

Krystallisation von einander getrennt werden können. Ueber diese Versuche soll später berichtet werden.

Für die Richtigkeit der entwickelten Ansicht über die aus Schwefelwasserstoff und Aldehyden gebildeten Verbindungen spricht endlich auch das Verhalten des von Marckwald<sup>1)</sup> entdeckten einfachen Thioacetaldehyds,  $\text{CH}_3\cdot\text{CHS}$ . Dieser Körper verbindet sich mit Wasser leicht zu dem Oxyäthylmercaptan,  $\text{CH}_3\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , welcher mit Bleilösung gelbe Niederschläge liefert und beim Stehen unter Wasserabspaltung in die öligen Producte sich verwandelt, welche Marckwald als polymere Thioaldehyde betrachtete. Ich habe das Verhalten der aus reinem Thioacetaldehyd gebildeten öligen Producte mit dem beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aldehydlösung gewonnenen Oele verglichen und in den Eigenschaften beider Körper eine beinahe völlige Uebereinstimmung gefunden, welche bei der Analyse wegen des wechselnden Schwefel- und Sauerstoffgehaltes, wie leicht erklärlich ist, nicht in gleichem Maasse zu Tage tritt.

Die leichte Veränderlichkeit des Thioacetaldehyds ist, wie Marckwald beobachtet hat, wesentlich durch die Gegenwart des Wassers bedingt. Befreit man den Thioaldehyd durch wiederholte Destillation so weit als möglich von Wasser, so lässt er sich in zugeschmolzenen Röhren als leicht bewegliche, gegen  $40^\circ$  siedende Flüssigkeit eine Zeit lang unverändert aufbewahren.

Freiburg i/Br. Universitäts-Laboratorium.

## 9. E. Baumann und R. Camps: Ueber Thioaldehyde.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Ueber die Oxydation des Trithioformaldehyds.

In der ersten Mittheilung wurde gezeigt, dass das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tri-thioacetaldehyd mit Permanganat in saurer Lösung leicht zu einem durch seine grosse Beständigkeit ausgezeichneten Trisulfon,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{O}_6$ , oxydirt werden können. Noch bevor die Untersuchung dieser Körper, bei welcher besonders die dabei etwa zu Tage tretenden Isomerieverhältnisse zu berücksichtigen sind, abgeschlossen ist, erschien es von Wichtigkeit zu ermitteln, ob auch der Trithioformaldehyd zu einem Sulfon sich oxydiren lässt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1826.

Der Versuch ergab, dass diese Oxydation mit grösster Leichtigkeit sich ausführen lässt und dass das Endproduct derselben ein Sulfon von sehr merkwürdigen Eigenschaften ist.

Obschon der Trithioformaldehyd ebenso wenig als die bei der Oxydation aus ihm gebildeten Producte in Wasser löslich sind, lässt sich die Oxydation am besten in der Art bewirken, dass man den mit verdünnter Schwefelsäure angeriebenen Thioaldehyd mit gesättigter Permanganatlösung zusammenbringt und schüttelt, so lange als letztere noch entfärbt wird, schliesslich wird mit überschüssigem Permanganat bei Wasserbadtemperatur weiter oxydirt. Das am Ende noch vorhandene Permanganat wird mit schwefliger Säure entfärbt, alsdann wird die Flüssigkeit mit verdünnter Natronlauge stark übersättigt, auf dem Wasserbade digerirt und abfiltrirt. Beim Ansäuern des Filtrates wird ein weisser in Wasser unlöslicher Körper gefällt, welcher je nach dem Verlaufe der Oxydation zum grösseren oder kleineren Theile aus Trimethyltrisulfon und unvollständig oxydirten Producten besteht.

Ersteres erhält man leicht rein dadurch, dass man den Niederschlag in verdünnter Sodalösung in der Wärme auflöst; beim Erkalten dieser Lösung krystallisiren in gut ausgebildeten nadelförmigen Krystallen mit einer geringen Menge des Trisulfons die nicht völlig oxydirten Producte aus.

Aus der von diesen Krystallen abfiltrirten Lösung wird durch Säuren das Trisulfon als Krystallpulver gefällt, welches weiterer Reinigung nicht mehr bedarf.

Die Analyse ergab die für die Formel  $C_3H_6S_3O_6$  gut stimmenden Werthe:

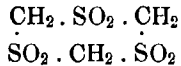
- I. 0.3657 g Substanz gaben 0.2036 g Kohlensäure = 15.18 pCt. Kohlenstoff und 0.080 g Wasser = 2.43 pCt. Wasserstoff.  
 II. 0.4316 g Substanz gaben 0.2411 g Kohlensäure = 15.23 pCt. Kohlenstoff und 0.1000 g Wasser = 2.57 pCt. Wasserstoff.  
 III. 0.202 g Substanz gaben 0.608 g Baryumsulfat = 41.33 pCt. Schwefel.  
 IV. 0.217 g Substanz gaben 0.651 g Baryumsulfat = 41.19 pCt. Schwefel.

	Berechnet		Gefunden			
	für $C_3H_6S_3O_6$		I.	II.	III.	IV.
C <sub>3</sub>	36	15.38	15.18	15.23	—	— pCt.
H <sub>6</sub>	6	2.56	2.43	2.57	—	— >
S <sub>3</sub>	96	41.03	—	—	41.33	41.19 >
O <sub>6</sub>	96	41.03	—	—	—	— >
	234	100.00				

Das Trimethyltrisulfon ist in Wasser, verdünnten Säuren, Weingeist, Aether, Chloroform, Eisessig gleich unlöslich.

Es löst sich aber leicht in kalter Natronlauge, in Ammoniak beim Erwärmen, und in Sodalösung, aus welcher es beim Erhitzen Kohlensäure austreibt.

Die Constitution des Trisulfons ist durch diejenige des Trithioformaldehyds gegeben und wird durch folgende Formel ausgedrückt:



Das Trimethylentrisulfon ist durch dieselbe Beständigkeit ausgezeichnet, welche die aus dem Trithioketon und den Trithioaldehyden gebildeten Sulfone besitzen.

Concentrirte Salpetersäure oder Schwefelsäure sind auch beim Erwärmen ohne Einwirkung, in letzterer Säure löst sich das Sulfon beim Erhitzen und wird beim Erkalten und nach Zusatz von Wasser wieder gefällt, erst bei der Siedetemperatur der concentrirten Schwefelsäure findet geringe Zersetzung unter Entwicklung von schwefliger Säure statt. Dieses Verhalten benutzt man mit Vortheil zur Prüfung des Sulfons auf seine Reinheit; sind demselben sauerstoffärmere Producte beigemischt, so färbt sich die concentrirte Schwefelsäure schon bei mässigem Erwärmen mit der Substanz schwarz, und gleichzeitig wird unter reichlicher Entwicklung von Schwefeldioxyd Schwefel abgeschieden.

Beim Erhitzen in der Röhre sublimirt ein Theil des Sulfons unzersetzt, während ein anderer Theil desselben unter Entwicklung von schwefliger Säure verkohlt, bevor Schmelzung eintritt.

Durch die Stellung von 3 Methylengruppen zwischen je 2 Sulfonresten ( $\text{SO}_2$ ) besitzen alle 6 Wasserstoffatome des Trisulfons saure Eigenschaften.

Diesem Umstande verdankt das Trimethylentrisulfon eine seltene Reactionsfähigkeit. Man kann in demselben alle 6 Wasserstoffatome oder nur einen Theil derselben durch Alkyle ersetzen, am leichtesten gelingt die Einführung von Methylgruppen.

Löst man Trimethylentrisulfon in einem grösseren Ueberschuss von 10procentiger Natronlauge, setzt ein gleiches Volum Alkohol zur Lösung und überschüssiges Jodmethyl, und lässt diese Mischung über Nacht stehen, so ist anderen Tages die Flüssigkeit erfüllt mit zolllangen Nadeln einer in Wasser und Alkalien unlöslichen, in Alkohol schwer löslichen Substanz, welche bei  $302^\circ$  schmilzt, und in jeder Hinsicht identisch ist mit dem Triacetontrisulfon, welches B. Jaffé und Baumann und Fromm <sup>1)</sup> bei der Oxydation des Trithioacetons erhielten, und welches ferner bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natronlauge auf das Trisulfon aus den Trithioaldehyden gebildet wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2598 und 2609.

Es sind somit bei dieser Reaction in der Kälte alle 6 Wasserstoffatome durch 6 Methylgruppen ersetzt worden, im Sinne folgender Gleichung:



Die Reaction selbst verläuft quantitativ; unterstützt man sie durch Erwärmen, so erfolgt sie in wenigen Minuten.

Die Analyse bestätigt, dass ein Eintritt von 6 Methylgruppen in das Trimethyltrisulfon erfolgt war:

0.2124 g der bei 302° schmelzenden Substanz gaben 0.2642 g Kohlensäure = 33.92 pCt. Kohlenstoff und 0.1090 g Wasser = 5.69 pCt. Wasserstoff.

Ber. für Triacetontrisulfon $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{S}_3\text{O}_6$	Gefunden
C 33.96	33.92 pCt.
H 5.66	5.69 »

Wird eine geringere Menge von Alkali oder unzureichend Jodalkyl angewendet, so wird nur ein Theil der Wasserstoffatome ersetzt. Dabei entstehen natürlich immer Gemenge mehrerer Substanzen, welche ihrerseits wieder in Alkali löslich sind; die noch übrigen Wasserstoffatome können dann durch das schon eingeführte oder durch ein anderes Alkyl weiter ersetzt werden.

Eine unvollständige Methylierung wurde beispielsweise erzielt, als ca. 1 g Trimethyltrisulfon in 10 ccm 5procentiger Natronlauge gelöst und mit dem gleichen Volum einer weingeistigen Lösung von Methyljodid einige Minuten lang erwärmt wurde. Die anfangs klare Lösung erstarrte zu einem Krystallbrei glänzender Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel eines Dimethylsubstitutionsproductes ziemlich nahe kam. Dieser Körper bräunte sich beim Erhitzen über 300° und schmolz unter Zersetzung zwischen 330 und 340°.

0.1857 g dieser Substanz gaben 0.1618 g Kohlensäure = 23.76 pCt. Kohlenstoff und 0.0696 g Wasser = 4.16 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $\text{C}_3\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{S}_3\text{O}_6$	Gefunden
C 22.9	23.76 pCt.
H 3.82	4.16 »

Jedenfalls lag hier ein Gemenge von mindestens 2 Substanzen vor, welches aber bei weiterer Einwirkung von Natronlauge und Methyljodid wieder das Endproduct dieser Einwirkung, das Triacetontrisulfon, lieferte.

Neben dem Trimethyltrisulfon entstehen bei der Oxydation sauerstoffärmere Producte, welche in Natronlauge und in Sodalösung schwerer als das Trisulfon sich lösen und beim Erkalten wieder auskrystallisiren, während reines Trisulfon in Lösung bleibt.

Bei der Reinigung des Rohproductes in der früher angegebenen Weise durch Lösen desselben in heisser Sodalösung krystallisirte beim

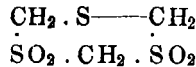
Erkalten in farblosen Nadeln eine Substanz, deren Analyse zu der Formel  $C_3H_6S_3O_5$  passende Werthe lieferte.

- I. 0.2965 g Substanz gaben 0.1785 g Kohlensäure = 16.41 pCt. Kohlenstoff und 0.0750 g Wasser = 2.81 pCt. Wasserstoff.  
 II. 0.193 g Substanz gaben 0.6245 g Baryumsulfat = 44.43 pCt. Schwefel.  
 III. 0.1730 g Substanz gaben 0.5570 g Baryumsulfat = 44.2 pCt. Schwefel.

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_3H_6S_3O_5$		I.	II.	III.
C <sub>3</sub>	36	16.51	16.41	—	—
H <sub>6</sub>	6	2.75	2.81	—	—
S <sub>3</sub>	96	44.04	—	44.43	44.2
O <sub>5</sub>	80	36.70	—	—	—
	218	100.00			

Ein analog zusammengesetztes Oxydationsproduct,  $C_9H_{18}S_3O_5$ , wurde früher aus dem Trithioacetone gewonnen<sup>1)</sup>; bei genauerer Prüfung erwies sich aber der aus dem Trithioacetone erhaltene Körper als ein Gemenge des Disulfons,  $C_9H_{18}S_3O_4$ , und des Trisulfons,  $C_9H_{18}S_3O_6$ . Dasselbe Verhalten zeigt der aus dem Trithioformaldehyd gebildete Körper: durch wiederholte Behandlung mit Sodalösung gelang es, noch reines Trisulfon aus demselben abzuscheiden. Auch beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wurde das Trisulfon aus der Substanz  $C_3H_6S_3O_5$  gewonnen, während die sauerstoffärmere Verbindung unter Schwefelabscheidung dabei zerstört wurde.

Es wird von Interesse sein, das aus dem Trithioformaldehyd gebildete Disulfon genauer zu untersuchen. Dieser Körper, welchem die Formel:



zukommt, enthält nur 2 saure Wasserstoffatome und bildet das Ausgangsmaterial für die Gewinnung zahlreicher Abkömmlinge, welche bei der weiteren Oxydation Trisulfone von einer im Voraus zu bestimmenden Constitution liefern werden, in welchem weitere 4 Wasserstoffatome leicht ersetzbar sind.

Wir beabsichtigen die Untersuchung der ringförmig gebundenen Trisulfone auch nach anderen Richtungen hin weiter zu führen.

Freiburg i. Br. Universitäts-Laboratorium.

<sup>1)</sup> Baumann und Fromm, loc. cit.