

hufs Reinigung ward die Base in heissem Alkohol gelöst und in die 5fache Menge Wasser gegossen. So wurden weisse glänzende Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei $110-111^{\circ}$ liegt. Die Base ist optisch activ und zeigt in alkoholischer Lösung ein Drehungsvermögen von $+10^{\circ}$.

Das Golddoppelsalz derselben fällt ölig aus, krystallisirt aber allmählich zu glanzlosen, tief gelben Krystallen. Das Salz scheint in heissem Wasser schwerer löslich zu sein als Atropingold und schmilzt bei $146-147^{\circ}$ (Atropingold bei 134°).

Das Linksatropin wurde als krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 111° erhalten. Das Drehungsvermögen haben wir noch nicht genau festgestellt. Das Goldsalz bildet glänzende Krystallschuppen, welche dem Hyoscyamingold ähnlich sehen, aber schon bei 146° schmelzen, während der Schmelzpunkt des letzteren bei 159° liegt.

Das hier dargestellte Linksatropin ist daher dem Hyoscyamin ziemlich ähnlich, aber doch noch verschieden davon. Es erklärt sich dies daraus, dass im Hyoscyamin 2 wirksame asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind (vergl. Ladenburg, diese Ber. XXI, 3065), während in der hier beschriebenen synthetischen Base nur eines der beiden Kohlenstoffatome wirksam ist. Es wird also zur Synthese des Hyoscyamins nöthig werden, auch das Tropin zu spalten, um dann, von Linkstropin und Linkstropasäure ausgehend, dasselbe darzustellen.

Auch derartige Versuche beabsichtige ich demnächst anzustellen.

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

[II. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Grodzki.)

In einer früheren Abhandlung wurde gezeigt¹⁾, dass durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aceton bei Gegenwart von Condensationsmitteln als Hauptproduct Trithioacetone $C_9H_{18}S_3$ und in geringerer Menge eine nicht flüchtige gut krystallisirende Verbindung $C_{15}H_{28}S_4$ gebildet wird, welche wir Tetrathioacetone genannt haben.

Unmittelbar nach jener Publikation theilte Hr. Dr. Benno Jaffé dem Einen von uns mit, dass er denselben Gegenstand untersucht und in der Hauptsache dieselben Resultate erhalten habe. Hr. Dr. Jaffé hatte

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1035.

ferner die Freundlichkeit, uns durch Uebersendung seiner Präparate und durch Ueberlassung der von ihm gewonnenen Rohproducte bei der weiteren Verfolgung der schwefelhaltigen Derivate des Acetons in liberalster Weise zu unterstützen, wofür wir demselben um so lebhafteren Dank schulden, als wir selbst durch äussere Umstände an der weiteren Bereitung unseres Untersuchungsmateriales verhindert waren.

Im Folgenden soll über das erste Product der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Aceton und ferner über die Producte der Oxydation des Trithioacetons berichtet werden.

Wir haben schon bei den ersten Versuchen beobachtet, dass das Trithioaceton und das Tetrathioaceton nicht die einzigen Producte der Reaction zwischen Aceton und Schwefelwasserstoff darstellen, sondern dass hierbei noch ein leicht flüchtiger Körper gebildet wird, dessen Isolirung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, weil er einerseits leicht veränderlich, andererseits sehr schwer vom Trithioaceton getrennt werden kann. Allein diese Hindernisse liessen sich wohl überwältigen; unsere Versuche in dieser Richtung scheiterten aber an dem Umstande, dass jener Stoff einen fürchterlichen Geruch besitzt, welcher in erstaunlich kurzer Zeit sich verbreitet und ganze Stadttheile verpestet. Obschon wir denselben in reinem Zustande nicht in Händen hatten, können wir doch aus verschiedenen Beobachtungen den Schluss ziehen, dass derselbe nichts anderes als das einfach geschwefelte Aceton C_3H_6S ist, welches, ganz ebenso wie es Marckwald¹⁾ für den einfachen Thioaldehyd C_2H_4S gezeigt hat, im freien Zustande existiren kann. Dafür, dass die Polymerisation des Thioacetons zu Trithioaceton unter dem Einflusse der Salzsäure allmählich erfolgt, spricht der Umstand, dass der flüchtige, stark riechende Körper in dem frisch bereiteten Reactionsproduct in wesentlich reicherer Menge sich findet, als in solchen Rohproducten, welche nach Beendigung der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in gut verschlossenen Gefässen eine Zeit lang aufbewahrt wurden.

Die Intensität des Geruches dieser Substanz übertrifft nach unseren Wahrnehmungen Alles, was in dieser Hinsicht von stark riechenden Stoffen bekannt geworden ist. Derselbe macht sich nicht sowohl innerhalb des Laboratoriums als ausserhalb desselben bis auf weite Entfernungen unangenehm bemerkbar. Wer eigene Erfahrungen in dieser Hinsicht gemacht hat, der wird leicht geneigt sein, Stoffe wie das Aethylmercaptan, das Aethylenmercaptan oder leicht flüchtige Sulfide im Vergleich mit dem geschwefelten Aceton als Körper von schwachem Geruch zu bezeichnen. Quantitative Versuche mit der reinen riechenden Substanz würden ohne Zweifel ergeben, dass die

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1830.

durch den Geruch noch wahrnehmbaren Mengen derselben fast unendlich klein sind, jedenfalls noch weit unterhalb derjenigen Werthe liegen, welche E. Fischer und F. Penzoldt ¹⁾ bei ihren interessanten Versuchen über die Empfindlichkeit des Geruchsinns bei Mercaptanen erzielt haben.

Wir müssen uns darauf beschränken, einige unserer Erfahrungen, welche nur ungefähre Schätzungen ermöglichen, anzuführen. Als einmal das frisch bereitete Reactionsproduct von 100 g Aceton concentrirter Salzsäure und Schwefelwasserstoff bei sorgfältiger Kühlung mit Wasserdampf destillirt wurde, verbreitete sich der Geruch in kurzer Zeit bis auf Entfernungen von $\frac{3}{4}$ Kilometer bis in weit abgelegene Stadttheile. Bewohner der dem Laboratorium benachbarten Strassen beschwerten sich darüber, dass die riechende Substanz bei manchen Personen Ohnmachtsanfälle, Uebelkeit und Erbrechen bewirkt hätte. Als ein anderes Mal eine Quantität von 30 g des schon einmal destillirten Rohproductes im Vacuum destillirt wurden, geriethen die Bewohner der angrenzenden Strassen in dieselbe Aufregung wie im ersterwähnten Falle. Bei beiden Destillationen fand ein merkbarer Verlust an Substanz durch Verflüchtigung nicht statt. Aeusserst geringe Mengen des schwefelhaltigen Körpers genügten also, um Millionen von Kubikmetern Luft zu verpesteten. Hierbei verdient bemerkt zu werden, dass der Geruch im Laboratorium nicht belästigender war, als wenn man mit bekannten Sulfiden und Mercaptanen arbeitet. Wir selbst haben an uns keine gesundheitschädlichen Wirkungen desselben beobachtet. Da indessen jedes Experiment mit der fraglichen Substanz einen Sturm von Klagen gegen das Laboratorium entfesselte, haben wir die Versuche, das Thioaceton selbst zu gewinnen, schon vor längerer Zeit aufgegeben ²⁾. Eine Bestätigung unserer Ansicht, dass der stark riechende Körper das einfache Thioaceton ist, gewannen wir noch auf anderem Wege.

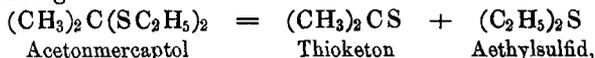
Wir beobachteten das Auftreten desselben Körpers beim Erhitzen des Acetonäthylmercaptols $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$. Dieses besitzt im reinen Zustande einen nicht unangenehmen ätherartigen Geruch. Beim Erhitzen auf über 160° bemerkt man sofort die Entwicklung des Geruches der aus Schwefelwasserstoff und Aceton gebildeten flüchtigen Substanz. Das genannte Mercaptol ist nicht ohne Zersetzung flüchtig; die Des-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 131.

²⁾ Die schnelle und weite Verbreitung des Geruches unserer Substanz war für uns besonders befremdend auch deshalb, weil bei Arbeiten mit grossen Mengen von Aethylenmercaptan und verschiedenen anderen Mercaptanen, welche in den Jahren 1886 und 1887 im hiesigen Laboratorium und nicht immer mit besonderer Vorsicht ausgeführt worden sind, seitens der Nachbarschaft nie wegen des Geruches geklagt worden ist.

tillation beginnt bei ca. 150°; bei schnellem Erhitzen steigt dann das Thermometer bis 190°, um dann wieder bis 160 und bis 140° zu fallen, je nachdem man mehr oder weniger rasch destillirt. Bei der Destillation in einem Colonnenapparat erhält man eine erste Fraction, welche schon weit unter 100° anfängt zu sieden. Dieselbe ist ein Gemenge von Aethylsulfid, dem geschwefelten Aceton mit anderen schwefelhaltigen Körpern, welches schwer zu trennen ist. Doch gelang der Nachweis des Aethylsulfides ¹⁾ durch Ueberführung desselben in Diäthylsulfon.

Die Zersetzung des Mercaptols beim Erhitzen erfolgt somit nach der Gleichung:



Diese Spaltung ist aber auch bei wiederholter Destillation nicht annähernd vollständig, und die Trennung der Zersetzungsproducte, unter welchen auch noch andere Substanzen auftreten, ist mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft.

Das Hauptproduct der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Aceton bei Gegenwart von Condensationsmitteln ist, wie früher gezeigt wurde, immer das Trithioaceton, welches durch Destillation mit Wasserdampf von dem gleichzeitig gebildeten Tetrathiopenton getrennt werden kann. Wird bei der Reaction nicht die concentrirteste Salzsäure angewendet, so entsteht das Tetrathiopenton gar nicht oder nur in Spuren. Zur Erzielung von Ausbeuten an letztgenannter Substanz ist es erforderlich, mit dem Schwefelwasserstoff noch gasförmige Salzsäure in das Gemisch von Aceton und Salzsäure einzuleiten.

Bei der Untersuchung des flüchtigen Theiles des Reactionsproductes haben wir unser Augenmerk besonders darauf gerichtet, ob ein dem Trithioaceton isomerer Körper in demselben enthalten sei, und ob neben dem geschwefelten Aceton auch eine sauerstoffhaltige Schwefelverbindung, wie bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyd, gebildet wird.

Letzteres ist nicht der Fall; es findet unter den angegebenen Bedingungen ein völliger Ersatz des Ketonsauerstoffs durch Schwefel statt. Die nach möglichster Abtrennung des Trithioacetons übrig bleibenden Oele liefern bei der Analyse fast genau den Schwefelgehalt des ersteren. Schwieriger zu beantworten ist die Frage, ob neben dem bei 24° schmelzenden Trithioaceton noch ein anderes niedriger schmelzendes Trithioaceton in den von ersterem getrennten Flüssigkeiten enthalten sei.

¹⁾ Das zur Darstellung des Mercaptols verwendete Mercaptan war frei von Aethylsulfid.

Dafür, dass dieses nicht der Fall ist, spricht zunächst der Umstand, dass die Ausbeuten an Trithioacetone um so bedeutender sind, je reiner das angewandte Aceton war, und ferner die Beobachtung, dass ganz geringe Beimengungen von Dithioacetone oder von Verunreinigungen anderer Art die Krystallisationsfähigkeit des Trithioacetons ganz aufheben.

Als einziger Unterschied des krystallisirten Trithioacetons von dem flüssig gebliebenen Oel wurde die leichter erfolgende Abspaltung von Schwefel aus dem letzteren beobachtet, wenn man weingeistige Lösungen beider Producte mit Bleiacetat oder Quecksilberchlorid versetzt. Dieselbe Eigenschaft zeigt das Dithioacetone. Durch dieses Verhalten wird der Schluss nahe gelegt, dass ausser dem Trithioacetone und dem Thioacetone, in geringer Menge auch das Dithioacetone bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Aceton unter den angegebenen Bedingungen gebildet wird, und dass das nach dem Auskrystallisiren des Trithioacetons übrig bleibende Oel nichts anderes als eben dieser Körper sei, welcher durch beigemengtes Dithioacetone an der Krystallisation verhindert wird.

Für die Richtigkeit dieses Schlusses spricht das gleichartige Verhalten des Oeles und des krystallisirten Trithioacetons bei der Oxydation, wobei die gleichen Producte gebildet werden, noch mehr aber der Umstand, dass man durch fractionirte Destillation des Oeles mit Wasserdampf aus demselben immer wieder Quantitäten des krystallisirten Körpers gewinnen kann.

Aus allen diesen und unseren früheren Beobachtungen geht mit einiger Sicherheit hervor, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aceton immer nur ein und dasselbe Trithioacetone gebildet wird. Dieses Ergebniss bedurfte im vorliegenden Falle eines sorgfältigen experimentellen Beweises, obwohl dasselbe mit der Theorie durchaus im Einklange steht, weil dieser Nachweis für die Untersuchung der bis jetzt unaufgeklärten Isomerieverhältnisse bei den geschwefelten Aldehyden von besonderer Bedeutung ist. Wir werden in einer folgenden Mittheilung zeigen, dass bei den Bedingungen, unter welchen wir das Trithioacetone darstellten, aus Acetaldehyd und Benzaldehyd immer 2 Trithioaldehyde gebildet werden.

Oxydation des Trithioacetons.

Concentrirte Salpetersäure wirkt mit explosionsartiger Heftigkeit auf das Trithioacetone ein, wobei eine völlige Zersetzung des letzteren unter Bildung von Schwefelsäure statt hat.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entstehen leicht mehrere Sulfone, welche

gut krystallisiren. Bei langsamer Einwirkung des Oxydationsmittels erhält man als Endproduct farblose Krystalle, welche in Wasser und den meisten Lösungsmitteln sehr schwer sich lösen, und das allgemeine Verhalten eines Sulfons zeigen. Die Zusammensetzung dieses Productes, welches wir in unserer früheren Mittheilung erwähnten, entspricht der Formel $C_9H_{18}S_3O_5$ und stellte sich als das Analogon eines Oxydationsproductes eines polymeren Thioaldehydes, $C_8H_{12}S_3O_5$, dar, welches Guareschi¹⁾ beschrieben hat.

Trotz dieser Analogie haben wir schon früher Zweifel daran, dass in jenem Oxydationsproducte ein einheitlicher Körper vorliege, ausgesprochen²⁾.

Bei Fortsetzung unserer Versuche gelang es in der That jenes Oxydationsproduct in zwei Substanzen $C_9H_{18}S_3O_5$ und $C_9H_{18}S_3O_4$ zu zerlegen. Hierzu war es erforderlich eine grössere Menge des ersten Productes 10—12 mal aus heissem Weingeist umzukrystallisiren.

Das Triacetontrisulfon, $C_9H_{18}S_3O_6$, fand sich in den schwerer löslichen Theilen des Gemenges und wurde schliesslich durch Umkrystallisiren aus Eisessig völlig gereinigt. Es bildet feine Nadeln, welche bei 302° (unc.) schmelzen und leicht sublimiren.

Der in Alkohol leichter lösliche Theil lieferte eine bei 208° schmelzende Substanz von der Zusammensetzung $C_9H_{18}S_3O_4$, welche sehr wahrscheinlich als das Disulfon des Trithioacetons anzusehen ist.

Hr. Dr. Jaffé hat, wie wir einer brieflichen Mittheilung desselben verdanken, das Acetontrisulfon direct als Endproduct bei der Oxydation des Trithioacetons erhalten und diesen Körper, von welchem er uns ein schönes Präparat freundlichst überliess, vor uns in reinem Zustand in Händen gehabt; der Schmelzpunkt desselben lag gleichfalls bei 302°.

Die Analysen der von Jaffé und von uns dargestellten Präparate ergaben Werthe, welche für die Formel $C_3H_6SO_2$ gut stimmen; dass letztere zu verdreifachen ist, geht aus dem früher Mitgetheilten hervor.

Analysen:

- I. 0.1931 g Substanz gaben 0.2418 g Kohlensäure = 34.12 pCt. Kohlenstoff und 0.1018 g Wasser = 5.85 pCt. Wasserstoff.
- II. 0.1948 g Substanz gaben 0.2422 g Kohlensäure = 33.91 pCt. Kohlenstoff und 0.1068 g Wasser = 6.091 pCt. Wasserstoff.
- III. 0.2379 g Jaffé's Präparat gaben 0.2963 g Kohlensäure = 33.96 pCt. Kohlenstoff und 0.1245 g Wasser = 5.81 pCt. Wasserstoff.
- IV. 0.113 g Substanz gaben 0.249 g Baryumsulfat = 30.26 pCt. Schwefel.

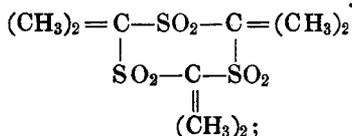
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **222**, 306.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1042.

Ber. für C ₃ H ₆ SO ₂			Gefunden			
			Jaffé's Präp.			
			I.	II.	III.	IV.
C ₃	36	33.96	34.12	33.91	33.96	— pCt.
H ₆	6	5.66	5.85	6.09	5.81	— »
S	32	30.19	—	—	—	30.26 »
O ₂	32	30.19	—	—	—	— »
	106	100.00				

Man erhält das Triacetontrisulfon leicht in erheblicher Menge, wenn man krystallisirtes Trithioacetone, oder das Oel, aus welchem letzteres abgeschieden wird, ohne weitere Reinigung mit Permanganat unter Zusatz von Schwefelsäure schnell und unter Erwärmen oxydirt.

Das Acetontrisulfon wird von Säuren und Alkalien nicht verändert, durch concentrirte Säuren wird es gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser unverändert gefällt. Rauchende Salpetersäure ist auch beim Kochen ohne alle Einwirkung. In kaltem Wasser ist es unlöslich; siedendes Wasser löst nur Spuren desselben auf. In heissem Weingeist, in Aether, Chloroform und Benzol ist es sehr schwer löslich. Am besten lässt es sich aus siedendem Eisessig umkrystallisiren; beim Erkalten krystallisirt es auch aus diesem Lösungsmittel fast völlig wieder aus, so dass eine Raoult'sche Moleculargewichtsbestimmung nicht ausgeführt werden konnte. Nach seiner Bildung kommt dem Sulfon folgende Constitution zu:



es ist isomer mit dem von Autenrieth¹⁾ aus dem Dithioacetone dargestellten Disulfonacetone, $(\text{CH}_3)_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} > \text{C}(\text{CH}_3)_2$, mit welchem es die grösste Aehnlichkeit besitzt.

Neben dem Endproducte der Oxydation des Trithioacetone, dem Acetontrisulfone, entstehen immer mehrere sauerstoffärmere Producte, welche gleichfalls das allgemeine Verhalten der Sulfone zeigen, deren völlige Trennung von einander aber mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist. Wir haben bisher nur einen dieser Körper im reinen Zustande gewonnen, welcher zuerst aus dem oben erwähnten Gemenge abgeschieden wurde. Er bildet sich besonders reichlich bei langsamer Oxydation des Trithioacetone und sammelt sich beim Umkrystallisiren des Oxydationsproductes aus Alkohol in den wein-

¹⁾ Diese Berichte XX, 375.

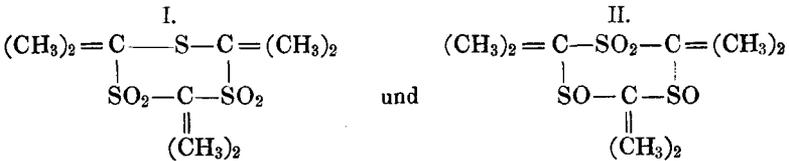
geistigen Mutterlauge an, aus welcher er beim Verdunsten in langen feinen Nadeln krystallisirt. Seine Zusammensetzung ist $C_9H_{18}S_3O_4$.

Analysen:

- I. 0.1859 g Substanz gaben 0.2581 g Kohlensäure = 37.86 pCt. Kohlenstoff und 0.1040 g Wasser = 6.22 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.115 g Substanz gaben 0.2780 g Baryumsulfat = 33.22 pCt. Schwefel.

Ber. für $C_9H_{18}S_3O_4$			Gefunden		
			I.	II.	
C ₉	108	37.76	37.86	—	pCt.
H ₁₈	18	6.29	6.22	—	»
S ₃	96	33.56	—	33.22	»
O ₄	64	22.39	—	—	»
	286	100.00			

Dieses Oxydationsproduct schmilzt bei 208°. Beimengungen von Trisulfonaceton erhöhen den Schmelzpunkt und vermindern die Löslichkeit desselben in Alkohol. In Wasser ist es ebenso unlöslich als das Trisulfon, in Alkohol, Aether, Chloroform löst es sich merklich leichter als letzteres. Für diesen Körper können folgende Constitutionsformeln in Betracht kommen:



Derselbe zeigt gegen Brom und gegen starke Salpetersäure ein Verhalten, welches mit der ersten der beiden Formeln im Einklange steht. Er löst sich in Brom auf, bei gelindem Erwärmen entsteht eine unbeständige Bromverbindung, welche unter Entwicklung von Strömen von Bromwasserstoff sich leicht zersetzt und beim Zusammenbringen mit Wasser Schwefelsäure liefert. Ein gleiches Verhalten ist von vielen Sulfiden bekannt. Rauchende Salpetersäure wirkt auf denselben bei gelindem Erwärmen oxydirend ein, unter Bildung reichlicher Mengen von Schwefelsäure, wie es früher beim Trithioaceton selbst, wo die Reaction sehr stürmisch verläuft, angegeben wurde. Dieses zweite Oxydationsproduct ist daher nach Formel I als das Disulfon des Trithioacetons anzusehen. Diese Formel findet eine fernere Begründung in dem Umstande, dass das Oxydationsproduct, dessen Zusammensetzung der Formel $C_9H_{18}S_3O_5$ entsprach, als ein Gemenge der Körper $C_9H_{18}S_3O_4$ und $C_9H_{18}S_3O_6$ erkannt worden ist.

Freiburg i/B., Universitätslaboratorium.