

## 261. Horst Böhme, Fritz Freimuth und Eberhard Mundlos: Über die Umsetzung von Acetyl-schwefelchlorid mit Ketonen und $\beta$ -Dicarbonylverbindungen

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)]  
(Eingegangen am 30. August 1954)

Acetyl-schwefelchlorid reagiert mit Acetessigester, Acetylaceton, Benzoylaceton und anderen  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen unter Chlorwasserstoffabspaltung und Bildung der zugehörigen  $\alpha$ -Acetylmercapto-Verbindungen. Durch Solvolyse mit alkohol. Salzsäure gewinnt man daraus  $\alpha$ -Mercapto- $\beta$ -dicarbonyl-Verbindungen bzw. die tautomeren Thioerduktone.

Auch einfache Ketone wie Aceton oder Cyclohexanon reagieren lebhaft mit Acetyl-schwefelchlorid und bilden  $\alpha$ -Acetylmercapto-ketone.

Wir haben bereits mehrfach über die Einführung schwefelhaltiger Gruppen in  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen berichtet<sup>1)</sup>. Besonders geeignet für diesen Zweck schien nun das kürzlich erstmals durch Umsetzung von Chlor und Diacetylsulfid erhaltene Acetyl-schwefelchlorid<sup>2)</sup>, mit dessen Hilfe reaktionsfähige Wasserstoffatome leicht durch den Acetylmercapto-Rest zu ersetzen sind.

Acetyl-schwefelchlorid reagiert mit Acetessigester unter Erwärmung und lebhafter Chlorwasserstoff-Abspaltung. Beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes erhält man Mono- und Disubstitutionsprodukte I bzw. II nebeneinander, deren Trennung durch Destillation schwierig ist.  $\alpha$ -Acetylmercapto-acetessigester (I) ist aber durch ein acides Wasserstoffatom ausgezeichnet und läßt sich alkalimetrisch gegen Phenolphthalein titrieren; er kann deshalb durch Überführung in das Natriumsalz von  $\alpha,\alpha$ -Diacetylmercapto-acetessigester (II) abgetrennt werden, der selbst dann allerdings nicht isoliert werden kann, da er in Berührung mit Alkali zersetzt wird. Beim  $\alpha$ -Acetylmercapto-acetessigester (I) gelingt die Abspaltung des am Schwefel haftenden Acylrestes bereits bei Zimmertemperatur mit alkoholischer Salzsäure; diese auffallend leicht eintretende Solvolyse dürfte mit der Enolisierung der Verbindung im Zusammenhang stehen.

Der entstehende  $\alpha$ -Mercapto-acetessigester (III) kann i.Hochvak. destilliert werden. Daneben erhält man als höher siedende Fraktion ein unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff entstandenes Kondensationsprodukt der Bruttoformel  $C_{12}H_{18}O_8S$ . Mit der bereits bekannten Keto- oder Enolform des  $\alpha,\alpha$ -Thio-bis-acetessigesters (IV)<sup>3)</sup> ist diese Substanz nicht identisch. Auch die isomere Verbindung V mit einer freien Sulphydrylgruppe kann nicht vorliegen, da kein Jod verbraucht wird. Die Konstitution dieser Substanz konnte trotz vieler Mühe bisher nicht einwandfrei sichergestellt werden. Wir nehmen an, daß zunächst unter Schwefelwasserstoff-Abspaltung Thio-bis-acetessigester (IV) entsteht, der als 1.5-Diketon zur Cyclisierung neigt<sup>4)</sup>, und in ein Thiopyran-Derivat, z. B.

<sup>1)</sup> H. Böhme u. H. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 92 [1943]; **76**, 99 [1943]; H. Böhme u. H. G. Greve, Chem. Ber. **85**, 409 [1952]; H. Böhme u. E. Mundlos, Chem. Ber. **86**, 1414 [1953].

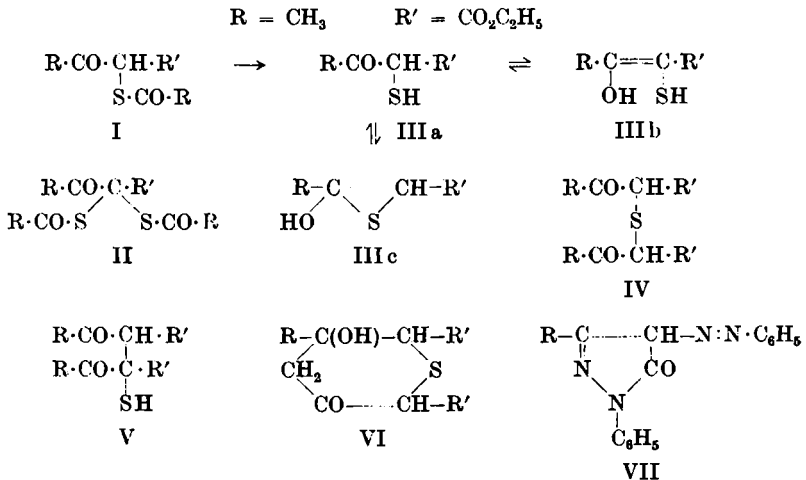
<sup>2)</sup> H. Böhme u. M. Clement, Liebigs Ann. Chem. **576**, 61 [1952].

<sup>3)</sup> Ch. T. Sprague, J. chem. Soc. [London] **59**, 329 [1891].

<sup>4)</sup> Vergl. H. Henecka,  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950.

VI übergehen kann. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung erhielten wir beim Behandeln von IV mit alkohol. Salzsäure ein Produkt, das dieselben Eigenschaften zeigt wie die zur Diskussion stehende Substanz. Leider gelang es aber nicht, kristallisierte Derivate zu gewinnen. Bei der Oxydation mit Phthalmonopersäure<sup>5)</sup> werden 2 Moll. davon verbraucht; das präparativ dargestellte Sulfon ließ sich i. Hochvak. destillieren, war aber nicht kristallin zu erhalten. Mit Phenylhydrazin liefern die beiden zu vergleichenden Substanzen kein Hydrazon, sondern man erhält unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff 4-Benzolazo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (VII)<sup>6)</sup>, das unter den gleichen Bedingungen übrigens auch aus Thio-bis-acetessigester (IV) entsteht<sup>8)</sup>. Für die Formulierung als Thiopyran-Derivat (VI) spricht, daß die Substanz gegen Phenolphthalein ein Äquivalent Lauge verbraucht, Thio-bis-acetessigester (IV) hingegen zwei Äquivalente; Versuche zur Isolierung des Monokaliumsalzes brachten aber keinen Erfolg.

$\alpha$ -Mercapto-acetessigester gibt eine rote Eisenchloridreaktion, die aber unbeständig ist. Dies dürfte mit dem Reduktionsvermögen der Substanz zusammenhängen; schreibt man sie in der Enolform (IIIb), so erkennt man, daß es sich um ein Endiol handelt, bei dem eine Oxy- durch eine Sulfhydrylgruppe ersetzt ist, also um einen Vertreter der u. W. bisher nicht beschriebenen Thioerduktone<sup>7)</sup>. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung wird Tillmans' Reagens (Dichlorphenol-indophenol) entfärbt. Bemerkenswerterweise verläuft diese Umsetzung aber nicht stöchiometrisch, was insofern auffällt, als einerseits bereits viele einfache Sulfhydryl-Verbindungen eine Reduktion des Farbstoffes bewirken, und man andererseits nach F. Micheel<sup>8)</sup> erwarten sollte, daß die Reduktionswirkung beim Ersatz einer Oxy- durch eine Sulfhydrylgruppe noch gesteigert wird. Wir glauben, daß der unerwartete Befund dadurch zu erklären ist, daß  $\alpha$ -Mercapto-acetessigester nur teilweise in der Enolform vorliegt und neben der Keto- auch die cyclische Halbmercaptal-Form (IIIc) eine Rolle spielt.



<sup>5)</sup> H. Böhme, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 379 [1937].

<sup>6)</sup> L. Knorr, Liebigs Ann. Chem. 238, 183 [1887].

<sup>7)</sup> Vergl. H. v. Euler, Reduktone, Stuttgart 1950; H. v. Euler, H. Hasselquist u. A. Glaser, Ark. Kemi 2, 423 [1950]; ref. nach C. 1953, 7297.

<sup>8)</sup> F. Micheel, G. Bode u. R. Siebert, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1862 [1937].

In Analogie zu den Endiolen, die bei der Oxydation unter Abgabe von zwei Wasserstoffatomen in  $\alpha$ -Diketone übergehen, sollte das Thioerduktion ein Monothio-diketon liefern. Titriert man  $\alpha$ -Mercapto-acetessigester aber mit Jodlösung, so wird nur ein Äquivalent statt der erwarteten zwei Äquivalente verbraucht. Ein präparativ aufgearbeiteter Ansatz lieferte neben elementarem Schwefel lediglich die Substanz, die als Thiopyran-Derivat (VI) bereits diskutiert wurde. Wahrscheinlich spaltet das bei der Oxydation zunächst entstehende Thioketon auf Grund der beiden in  $\alpha$ -Stellung stehenden negativierenden Reste Schwefel ab, wie dies F. Arndt, E. Scholz und P. Nachtwey<sup>9)</sup> bereits bei ähnlichen Verbindungen festgestellt haben. Das gebildete Radikal reagiert sofort mit unverändertem Mercaptoacetessigester unter Bildung von IV bzw. VI weiter, und es wird damit nur ein Äquivalent Jod verbraucht. Unübersichtlich verlief schließlich die Umsetzung von  $\alpha$ -Mercapto-acetessigester mit Diazomethan in ätherischer Lösung, bei der als Reaktionsprodukte  $\alpha$ -Methyl-acetessigester,  $\alpha$ -Methylmercapto-acetessigester, elementarer Schwefel und das Thiopyran-Derivat VI zu isolieren waren.

Auch Acetylaceton reagiert lebhaft mit Acetyl-schwefelchlorid und man erhält kristallines Diacetyl-acetylmercapto-methan (VIII), das sich in alkohol. Lösung gegen Phenolphthalein als einbasische Säure titrieren läßt. Durch Solvolyse mit alkohol. Salzsäure erhält man Diacetyl-methylmercaptan (IX) neben einem durch Wasserabspaltung entstandenen Kondensationsprodukt, auf das wir noch zurückkommen. Diacetyl-methylmercaptan (IX) ist durch eine starke, allerdings unbeständige Eisenchloridreaktion ausgezeichnet sowie durch Reduktionswirkung gegenüber Tillmans' Reagens; eine quantitative Bestimmung ist aber auch hier nicht möglich, weil vermutlich die cyclische Halbmercaptol-Form (IXc) im Gleichgewicht vorliegt (vergl. S. 1664). Bei der Oxydation mit Jod in salzsaurem Alkohol wird hingegen genau ein Äquivalent verbraucht, und man erhält das kristalline Disulfid X, das bereits früher durch Umsetzung von Acetylaceton mit Dischwefel-dichlorid dargestellt worden ist<sup>10)</sup>.

Bei der Destillation des Diacetyl-methylmercaptans i. Wasserstrahlvak. verbleibt ein großer Teil als Rückstand, der sich i. Hochvak. destillieren läßt; man erhält ein orange-gelbes, viscoses Öl, dem nach Analysendaten und Molekulargewichtsbestimmung die Bruttoformel  $C_{10}H_{12}O_2S_2$  zuzuschreiben ist. Die Substanz ist somit aus 2 Moll. Diacetyl-methylmercaptan unter Austritt von 2 Moll. Wasser entstanden; sie ist fast geruchlos und verbraucht kein Jod, enthält somit keine Sulfhydrylgruppe. Auch mit Eisenchlorid in methanol. Lösung erhält man nur eine schmutzige Verfärbung. In Analogie zu früheren Arbeiten<sup>11)</sup> dürfte dieser Verbindung die Konstitution eines Dithiin-Derivates z. B. XI zuzuschreiben sein, worauf auch das Absorptionsspektrum hindeutet, das zwei starke Banden im Ultravioletten zeigt (in Methanol bei 220  $m\mu$   $\epsilon = 4000$ , bei 295  $m\mu$   $\epsilon = 4750$ ).

In analoger Weise wie Acetylaceton reagieren auch andere  $\beta$ -Diketone mit Acetyl-schwefelchlorid. 1.1-Diacetyl-äthan liefert z. B. 1.1-Diacetyl-1-acetylmercapto-äthan (XII), das auf Grund der fehlenden Enolisierungsmöglichkeit auch bei mehrtägigem Stehenlassen mit alkohol. Salzsäure nicht gespalten wird. Aus Acetyl-benzoyl-methan erhält man Acetyl-benzoyl-

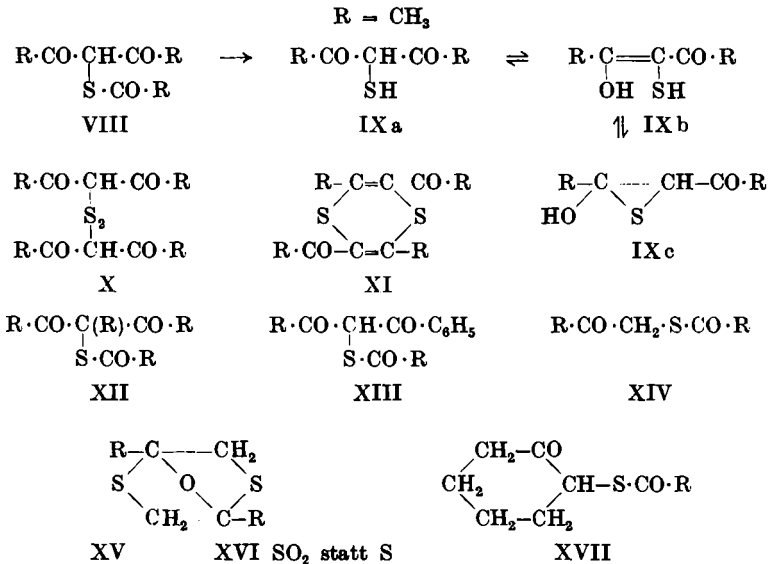
<sup>9)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1903 [1924].

<sup>10)</sup> F. Magnani, Gazz. chim. ital. 23 II, 415 [1893].

<sup>11)</sup> B. Groth, Ark. Kem., Mineralog. Geol. 9, 1 [1924]; H. Böhme, H. Pfeiffer u. E. Schneider, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 900 [1942]; O. Hromatka u. E. Engel, Mh. Chem. 78, 38 [1947]; W. E. Parham, H. Wynberg u. F. L. Ramp, J. Amer. chem. Soc. 75, 2065 [1953].

acetylmercapto-methan (XIII), das i. Hochvak. destillierbar ist und über das Natriumsalz kristallin zu gewinnen ist.

Auch Monoketone setzen sich lebhaft mit Acetyl-schwefelchlorid um. Aus Aceton erhält man z. B. Acetylmercapto-aceton (XIV). Bei der Solvolyse mit alkohol. Salzsäure gewinnt man aus dieser Verbindung allerdings nicht Acetonyl-mercaptan, sondern das unter Abspaltung von Wasser daraus gebildete Endoxy-dithian-Derivat XV, dessen Konstitution von O. Hromatka und E. Engel<sup>11)</sup> aufgeklärt wurde, und das sich durch Oxydation mit Permanganat in das zugehörige kristalline Disulfon XVI überführen ließ. In ähnlicher Weise wie Aceton reagiert auch Cyclohexanon mit Acetyl-schwefelchlorid unter Bildung von 1-Acetylmercapto-cyclohexanon-(2) (XVII).



Den Farbwerken Hoechst AG. und der Knapsack-Griesheim AG. sind wir für die Überlassung von Chemikalien zu großem Dank verpflichtet. Dem Fonds der Chemie dankt der eine von uns (E. M.) für die Gewährung eines Stipendiums.

#### Beschreibung der Versuche

$\alpha$ -Acetylmercapto-acetessigester (I): 24 g Acetessigester wurden in einem Kolben, der mit Rückflußkühler und Calciumchloridrohr versehen war, mit 20 g Acetyl-schwefelchlorid versetzt. Nach kurzer Zeit erwärmte sich das Gemisch unter lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung auf 50–60°. Nach Abklingen der Reaktion wurde noch auf dem Wasserbad erwärmt, bis keine Chlorwasserstoff-Abspaltung mehr wahrzunehmen war. Nach dem Abkühlen wurde mit eiskalter 10-proz. Natronlauge versetzt und ausgeäthert, die wäbr. Phase abgetrennt, sofort mit eiskalter 20-proz. Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Absaugen des Äthers wurde fraktioniert, wobei nach einem Vorlauf von 5 g unverändertem Acetessigester 15.0 g (40% d.Th.)  $\alpha$ -Acetylmercapto-acetessigester vom Sdp.<sub>12</sub> 123° erhalten wurden.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$  (204.2) Ber. C 47.04 H 5.92 S 15.70 Gef. C 46.88 H 5.98 S 15.97

150.0 mg Subst.: Ber. 7.4 ccm 0.1*n*KOH Gef. 7.2 ccm 0.1*n*KOH (gegen Phenolphthalein).

$\alpha$ -Mercapto-acetessigester (IIIa bzw. IIIb): 15 g  $\alpha$ -Acetylmercapto-acetessigester (I) in 50 ccm 2*n* absol. alkohol. HCl wurden 2 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen, wobei sich die Lösung gelb färbte. Anschließend wurde Alkohol und Essigester i. Vak. abgeseugt und der Rückstand i. Hochvak. fraktioniert, wobei z. Tl. Schwefelwasserstoff abgegeben wurde. Zunächst gingen aus einem Luftbad von 60° bei 0.01 Torr 7.1 g (60% d. Th.)  $\alpha$ -Mercapto-acetessigester über, ein gelbes Öl, das mit Eisen(III)-chlorid eine unbeständige Rotfärbung gibt.

$C_6H_{10}O_2S$  (162.2) Ber. C 44.43 H 6.21 S 19.77 Gef. C 45.46 H 6.20 S 19.75

57.0 mg Sbst.: Ber. 3.5 ccm 0.1*n*J (f. 1 Äquiv.); gef. 3.8 ccm 0.1*n*J.

Anschließend gingen aus einem Luftbad von 100–110° bei 0.01 Torr 2.0 g des unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff entstandenen Kondensationsproduktes der wahrscheinlichen Konstitution VI über.

$C_{18}H_{18}O_6S$  (290.3) Ber. C 49.64 H 6.25 S 11.04 Gef. C 50.04 H 6.36 S 11.59

588.2 mg Sbst. wurden in überschüss. 0.1*n*KOH gelöst und nach mehrstündigem Stehenlassen gegen Phenolphthalein zurücktitriert.

Ber. 20.2 ccm 0.1*n*KOH (f. 1 Äquiv.); gef. 19.2 ccm 0.1*n*KOH.

Umsetzung mit Phenylhydrazin: 2.5 g der höher siedenden Fraktion wurden in 3 ccm Methanol gelöst und 3.0 g Phenylhydrazin zugefügt. Das Gemisch erwärmte sich unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung. Die Reaktion wurde auf dem Wasserbad beendet, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand in wenig heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich rote Nadeln vom Schmp. 156° aus; der Misch-Schmp. mit 4-Benzolazo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (VII)<sup>6</sup>) zeigte keine Erniedrigung.

$\alpha,\alpha$ -Diacetylmercapto-acetessigester (II): Arbeitet man das bei der Umsetzung von 24.0 g Acetessigester und 20.0 g Acetyl-schwefelchlorid erhaltene Reaktionsprodukt ohne vorherige Reinigung über das Alkalisalz direkt durch Destillation auf, so erhält man nach einem Vorlauf von unverändertem Acetessigester ein bei 12 Torr zwischen 120–150° siedendes Gemisch. Durch mehrfaches, sorgfältiges Fraktionieren über eine Vigreux-Kolonne gelingt die Trennung in  $\alpha$ -Acetylmercapto-acetessigester (I) und  $\alpha,\alpha$ -Diacetylmercapto-acetessigester (II) vom Sdp.<sub>12</sub> 148–150°.

$C_{10}H_{14}O_6S_2$  (278.3) Ber. C 43.15 H 5.07 S 23.04 Gef. C 42.11 H 5.46 S 23.45

Löst man 5.0 g Sbst. in 15 ccm 2*n* absol. alkohol. HCl, so beobachtet man Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von elementarem Schwefel. Nach 24 Stdn. wurde die alkohol. Lösung eingedunstet. Der Rückstand destillierte bei 0.01 Torr aus einem Luftbad von 100–110°; es wurden 4.0 g Destillat erhalten, dessen Eigenschaften und Analysendaten auf das Thiopyran-Derivat VI hindeuteten.

$C_{12}H_{18}O_6S$  (290.3) Ber. C 49.64 H 6.25 S 11.04 Gef. C 49.56 H 6.33 S 11.92<sup>12)</sup>

Oxydation von  $\alpha$ -Mercapto-acetessigester mit Jod: 3.2 g  $\alpha$ -Mercapto-acetessigester wurden in 30 ccm absol. Alkohol gelöst und mit einer alkohol. Lösung von 2.5 g Jod versetzt. Nach 24stdg. Stehenlassen wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der nach Verdunsten des Äthers hinterbliebene Rückstand wurde aus einem Luftbad von 100–110° bei 0.01 Torr destilliert. Ausb. 2.1 g (73% d. Th.).

$C_{12}H_{18}O_6S$  (290.3) Ber. C 49.64 H 6.25 S 11.04 Gef. C 49.97 H 6.37 S 11.92<sup>12)</sup>

Umlagerung von  $\alpha,\alpha$ -Thio-bis-acetessigester (IV): 10.0 g  $\alpha,\alpha$ -Thio-bis-acetessigester<sup>3)</sup> wurden in 2*n* absol. alkohol. HCl gelöst und 12 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Nach Eindampfen auf dem Wasserbad wurde bei 0.01 Torr aus einem Luftbad von 110° destilliert, wobei 2.0 g einer Substanz erhalten wurden, die dieselben Eigenschaften zeigte wie das beschriebene Kondensationsprodukt aus 2 Moll. Mercapto-acetessigester.

$C_{12}H_{18}O_6S$  (290.3) Ber. C 49.64 H 6.25 S 11.04 Gef. C 49.91 H 6.27 S 11.64

Die gleiche Substanz erhält man aus  $\alpha,\alpha$ -Thio-bis-acetessigester auch beim Stehenlassen mit etwas Pyridin in absol. Alkohol, wobei sich die Lösung nach kurzer Zeit ebenfalls rot färbt.

<sup>12)</sup> Die zu hohen Schwefelwerte erklären sich dadurch, daß unter den Destillationsbedingungen auch elementarer Schwefel flüchtig ist, der sich zum größten Teil kristallin im Kühlrohr abscheidet.

Bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin wird aus dem Umlagerungsprodukt, wie oben beschrieben, 4-Benzolazo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (VII) erhalten. Auch beim Behandeln mit Lauge findet man den einem Äquivalent entsprechenden Verbrauch. Thio-bis-acetessigester verbraucht demgegenüber zwei Äquivalente Lauge. 0.5423 g Sbst. in überschüss. 0.1*n*KOH gelöst und nach mehrstdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur zurücktitriert:

Ber. 37.4 ccm 0.1*n*KOH (f. 2 Äquivalente); gef. 37.1 ccm 0.1 *n* KOH.

Diacetyl-acetylmercapto-methan (VIII): 18.5 g Acetylaceton reagierten mit 20.0 g Acetyl-schwefelchlorid unter lebhafter Erwärmung und Chlorwasserstoff-Entwicklung. Die Reaktion wurde durch kurzes Erhitzen auf 110° beendet und die Lösung anschließend fraktioniert. Nach einem Vorlauf von unverändertem Acetylaceton wurden 20 g (63% d.Th.) Diacetyl-acetylmercapto-methan vom Sdp.<sub>12</sub> 106–107° erhalten, die beim Abkühlen erstarrten. Schmp. 40–41° (aus Äthanol oder Ligroin).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S (174.2) Ber. C 48.26 H 5.78 S 18.40

Gef. C 48.53 H 5.89 S 18.25 Mol.-Gew. (kryosk. in Benzol) 170

542.2 mg Sbst.: Ber. 31.1 ccm 0.1*n*KOH; gef. 31.2 ccm 0.1*n*KOH (gegen Phenolphthalein).

Diacetyl-methylmercaptan (IX): 20.0 g Diacetyl-acetylmercapto-methan blieben in 250 ccm 0.5*n* absol. alkohol. HCl 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Die orangefarbene Lösung wurde i. Vak. eingedunstet und der Rückstand fraktioniert. Als erste Fraktion gingen 2.3 g (15% d.Th.) schwach gelblich gefärbtes Diacetyl-methylmercaptan vom Sdp.<sub>12</sub> 70–72° über.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S (132.2) Ber. C 45.43 H 6.10 S 24.26 Gef. C 45.14 H 5.94 S 24.12

124.4 mg Sbst. verbrauchten 9.40 ccm 0.1*n*J, ber. 9.41.

Zur präparativen Isolierung des Oxydationsproduktes wurden 2.0 g Sbst. in einem Gemisch von 50 ccm Äthanol und 0.5 ccm Salzsäure gelöst und eine äthanol. Lösung von 1.9 g Jod zutropfen gelassen. Sodann wurde Wasser zugefügt und die nach mehrstdg. Stehenlassen abgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Schmp. (aus Äthanol) 90–91°, im Misch-Schmp. mit Bis-diacetylmethyl-disulfid (X)<sup>10)</sup> keine Erniedrigung, Ausb. 1.95 g (97% d.Th.).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (262.3) Ber. C 45.78 H 5.38 S 24.44 Gef. C 45.65 H 5.42 S 24.44

Der nach Abdestillieren des Diacetyl-methylmercaptans hinterbliebene viscosse, orangefarbene Rückstand lieferte aus einem Luftbad von 80–90° bei 0.01 Torr ein orangefarbenes, viscoses Destillat das wahrscheinlich 2.5-Dimethyl-3.6-diacetyl-1.4-dithiin (XI) ist, nicht den für das Mercaptan charakteristischen Geruch hat und keine Jodlösung verbraucht.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (228.3) Ber. C 52.60 H 5.29 S 28.08

Gef. C 52.40 H 6.24 S 28.15 Mol.-Gew. (kryosk. in Benzol) 227

Beim 1stdg. Stehenlassen einer Lösung von 0.3244 g Sbst. in 50 ccm 0.1 *n* alkohol. KOH unter leichtem Erwärmen auf dem Wasserbad und gelegentlichem Umschwenken trat eine Verfärbung nach Dunkelrot und Abscheidung von elementarem Schwefel ein. 5 ccm dieser Lösung wurden, mit 100 ccm Methanol verdünnt, mit 0.1*n*HCl gegen Phenolphthalein bis zur Farbgleichheit mit einer Vergleichslösung titriert. Gef. 28.3 ccm 0.1 *n* KOH, ber. 28.5 ccm (f. 2 Äquivv.). Bei einem zweiten Versuch wurden für 205.9 mg Sbst. 18.0 ccm 0.1 *n* KOH verbraucht, ber. 18.1 ccm. Bei einem dritten Ansatz wurden 146.0 mg Sbst. in analoger Weise verseift, 10 ccm der erkalteten Lösung mit 40 ccm 10-proz. Schwefelsäure versetzt und aus einem 200-ccm-Rundkolben, der über einen Reitmair-Aufsatz mit einem absteigenden Kühler verbunden war, destilliert. Es wurde zunächst eine Fraktion von etwa 20 ccm aufgefangen und die übergegangene Essigsäure gegen Phenolphthalein titriert. Zum Rückstand wurden 20 ccm Wasser gegeben, wieder 20 ccm abdestilliert und titriert. Dies wurde so oft wiederholt, bis keine Säure mehr im Destillat zu titrieren war. Verbrauch wurden 0.85 ccm, 0.65 ccm, 0.5 ccm, 0.3 ccm und 0.2 ccm, insgesamt also 2.50 ccm 0.1*n*KOH, ber. 2.55 ccm (f. 2 Äquivv.).

1.1-Diacetyl-1-acetylmercapto-äthan (XII): 15.0 g Acetyl-schwefelchlorid reagierten mit 15.5 g Methylacetylaceton sehr lebhaft unter Erwärmung bis zum

Sieden und Chlorwasserstoff-Abspaltung. Bei der anschließenden Destillation wurde nach einem Vorlauf von unverändertem Methyl-acetylaceton 5.5 g (22% d.Th.) einer gelblichen, viscosen Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 130–132° erhalten.

$C_8H_{12}O_3S$  (188.2) Ber. C 51.04 H 6.42 S 17.03 Gef. C 50.55 H 6.32 S 16.99

Acetyl-benzoyl-acetylmercapto-methan (XIII): Eine Lösung von 16.2 g Benzoylaceton in Kohlenstofftetrachlorid wurde mit 11.0 g Acetyl-schwefelchlorid 3–4 Stdn. im Stickstoff-Strom auf 50–60° erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgesaugt und der Rückstand bei 0.05 Torr aus einem Luftbad von 105 bis 115° destilliert. Die erhaltenen 7.5 g zitronengelben Öls wurden anschließend in eiskalter Natronlauge gelöst. Nach dem Ausäthern wurde die wäßr. Phase sofort mit eiskalter 20-proz. Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Absaugen des Äthers i. Vak. hinterblieben 7.0 g (29% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 105° (aus Methanol).

$C_{12}H_{12}O_3S$  (236.3) Ber. C 61.00 H 5.12 S 13.57 Gef. C 60.96 H 5.27 S 13.39

122.7 mg Subst.: Ber. 5.19 ccm 0.1*n* KOH; gef. 5.20 ccm 0.1*n* KOH (gegen Phenolphthalein).

Acetylmercapto-aceton (XIV): Das Gemisch von 9.0 g Acetyl-schwefelchlorid und 10.0 g sorgfältig gereinigtem Aceton reagierte unter Chlorwasserstoff-Abspaltung so lebhaft, daß es nach einigen Min. ins Sieden kam. Die Reaktion wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbad unter Durchleiten von Stickstoff beendet; anschließend wurde fraktioniert, wobei 3.2 g (30% d.Th.) einer schwach gelben Flüssigkeit vom Sdp.<sub>15</sub> 95–97° erhalten wurden.

$C_6H_8O_3S$  (132.2) Ber. C 45.43 H 6.10 S 24.26 Gef. C 45.40 H 6.14 S 24.34

2.5-Dimethyl-2.5-endoxy-1.4-dithian (XV): 10.0 g Acetylmercapto-aceton wurden in 300 ccm 0.1 *n* alkohol. Salzsäure einige Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Sodann wurde i. Vak. eingengt und das hinterbliebene Öl aus einem Luftbad von 50–55° bei 0.01 Torr destilliert, wobei eine gelbliche Flüssigkeit mit terpenartigem Geruch überging. Ausb. 4.8 g (78% d.Th.).

$C_8H_{10}OS_2$  (162.3) Ber. C 44.41 H 6.21 S 39.52 Gef. C 44.41 H 6.70 S 39.17

Disulfon: Darstellung aus 8.1 g der Verb. XV in 81 g Eisessig mit 23.2 g Kaliumpermanganat nach der Vorschrift von O. Hromatka und E. Engel<sup>11)</sup>, wobei 4.8 g (42% d.Th.) 2.5-Dimethyl-2.5-endoxy-tetramethylen-1.4-disulfon (XVI) vom Schmp. 225° erhalten wurden.

$C_8H_{10}O_5S_2$  (226.3) Ber. C 31.86 H 4.46 S 28.34 Gef. C 32.00 H 4.49 S 28.21

1-Acetylmercapto-cyclohexanon-(2) (XVII): 19.6 g Cyclohexanon und 22.1 g Acetyl-schwefelchlorid reagierten so lebhaft unter Chlorwasserstoff-Abspaltung miteinander, daß das Gemisch trotz Außenkühlung ins Sieden geriet. Aus dem dunkelroten Reaktionsprodukt ließen sich aus einem Luftbad von 65–75° bei 0.01 Torr nur geringe und bei verschiedenen Versuchen wechselnde Mengen der gesuchten Substanz gewinnen, da eine im Verlauf der Destillation eintretende Schwefelabscheidung nicht zu vermeiden war.

$C_8H_{12}O_3S$  (172.2) Ber. C 55.79 H 7.02 S 18.61 Gef. C 56.76 H 7.33 S 17.96