war besser als 90% d. Theorie. Die physikalischen Konstanten des α . γ -Dichlorhydrinacetats waren: Sdp.₁₂ 76°, d₂₀ 1.2728, n_D²⁰ 1.4521, n_D²⁰ 1.4545, n_D²⁰ 1.4602, n_D²⁰ 1.4649.

0.2451, 0.2093 g Sbst.: 0.4125, 0.3517 g AgCl.

C₈H₈O₂Cl₂ (170.98). Ber. Cl 41.48. Gef. Cl 41.64, 41.57.

¹⁰⁾ I. Smith, Lunds Univers. Årsskr. N. F. Avd. 2, Bd. 32, Nr. 5 [1936].

¹¹⁾ I. Smith, Ztschr. physik. Chem. 92, 737 [1918].

¹²⁾ V. Humnicki, Bull. Soc. chim. France [4] 45, 280 [1929].

34.2 g ($\frac{1}{5}$ Mol) α - γ -Dichlor-hydrinacetat wurden mit $\frac{1}{5}$ Mol thioessigsäurem Kalium (15.2 g Thioessigsäure und äquivalente Menge Kaliumhydroxyd) in 100 ccm Alkohol umgesetzt. Erhitzen im Wasserbad während 24 Stdn. bei 60°. Die Umsetzung wurde durch Titrierung mit Jod verfolgt. Mit 200 ccm Wasser wurde ein Öl ausgefällt, welches im Vak. mit Vigreux-Aufsatz destilliert wurde. Bei 58°/1.7 mm destillierten 14.5 g nicht umgesetztes α - γ -Dichlor-hydrinacetat, bei 105—110° 12.2 g (29% d. Th.) α - β -Diacetylthiochlorhydrin, bei 135—140° 4.5 g α - β - γ -Triacetyl- α - γ -dithioglycerin). Das α - β -Diacetylthiochlorhydrin wurde 2-mal mit einem kleinen Widmer-Aufsatz destilliert. Sdp._{0,9} 95°.

0.04595 g Sbst.: 0.06625 g CO₂, 0.0218 g H₂O. — 0.22245 g Sbst.: 0.1383 g AgCl. — 0.2112 g Sbst.: 0.2350 g BaSO₄.

C₇H₁₁O₃ClS (210.60). Ber. C 39.88, H 5.26, Cl 16.84, S 15.22.
Gef. „ 39.3, „ 5.31, „ 16.84, „ 15.29.

α - β -Diacetylthiochlorhydrin aus α -Acetylthiochlorhydrin: 9.3 g (0.055 Mol) α -Acetylthiochlorhydrin wurden in kleinen Portionen mit 10 g Acetylchlorid versetzt. Zu Anfang Abkühlung im Wasserbad, danach Erhitzen auf 80° während 1.5 Stdn. Bei 1.0 mm und 102—103° destillierten 9.1 g farbloses α - β -Diacetylthiochlorhydrin. Ausb. 79%.

0.04295 g Sbst.: 0.0622 g CO₂, 0.02025 g H₂O. — 0.2032 g Sbst.: 0.1383 g AgCl. — 0.2133 g Sbst.: 0.2367 g BaSO₄.

C₇H₁₁O₃ClS (210.60). Ber. C 39.88, H 5.26, Cl 16.84, S 15.22.
Gef. „ 39.5, „ 5.28, „ 16.84, „ 15.25.

Aceton-thiochlorhydrin: 15.1 g Thiochlorhydrin, in 80 ccm trockenem Aceton gelöst, wurden bei Eiskühlung mit einer Mischung von 10 g Phosphorpentoxyd und 25 g Sand versetzt. Reaktionszeit 25 Min. Die Lösung wurde durch stundenlanges Schütteln mit geglühter Pottasche neutralisiert. Bei 50—55° und 1 mm destillierten 7.5 g farbloses Acetonthiochlorhydrin. Ausb. 38%. Zweimalige Redestillation mit Widmer-Aufsatz. Sdp.₁₅ 74—75°.

0.0390 g Sbst.: 0.06155 g CO₂, 0.0233 g H₂O. — 0.1724 g Sbst.: 0.1477 g AgCl. — 0.1919 g Sbst.: 0.2676 g BaSO₄.

C₆H₁₁OCIS (166.60). Ber. C 43.22, H 6.65, Cl 21.28, S 19.24.
Gef. „ 43.0, „ 6.69, „ 21.20, „ 19.16.

0.0998 g Sbst. verbr. weniger als 0.01 ccm 0.1039-n. Jod.

Thiochlorhydrin: Je 3.5 g α -Acetylthiochlorhydrin, 22.5 g β -Acetylthiochlorhydrin und 4.3 g α - β -Diacetylthiochlorhydrin wurden für sich mit der 5-fachen Menge von 1% Chlorwasserstoff enthaltendem Methylalkohol 6 Stdn. auf 60° erhitzt. Die folgenden Vakuumdestillationen gaben 1.9, 13.4 und 2.0 g Thiochlorhydrin, einer Ausbeute von 72, 79 und 77% entsprechend.

1. Thiochlorhydrin aus α -Acetylthiochlorhydrin.

0.1874 g Sbst.: 0.2119 g AgCl. — 0.1228 g Sbst.: 9.32 ccm 0.1039-n. Jod.

C₃H₇OCIS (126.57). Ber. Cl 28.02, S 25.33. Gef. Cl 27.97, S 25.28.

2. Thiochlorhydrin aus β -Acetyl-thiochlorhydrin.

0.21305 g Sbst.: 0.2410 g AgCl. — 0.26535 g Sbst.: 20.14 ccm 0.1039-*n*. Jod.
 C_3H_7OCIS (126.57). Ber. Cl 28.02, S 25.33. Gef. Cl 27.99, S 25.28.

3. Thiochlorhydrin aus α, β -Diacetyl-thiochlorhydrin.

0.0944 g Sbst.: 0.1072 g AgCl. — 0.1609 g Sbst.: 12.19 ccm 0.1039-*n*. Jod.
 C_3H_7OCIS (126.57). Ber. Cl 28.02, S 25.33. Gef. Cl 28.09, S 25.24.

α -Acetyl- γ -chlor-propylmercaptan: 25.4 g ($\frac{1}{3}$ Mol) Thioessigsäure und 25.5 g ($\frac{1}{3}$ Mol) Allylchlorid wurden im Wasserbad von 60° 6 Stdn. erwärmt. Die folgende Vakuumdestillation gab 40 g α -Acetyl- γ -chlor-propylmercaptan. Ausb. 79%. Umdestillation mit Aufsatz nach Smith: Sdp.₁₀ 83—84°.

0.0639 g Sbst.: 0.0919 g CO₂, 0.03375 g H₂O. — 0.1573 g Sbst.: 0.14735 g AgCl. — 0.22065 g Sbst.: 0.33875 g BaSO₄.

C_5H_9OCIS (152.59). Ber. C 39.32, H 5.94, Cl 23.24, S 21.01.
 Gef. „ 39.2, „ 5.91, „ 23.18, „ 21.09.

α -Acetyl- γ -chlor-propylmercaptan war ein farbloses Öl, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser schwer löslich. Die Konstitution wurde durch Alkoholyse in γ -Chlor-propylmercaptan festgestellt.

γ -Chlor-propylmercaptan aus α -Acetyl- γ -chlor-propylmercaptan: 24.2 g α -Acetyl- γ -chlor-propylmercaptan wurden im Wasserbad 6 Stdn. bei 60° mit einer 1-proz. Lösung von Chlorwasserstoff in absol. Methylalkohol (über Kalk destilliert) erwärmt. Die erhaltenen 14.2 g γ -Chlor-propylmercaptan wurden bei 12 mm und 52° destilliert. Ausb. 81%. Redestillation mit Widmer-Aufsatz. Sdp.₇₆₀ 145.5°.

0.05645 g Sbst.: 0.0672 g CO₂, 0.03215 g H₂O. — 0.1900 g Sbst.: 0.2470 g AgCl. — 0.2159 g Sbst.: 18.83 ccm 0.1039-*n*. Jod. — 0.1987 g Sbst.: 0.4200 g BaSO₄.

C_3H_7ClS (110.57). Ber. C 32.56, H 6.38, Cl 32.07, S 29.00.
 Gef. „ 32.5, „ 6.37, „ 32.16, „ 29.05, 29.02.

γ -Chlor-propylmercaptan aus Trimethylenchlorobromid und Kaliumsulfhydrat: 18.7 g ($\frac{1}{3}$ Mol) Kaliumhydroxyd, in 125 ccm Alkohol gelöst, wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt. 52.5 g ($\frac{1}{3}$ Mol) Trimethylenchlorobromid wurden während 40 Min. zugesetzt. Die Umsetzung fand unter Wärmeentwicklung und Salzausscheidung statt. Die Reaktionsmischung stand bei Zimmertemperatur über Nacht. Am folgenden Tag wurde die Lösung mit Eisessig angesäuert und der Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt. Das Mercaptan wurde dann durch Zugabe einer Lösung von Bleiacetat ausgefällt. Das gelbe Bleimercaptid wurde sorgfältig gewaschen und getrocknet und dann mit verd. Schwefelsäure und Äther geschüttelt. Bei der Destillation gab die Ätherlösung 8 g γ -Chlor-propylmercaptan = 25% d. Theorie. Das Mercaptan wurde noch 2-mal destilliert (Widmer-Aufsatz).

0.1214, 0.15603 g Sbst.: 0.1590, 0.20445 g AgCl. — 0.12174, 0.1325 g Sbst.: 10.55, 11.505 ccm 0.1024-*n*. Jod. — 0.1414 g Sbst.: 0.2929 g BaSO₄.

C_3H_7ClS (110.57). Ber. Cl 32.07, S 28.99.
 Gef. „ 32.40, 32.41, „ 28.45, 28.51, 28.46.