

war, wurde die Flüssigkeit mit wässriger schwefliger Säure bis zur völligen Entfärbung und Lösung versetzt und dann ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterliess ein dickes, nach Buttersäure riechendes Oel, welches in der Kälte zu Krystallen erstarrte, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Essigäther glasglänzende, bei 53—54° schmelzende Blättchen bildeten und höchst wahrscheinlich aus dem bislang unbekanntem und, wie es scheint, nach den gewöhnlichen Methoden nicht zu erhaltenden Methyläther der β -Naphtalinsulfonsäure bestehen.

Der geringe in Petroleumäther unlösliche Antheil des Productes aus Chlorkohlensäureester und sulfinsaurem Salze (R) schmolz zwischen 92 und 93° und besteht wahrscheinlich aus dem bei der Reaction gebildeten Naphtylsulfonameisensäureäther: $C_{10}H_7SO_2 \cdot COOCH_3$.

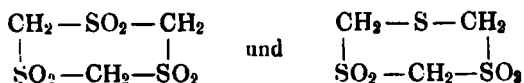
Das zum Vergleich mit dem Naphtylsulfinsäuremethyläther aus sulfinsaurem Natrium und Jodmethyl dargestellte β -Naphtylmethylsulfon bildete rechteckige, lebhaft glasglänzende, geruchlose und bei 139—140° schmelzende Tafeln, die nicht in Wasser, reichlich in heissem Weingeist und in Benzol löslich sind. Gegen Kalilauge wie auch gegen wässriges Kaliumpermanganat verhielten sie sich völlig indifferent.

32. R. Camps: Ueber das Trimethylentrisulfon.

(Eingegangen am 20. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit wurde gezeigt, dass der Trithioformaldehyd mit Kaliumpermanganat leicht oxydirt werden kann, und dass hierbei, wie bei der Oxydation des Trithioacetons¹⁾ zwei Producte, ein Trisulfon und ein Disulfonsulfid, gebildet werden.

Die Constitution dieser Verbindungen wird durch die Formeln:



ausgedrückt²⁾.

Beide Sulfone gehören zu der Klasse der sauren Sulfone. Diese Eigenschaft kommt, wie Fromm zuerst gezeigt hat, allen denjenigen

¹⁾ Baumann und Fromm, diese Berichte XXII, 2598.

²⁾ Baumann und Camps, diese Berichte XXIII, 69.

Sulfonen zu, welche einen Methylene- oder Methenylrest in directer Bindung mit zwei Sulfurylgruppen enthalten¹⁾.

Demnach sind alle 6 Wasserstoffatome des Trimethyltrisulfons leicht beweglich, während in dem Disulfonsulfid zwei »saure« Wasserstoffatome vorhanden sind. Beide Körper sind daher, wie schon früher bemerkt wurde²⁾, durch grosse Reactionsfähigkeit ausgezeichnet. Ihre genauere Kenntniss erschien aber besonders desshalb erwünscht, weil sie die Stammsubstanzen aller derjenigen Sulfone darstellen, welche aus den Trithioaldehyden und Trithioketonen gewonnen werden können. Ich habe desshalb, einer Anregung von Hrn. Prof. E. Baumann folgend, die genannten Producte einer eingehenden Untersuchung, über welche in dieser und der folgenden Abhandlung berichtet wird, unterzogen.

Die Oxydation des Trithioformaldehyds.

Als Ausgangsmaterial diente das Product der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine stark saure Lösung von Formaldehyd, welches aus nahezu reinem Trithioformaldehyd besteht³⁾. Dieses Product wird abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Man zerreibt es mit Schwefelsäure (von 5 pCt.) zu einem dünnen Brei und fügt zu letzterem unter beständigem Schütteln Permanganatlösung (von 5 pCt.) so lange noch Entfärbung eintritt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird das überschüssige Permanganat durch schweflige Säure zerstört und die Flüssigkeit durch Eintragen von festem Natronhydrat stark alkalisch gemacht. Dabei findet eine so starke Erwärmung statt, dass die Oxydationsproducte leicht und vollständig in die heisse alkalische Flüssigkeit übergehen, die durch Filtration vom Braunstein getrennt wird. Durch Fällen der erkalteten Flüssigkeit⁴⁾ mit concentrirter Salzsäure erhält man dann je nach dem Verlaufe der Oxydation ein wechselndes Gemenge von Trisulfon und Disulfonsulfid. Die Trennung dieser beiden Sulfone stützt sich auf die Fähigkeit des Trimethyltrisulfons mit Kalium ein schwer lösliches, gut krystallisirendes Salz zu bilden, während das Trimethylendisulfonsulfid durch einen Ueberschuss von Alkali in Lösung gehalten wird.

Löst man das Gemenge der beiden Sulfone in einem Ueberschuss von Kalilauge (von 10 pCt.) unter Erwärmung auf, so krystallisirt nach Verlauf von mehreren Stunden die Kaliumverbindung des Trimethyltrisulfons vollständig aus. Bei Anwendung von zu wenig

¹⁾ E. Fromm, Ann. Chem. Pharm. 253, 136.

²⁾ Baumann und Camps, loc. cit.

³⁾ Baumann, diese Berichte XXIII, 67.

⁴⁾ Aus der alkalischen Lösung krystallisirt bei längerem Stehen oder stärkerer Abkühlung das schwer lösliche Kaliumsalz des Trisulfons aus.

Alkali ist sie durch geringe Mengen von Trimethylendisulfonsulfid verunreinigt. In den Mutterlaugen ist das letztere gelöst und wird durch Ausfällen mit Salzsäure und wiederholtes Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser unter Zugabe von Thierkohle rein erhalten. Durch Umkrystallisiren des Kaliumsalzes des Trisulfons aus ätzkalihaltigem Wasser oder durch Ueberführung desselben in das leichter lösliche Natriumsalz wird das Trisulfon weiter gereinigt.

Eine andere Trennungsmethode für beide Körper besteht darin, dass man aus dem Sulfongemenge durch Lösen in überschüssiger Natronlauge (von 10 pCt.) einen Theil des Trisulfons als Natriumsalz isolirt, den in den Mutterlaugen gelösten anderen Theil durch concentrirte Chlorkaliumlösung als schwer lösliche Kaliumverbindung niederschlägt und aus den Mutterlaugen das Disulfonsulfid mit Salzsäure abscheidet.

Was die Ausbeute an beiden Sulfonen betrifft, so ist sie stets eine gute zu nennen, zumal wenn man dafür Sorge trägt, dass die Oxydationsmischung durch Abkühlen vor Erwärmung geschützt wird, die namentlich leicht beim Beginne der Operation einzutreten pflegt. Sucht man die Oxydation durch Erwärmen oder durch Zusatz von heisser und concentrirter Kaliumpermanganatlösung zu beschleunigen, so nimmt die Ausbeute an beiden Sulfonen erheblich ab, indem ein grosser Theil der Substanzen vollständig verbrannt wird. Einige Daten über die Ausbeuten, welche bei der Oxydation bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden, mögen hier Platz finden.

100 g Trimethylentrisulfid lieferten bei 60—80° 75 g Rohsulfon, das aus 60 g Trisulfon und 15 g Disulfonsulfid zusammengesetzt war; dieselbe Menge Sulfid ergab bei 20—30° 82 g Trisulfon und 35 g Disulfonsulfid, und bei Eiskühlung konnten aus gleicher Menge Ausgangsmaterial sogar 87 g Trisulfon und 48 g Disulfonsulfid erhalten werden. Aus diesen Angaben ist zu ersehen, dass die Ausbeute an beiden Sulfonen mit gesteigerter Temperatur abnimmt und an Disulfonsulfid sehr zurücktritt, während bei geringerer Erwärmung oder Abkühlung die Ausbeute an beiden Sulfonen zunimmt und das Disulfonsulfid im Verhältniss zur Menge des Trisulfons sogar erheblich vermehrt ist. In jedem Falle aber ist die Ausbeute niemals quantitativ, da einmal ein Theil des Trimethylentrisulfids sich der Oxydation entzieht, welcher im Braunstein zurückbleibt, andererseits aber eine weitergehende Zersetzung eintritt, wie sie z. B. bei der Oxydation des reinen bei 216° schmelzenden Sulfids in verdünnter Essigsäure durch reichliche Bildung von Schwefelsäure beobachtet wurde. Es werden also als Hauptproducte nur die beiden schon früher¹⁾ erhaltenen Substanzen gebildet.

¹⁾ Baumann und Camps, diese Berichte XXIII, 70.

Das Trimethylentrisulfon, $C_3H_6S_3O_6$

stellt, aus seinen Salzen durch Salzsäure ausgeschieden, ein weisses Krystallpulver dar, das in Wasser, verdünnten Säuren, Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig fast gleich unlöslich ist. Im Schmelzröhrchen ist es bei 340° noch nicht geschmolzen. Erhitzt man eine kleine Menge im Reagirrohr schnell über der Flamme, so sublimirt der grössere Theil in wolligen Flocken, der andere Theil aber erleidet unter Entwicklung von schwefliger Säure Zersetzung, bevor Schmelzung eintritt. Mit concentrirter Schwefelsäure tritt, wenn es vollkommen rein ist, beim Erhitzen eine farblose Lösung ein, aus welcher beim langsamen Erkalten das Sulfon in schneeweissen Nadeln auskrystallisirt. Haften ihm aber geringe Mengen eines sauerstoffärmeren Productes an, so färbt sich die Schwefelsäure schon beim gelinden Erwärmen gelb, dann milchig trübe und beim starken Erhitzen braun, gleichzeitig findet unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure an den Wandungen des Reagirrohres Abscheidung von Schwefel statt. Durch diese in der erwähnten Mittheilung von Baumann und Camps beschriebene Probe lassen sich alle ringförmigen Trisulfone von den sauerstoffärmeren Producten, den Disulfonsulfiden leicht unterscheiden und sie lässt auch bei den Disulfonen und Trisulfonen¹⁾ von der allgemeinen Formel $CH_2(SO_2-R)_2$ und $CH(SO_2-R)_3$ niemals im Stich.

In Alkalien ist es sehr leicht schon in der Kälte löslich, in Ammoniak beim Erwärmen, ebenso in Sodalösung, aus welcher es beim Erhitzen Kohlensäure austreibt. Aus allen diesen Lösungen wird es schon durch verdünnte Säuren, auch durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Beim Erhitzen mit Alkalien wird es nicht verseift.

Salze des Trimethylentrisulfons.

Das Natriumsalz, $C_3H_5NaS_3O_6 + H_2O$, wird leicht durch Auflösen von Trisulfon in Natronlauge (von 10 pCt.) unter Erwärmung erhalten. Aus nicht zu concentrirten Lösungen krystallisirt es beim Erkalten in schön ausgebildeten rechtwinklig rhombischen durchsichtigen Tafeln mit einem Molekül Krystallwasser:

- I. 0.5055 g dieses Salzes lieferten 0.1305 g Natriumsulfat = 8.36 pCt. Natrium.
- II. 0.7795 g dieses Salzes verloren bei 125° 0.0445 g Wasser = 6.59 pCt. Wasser.

Ber. für $C_3H_5NaS_3O_6 + H_2O$	Gefunden
Na 8.39	8.36 pCt.
H ₂ O 6.57	6.59 »

¹⁾ E. Laves, Inaug.-Diss., Würzburg 1891 »Zur Kenntniss der Polysulfone«.

An der Luft zieht es leicht Kohlensäure an, indem oberflächlich unter Verwitterung Trisulfon ausgeschieden wird. Das Salz giebt dann mit Wasser eine trübe Lösung, die durch Filtration oder durch Zusatz einiger Tropfen Natronlauge klar wird, um beim längeren Verweilen an der Luft durch Abscheidung von Trisulfon und Bildung von Natriumcarbonat dieselbe Veränderung zu erfahren. Fügt man zu der wässrigen, concentrirten, heissen Lösung eine nicht zu verdünnte Chlorkalium- oder Kaliumsulfatlösung, so krystallisirt das schwer lösliche Kaliumsalz in kurzer Zeit aus.

Das Kaliumsalz, $C_3H_5KS_3O_6$. Ausser nach obiger Methode wird es auch durch Auflösen von Trisulfon in heisser Kalilauge in kleinen derben Prismen ohne Krystallwasser erhalten, die in kaltem Wasser und in kalter verdünnter Natronlauge schwer löslich sind.

Der für die Formel $C_3H_5KS_3O_6$ berechnete Kaliumgehalt = 14.33 pCt. Kalium wurde durch die Analyse bestätigt.

I. 0.5810 g Salz gaben 0.1850 g Kaliumsulfat = 14.34 pCt. Kalium.

II. 0.5149 g Salz gaben 0.1645 g Kaliumsulfat = 14.29 pCt. Kalium.

Das Lithiumsalz, $C_3H_5LiS_3O_6 + 4H_2O$ wird durch Auflösen von Trisulfon in frisch bereiteter kalter Lithiumhydroxydlösung gewonnen. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum krystallisirt nach einigen Tagen das Lithiumsalz als eine strahlig krystallinische Masse aus, die aus feinen Nadeln zusammengesetzt ist. Es enthält 4 Moleküle Wasser, die es an der Luft langsam abgiebt, indem es zugleich Kohlensäure anzieht.

I. 0.2500 g dieses Salzes gaben 0.0440 g Lithiumsulfat = 2.24 pCt. Lithium.

II. 0.2933 g dieses Salzes verloren bei 100° 0.0730 g Wasser = 23.24 pCt. Wasser.

Ber. für $C_3H_5LiS_3O_6 + 4H_2O$	Gefunden
Li 2.24	2.24 pCt.
4H ₂ O 23.07	23.24 „

Das Bariumsalz, $(C_3H_5S_3O_6)_2Ba + 4H_2O$, durch Auflösen von Trisulfon in Bariumhydroxydlösung gewonnen, stellt zu Rosetten vereinigte feine Nadeln dar, die ungemein leicht das Krystallwasser abgeben und begierig Kohlensäure anziehen. Da es in Wasser ähnlich wie das Lithiumsalz leicht löslich ist, so kann es nicht auf dem Wege der doppelten Umsetzung erhalten werden.

Krystallwasserbestimmung:

I. 0.4027 g Salz verloren bei 100° 0.0385 g Wasser = 9.56 pCt. Wasser.

II. 0.3123 g Salz verloren bei 100° 0.0325 g Wasser = 10.41 pCt. Wasser.

III. 0.5735 g Salz verloren bei 100° 0.0590 g Wasser = 10.29 pCt. Wasser.

Bariumbestimmung:

- I. 0.4535 g Salz gaben 0.1735 g Bariumsulfat = 19.99 pCt. Barium.
 II. 0.4458 g Salz gaben 0.4481 g Bariumsulfat = 19.53 pCt. Barium.
 III. 0.5904 g Salz gaben 0.1980 g Bariumsulfat = 19.72 pCt. Barium.

Berechnet		Gefunden		
für $(C_3H_5S_3O_6)_2Ba + 4H_2O$		I.	II.	III.
Ba	20.29	19.99	19.53	19.72 pCt.
4 H ₂ O	10.66	9.56	10.41	10.29

Das Silbersalz, $C_3H_5AgS_3O_6$ entsteht als weisser gelatinöser Niederschlag durch doppelte Umsetzung von Natriumsalz des Trisulfons und Silbernitrat in wässriger Lösung oder durch Kochen von frisch gefälltem Silberoxyd mit freiem Trisulfon bei Gegenwart von viel Wasser. Aus heissem Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt, bildet es feine Nadelchen, die gegen Licht ziemlich beständig sind, aber beim Trocknen zu einem glanzlosen weissen Pulver zerfallen, das keine Krystallform erkennen lässt.

Analyse:

- I. 0.3360 g Salz gaben 0.1075 g Silber = 31.99 pCt. Silber.
 II. 0.2195 g Salz gaben 0.0695 g Silber = 31.66 pCt. Silber.

Berechnet		Gefunden	
für $C_3H_5AgS_3O_6$		I.	II.
Ag	31.77	31.99	31.66 pCt.

Die Methyl-derivate des Trimethylentrisulfons.

Es wurde früher¹⁾ gezeigt, dass sämmtliche 6 Wasserstoffatome des Trimethylentrisulfons leicht durch Methylgruppen ersetzt werden können und dass das hierbei entstehende Hexamethylsubstitutionsproduct identisch ist mit dem aus dem Trithioacetone gebildeten Trisulfon. Nach der Beobachtung, dass das Trisulfon gut krystallisirte Salze bildet, in denen ein Wasserstoffatom durch Metalle ersetzt ist, liess sich erwarten, durch Einwirkung von Halogenalkyl zu einem Monosubstitutionsproducte zu gelangen. In der Voraussetzung, dass nun auch in diesem die fünf noch vorhandenen sauren Wasserstoffatome zur Salzbildung befähigt sein würden, konnte man die successive Einführung von Methylgruppen erreichen.

Um dieser Frage näher zu treten, wurden gleiche Moleküle Natriumsalz des Trimethylentrisulfons und Jodmethyl mit verdünntem Weingeist am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit machte sich durch Abscheidung krystallinischer Producte eine deutliche Einwirkung bemerkbar, die nach Verlauf einer halben Stunde durch die eintretende neutrale Reaction der Flüssigkeit

¹⁾ Baumann und Camps, diese Berichte XXIII, 70.

als beendigt angesehen werden musste. Von den krystallinischen Reactionsproducten war der grössere Theil in viel heissem Wasser und in heissem Alkohol löslich, der andere Theil war aber auch durch wiederholtes Auskochen nicht in Lösung zu bringen, wodurch die Vermuthung nahegelegt war, dass unverändertes Trisulfon sich zurückgebildet hatte. Die Analyse und die Ueberführung dieses unlöslichen Theiles in das für das Trimethyltrisulfon so charakteristische Natriumsalz bestätigte diese Annahme vollständig:

0.2695 g dieser unlöslichen Substanz gaben 0.1510 g Kohlensäure = 15.28 pCt. Kohlenstoff und 0.0798 g Wasser = 3.28 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_3H_6S_3O_6$		Gefunden
C_3	15.38	15.28 pCt.
H_6	2.56	3.28 »
S_3	41.03	— »
O_6	41.03	— »
<hr/>		
100.00.		

Die in viel heissem Wasser und Weingeist löslichen Producte wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Die Analyse des so gewonnenen Productes, das aus farblosen Nadeln bestand, zeigte, dass es ein Gemenge von di- und trimethylirtem Sulfon darstellt:

0.3127 g Substanz gaben 0.2755 g Kohlensäure = 24.01 pCt. Kohlenstoff und 0.2153 g Wasser = 4.09 pCt. Wasserstoff.

Berechnet für				Gefunden
$C_3H_4(CH_3)_2S_3O_6$ und $C_3H_3(CH_3)_3S_3O_6$				
C_5	22.9	C_6	26.09	24.01 pCt.
H_{10}	3.82	H_{12}	4.34	4.09 »
S_3	36.64	S_3	34.78	— »
O_6	36.64	O_6	34.78	— »
<hr/>		<hr/>		
100.00		100.00.		

Da diese Substanzen sich Lösungsmitteln gegenüber gleich verhielten, wurde versucht, sie durch Löslichkeitsunterschiede ihrer Kaliumsalze, welche durch Lösen des Gemenges in 10 procentiger Kalilauge erhalten wurden, zu trennen. Die gut krystallisirenden Salze wurden aus ätzkalihaltigem Wasser wiederholt umkrystallisirt. Aber auch auf diesem Wege wurde eine Zerlegung in reine Producte nicht völlig erreicht. Das aus den Mutterlauge durch Salzsäure gefällte Product wurde durch die Analyse als Dimethyltrimethyltrisulfon erkannt:

- I. 0.2275 gr dieser Substanz gaben 0.1928 gr Kohlensäure = 23.10 pCt. Kohlenstoff und 0.0842 gr Wasser = 4.11 pCt. Wasserstoff.
- II. 0.2319 gr dieser Substanz lieferten 0.6297 gr Bariumsulfat = 37.29 pCt. Schwefel

Ber. für $C_8H_4(CH_3)_2S_3O_6$			Gefunden	
			I.	II.
C_2	60	22.9	23.10	—
H_{10}	10	3.82	4.11	—
S_3	96	36.64	—	37.29
O_6	96	36.64	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	262	100.00		

Dagegen lieferte das aus dem mehrfach umkrystallisirten Kaliumsalz durch Salzsäure abgetrennte Product Werthe, welche nur annähernd für das Trimethyltrimethylentrisulfon stimmen:

- I. 0.1875 gr dieser Substanz gaben 0.1728 gr Kohlensäure = 26.13 pCt. Kohlenstoff und 0.0735 gr Wasser = 4.35 pCt. Wasserstoff.
- II. 0.1150 gr dieser Substanz gaben 0.2965 Bariumsulfat = 35.41 pCt. Schwefel.

Berechnet für $C_3H_3(CH_3)_3S_3O_6$			Gefunden	
			I.	II.
C_6	26.09	25.13	—	
H_{12}	4.34	4.35	—	
S_3	34.78	—	35.41	
O_6	33.78	—	—	
	<hr/>			
	100.00			

Durch wiederholtes Umkrystallisiren dieser aus den Kaliumverbindungen erhaltenen Körper aus viel heissem Wasser, dem etwas Alkohol zugefügt wurde, konnte schliesslich in geringer Menge ein aus seidenglänzenden, verfilzten Nadeln bestehendes Product erhalten werden, das man der Analyse nach als ein Trimethyltrimethylentrisulfon ansprechen kann. Seiner procentischen Zusammensetzung nach ist es isomer mit den Trisulfonen der α - und β -Trithioaldehyde.

0.2051 gr dieser Substanz gaben 0.1990 gr Kohlensäure = 26.46 pCt. Kohlenstoff und 0.0894 gr Wasser = 4.84 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_3H_3(CH_3)_3S_3O_6$			Gefunden	
C_6	26.09		26.46	pCt.
H_{12}	4.34		4.84	»
S_3	34.78		—	»
O_6	34.78		—	»
	<hr/>			
	100.00			

Alle diese methylirten Trisulfone unterscheiden sich vom Trimethylentrisulfon durch ihre Löslichkeit in viel heissem Wasser, Weingeist und Eisessig, von denen ihre Muttersubstanz kaum aufgenommen wird. Sie bleiben bis auf 300° erhitzt unverändert, sind bei 340°

gebräunt und sublimiren bei schnellem Erhitzen in wolligen Flocken, ohne vorher zu schmelzen. Beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und Natronlauge werden die noch vorhandenen sauren Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt, wobei in jedem Falle das von Baumann und Fromm beschriebene Triacetontrisulfon gebildet wird.

Der Methylirungsversuch wurde nun in der Weise wiederholt, dass man die Reaction ohne Anwendung von Wärme sich vollziehen liess. Der Erfolg ist jedoch kein anderer; die Einwirkung des Methyljodids erfolgt in derselben Weise, jedoch nur langsamer und ist unter häufigem Umschütteln in einem Tage beendigt. In diesem Falle wurden die Trennungversuche durch Anwendung von 10 procentiger Natronlauge modificirt, wobei sich ergab, dass das Natriumsalz des Trisulfons fast vollständig auskrystallisirt, während die leichter löslichen Natriumverbindungen der methylirten Trisulfone in die Mutterlauge übergehen.

Eine Erklärung für diesen unerwarteten Reactionsverlauf muss man in der Annahme suchen, dass das Natriumsalz des Trisulfons in wässriger Lösung in Natronlauge und Trisulfon zerfällt, wobei noch die Reaktionsgeschwindigkeit mit ins Gewicht fällt. Das aus einem der reagirenden Moleküle zuerst auftretende Monomethyltrisulfon wird alsbald durch die Gegenwart der Natronlauge und Jodmethyl weiter alkyliert, bis der Reaction durch den Verbrauch der berechneten Menge Methyljodid und Natronlauge eine Grenze gesetzt ist, die mit der Bildung eines Trimethyltrimethylen-trisulfons erreicht ist. Ein anderer Theil des nicht in Reaction getretenen Trisulfons muss, seines Lösungsmittels, der Natronlauge beraubt, sich unverändert abscheiden.

Auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz trat zwar bald Reaction ein, indem sich reichliche Mengen von Jodsilber bildeten; neben diesem wurde nur unverändertes Trisulfon wieder erhalten. Trocknes Silbersalz oder das Kaliumsalz des Trimethylen-trisulfons und Jodmethyl mit Benzol im geschlossenen Rohr auf 140° erhitzt, reagirten nicht aufeinander.

Viel leichter als die Substitution einzelner Wasserstoffatome gelingt der Ersatz sämmtlicher Wasserstoffatome durch Methylgruppen.

Erwärmt man die Lösung des Trisulfons in überschüssiger Natronlauge, welcher ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt wurde, mit einem Ueberschuss von Jodmethyl, so erhält man in kurzer Zeit das Hexamethyltrimethylen-trisulfon $C_3(CH_3)_6S_3O_6$ in fast quantitativer Ausbeute. Durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge werden die geringen Spuren nicht vollständig methylirter Producte entzogen, während das Hexamethylsubstitutionsproduct, das in Alkalien ganz

unlöslich ist, zurückbleibt. Dieser Körper ist durchaus identisch mit dem von Baumann und Fromm bei der Oxydation des Trithioacetons erhaltenen Trisulfon.¹⁾

Die Aethylderivate des Trimethylentrisulfons.

Die Einführung von Aethylgruppen in das Trimethylentrisulfon erfolgt weit langsamer und schwieriger als die Methylierung. Auch hier gelang es nicht, das Monoäthylderivat rein zu erhalten. Lässt man äquivalente Mengen von Jodäthyl und dem Natriumsalz des Trimethylentrisulfons unter den früher beschriebenen Bedingungen auf einander einwirken, so erhält man neben unverändertem Trisulfon ein Gemenge von äthylirten Trisulfonen, in welchem Monoäthyltrimethylentrisulfon enthalten ist. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol werden die äthylirten Producte leicht von dem unlöslichen Trimethylentrisulfon getrennt. Sie bilden seidenglänzende Nadeln, welche bei 310—315° unter Zersetzung schmelzen. Ihre Analyse ergab Werthe, welche zwischen den von dem Mono- und dem Diäthylderivate geforderten liegen:

- I. 0.1855 g Substanz gaben 0.1695 g Kohlensäure = 24.92 pCt. Kohlenstoff und 0.0703 g Wasser = 4.21 pCt. Wasserstoff.
- II. 0.1013 g Substanz gaben 0.2518 g Baryumsulfat = 34.14 pCt. Schwefel.

Ber. für $C_3H_5(C_2H_5)_2S_3O_6$		Ber. für $C_3H_4(C_2H_5)_2S_3O_6$		Gefunden	
				I.	II.
C ₅	22.9	C ₇	28.97	24.92	— pCt.
H ₁₀	3.82	H ₁₄	4.83	4.21	— „
S ₃	36.64	S ₃	33.10	—	34.14 „
O ₆	36.64	O ₆	33.10	—	— „
	100.00		100.00		

Wegen des gleichartigen Verhaltens gegen Lösungsmittel konnte dieses Gemenge von Trisulfonen nicht in einheitliche Producte zerlegt werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt auf 320—324° erhöht, während der Kohlenstoffgehalt sank, ohne indessen den vom Monoäthylproducte geforderten Werth zu erreichen. Immerhin ergibt sich aus diesen Versuchen, dass, im Gegensatz zur Methylierung das Monoäthylderivat in reichlicher Menge gebildet wird, und dass die Reaction unter den angegebenen Bedingungen nur bis zur Bildung diäthylirter Producte fortschreitet, während bei der Methylierung ein Gemenge von Di- und Tri-Substitutionsproducten erhalten wurde.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2598.

Tetra- und Hexaäthyl-Trimethyltrisulfon.

Auch wenn man Aethyljodid im Ueberschuss auf die stark alkalische Lösung des Trimethyltrisulfons einwirken lässt, verläuft die Reaction weit langsamer als bei der Methylierung und liefert nie auch nur annähernd quantitative Ausbeuten. Es ist deshalb erforderlich das Trimethyltrisulfon mit einem grossen Ueberschuss von Aethyljodid und Natronlauge, welcher etwas Alkohol zugesetzt wird, mehrere Tage lang in Druckflaschen auf 100° zu erhitzen. Dabei ist es nöthig, von Zeit zu Zeit Aethyljodid und Natronlauge von Neuem hinzuzufügen. Man erhält so schliesslich ein in Alkalien unlösliches, durch Aldehydharz verunreinigtes Product, welches zunächst durch Waschen mit Aether, durch wiederholtes Auskochen mit Natronlauge und schliesslich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, dem etwas Benzol zugesetzt ist, gereinigt wird. Man erhält es so in zolllangen Nadeln, welche bei 208° schmelzen.

Analyse:

- I. 0.1689 g Substanz gaben 0.2776 g Kohlensäure = 44.82 pCt. Kohlenstoff und 0.1154 g Wasser = 7.58 pCt. Wasserstoff.
- II. 0.2130 g Substanz gaben 0.3694 g Baryumsulfat = 23.81 pCt. Schwefel.

	Ber. für $C_3(C_2H_5)_6S_3O_6$		Gefunden
C ₁₅	180	44.77	44.82 pCt.
H ₃₀	30	7.47	7.58 »
S ₃	96	23.88	23.81 »
O ₆	96	23.88	— »
	<hr/>	<hr/>	
	402	100.00	

Das Hexaäthylproduct ist in Wasser fast unlöslich, in heissem Alkohol, Chloroform, Aether und Aceton schwer löslich, von Benzol wird es leichter aufgenommen. In heisser concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln unverändert wieder aus. Durch Alkalien wird es auch beim Kochen nicht verändert.

Bei der Darstellung des Hexaäthyltrimethyltrisulfons werden immer verschiedene Mengen von unvollkommen äthylirten Derivaten des Trisulfons gebildet, welche dem Reactionsproducte durch Erhitzen mit Natronlauge entzogen werden können. Aus der alkalischen Lösung werden sie durch Salzsäure gefällt. Beim Umkrystallisiren der Kaliumsalze dieser Sulfone krystallisiren zuerst die an Aethylgruppen ärmeren Producte; beim Stehen der Mutterlauge wird eine weitere Krystallisation von schön ausgebildeten, sternförmig gruppirten Prismen, welche eine reine Verbindung darstellen, erhalten. Das hieraus abgeschiedene Sulfon krystallisirt aus heissem Alkohol, welchem

$\frac{1}{4}$ Vol. Benzol zugesetzt ist, in glänzenden Prismen, welche bei 175° schmelzen. Die Analyse zeigte, dass dieser Körper ein Tetraäthyltrimethylentrisulfon ist:

- I. 0.1738 g Substanz gaben 0.2410 g Kohlensäure = 37.88 pCt. Kohlenstoff und 0.0996 g Wasser = 6.34 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.1625 g Substanz gaben 0.3244 g Baryumsulfat = 27.42 pCt. Schwefel.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_3H_2(C_2H_5)_4S_3O_6$		I.	II.
C_{11}	132	38.15	37.88	— pCt.
H_{22}	22	6.36	6.34	— »
S_3	96	27.74	—	27.42 »
O_6	96	27.74	—	— »
	346			

Propylderivate des Trimethylentrisulfons.

Das Propyljodid wirkt auf das Natriumsalz des Trimethylentrisulfons ebenso langsam ein wie das Aethyljodid. Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Propyljodid und dem Natriumsalz in weingeistig wässriger Lösung war die Reaction erst nach 24 stündigem Erhitzen beendet. Das Reactionsproduct enthielt neben unverändertem Trisulfon eine aus heissem Alkohol in feinen Nadeln krystallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 297° , welche durch die Analyse als Dipropylderivat erkannt wurde:

- I. 0.1697 g Substanz gaben 0.2015 g Kohlensäure = 33.75 pCt. Kohlenstoff und 0.0855 g Wasser = 5.57 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.1540 g Substanz gaben 0.3345 g Baryumsulfat = 29.76 pCt. Schwefel.

	Ber. für $C_3H_4(C_2H_7)_2S_3O_6$		Gefunden
C_9	108	33.96	33.75 pCt.
H_{18}	18	5.66	5.67 »
S_3	96	30.19	29.76 »
O_6	96	30.19	— »
	318	100.00	

Das Dipropylderivat sublimirt oberhalb 300° in wolligen Flocken, wobei ein Theil der Substanz unter Abscheidung von Kohle zersetzt wird. In Aether, Chloroform und Benzol löst es sich schwer, etwas leichter in siedendem Alkohol und in heissem Eisessig.

Die Substitution aller sechs Wasserstoffatome des Trimethylentrisulfons gelingt erst durch tagelanges Erhitzen der Lösung des Trisulfons in weingeistiger Natronlauge mit überschüssigem Propyljodid. Das Reactionsproduct ist eine zähflüssige Masse, welche durch Aether

von harzigen Producten und durch Auskochen mit Natronlauge von den alkylärmeren Körpern befreit wird. Das so gewonnene Product wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in derben Prismen erhalten, welche bei 133° schmelzen und das reine Hexapropyltrimethylentrisulfon darstellen.

Analyse:

- I. 0.1865 g Substanz gaben 0.3536 g Kohlensäure = 51.71 pCt. Kohlenstoff und 0.1447 g Wasser = 8.62 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.1851 g Substanz gaben 0.2646 g Baryumsulfat = 19.94 pCt. Schwefel.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_3(C_3H_7)_6S_3O_6$		I.	II.
C_{21}	252	51.85	51.71	— pCt.
H_{42}	42	8.64	8.62	— »
S_3	96	19.75	—	19.64 »
O_6	96	19.75	—	— »
	486	99.99		

Das Hexapropyltrimethylentrisulfon ist in Weingeist, in Benzol und in heissem Eisessig ziemlich leicht löslich. Im Uebrigen verhält es sich wie die schon beschriebenen hexaalkylirten Substitutionsproducte des Trimethylentrisulfons.

Tetrabenzyltrimethylentrisulfon.

Das Benzylchlorid wirkt auf eine alkalische Lösung des Trimethylentrisulfons ungefähr ebenso leicht ein wie das Methyljodid. Indessen ist es mir nicht gelungen, eine völlige Substitution aller Wasserstoffatome durch Benzylgruppen zu erreichen. Erhitzt man überschüssiges Benzylchlorid mit einer wässerigen, weingeistigen Lösung des Trimethylentrisulfons in viel Natronlauge in einer Druckflasche eine halbe Stunde lang unter häufigem Umschütteln auf 100° , so erscheint die Reaction beendigt. Das Product dieser Einwirkung ist ein hellgelb gefärbtes Oel, das nach Abtreiben des überschüssigen Benzylchlorids mit Wasserdampf zu einer festen Masse erstarrt, welche in Natronlauge sich nicht löst. Durch Auswaschen mit Aether werden harzige Beimengungen entfernt, und der Rückstand zuerst aus Weingeist, schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt. Die so gereinigte Substanz bildet feine, weisse Nadeln, welche bei $171-172^{\circ}$ schmelzen.

Die Analyse ergab Werthe, welche für ein Tetrabenzyltrimethylentrisulfon stimmen:

- I. 0.2030 g dieser Substanz gaben 0.4670 g Kohlensäure = 62.73 pCt. Kohlenstoff und 0.0960 g Wasser = 5.21 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.2204 g dieser Substanz gaben 0.2572 g Baryumsulfat = 16.03 pCt. Schwefel.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_3H_2(CH_2 \cdot C_6H_5)_4S_3O_6$		I.	II.
C_{31}	372	62.63	62.73	— pCt.
H_{30}	30	5.05	5.21	— »
S_3	96	16.16	—	16.03 »
O_6	96	16.16	—	— »
	594	99.99		

Bei Versuchen, aus dem vierfach benzylirten Trisulfon durch weiteres Erhitzen mit Benzylchlorid und Natronlauge das sechsfach benzylirte Product zu erhalten, wurden harzige Massen gebildet, aus welchen eine krystallinische Verbindung abzuscheiden nicht gelang.

Halogensubstitutionsproducte.

Weit leichter und in vollkommenerer Weise als durch Alkyle gelingt die Substitution der sauren Wasserstoffatome des Trimethylen-trisulfons durch die Halogene Chlor und Brom und zwar werden bei deren Einwirkung zugleich alle sechs Wasserstoffatome ersetzt.

Das Hexabromtrimethylen-trisulfon, $C_3Br_6S_3O_6$.

Da das Trisulfon in den für Bromirungszwecke geeigneten Lösungsmitteln gleich unlöslich ist, so wird in der Weise verfahren, dass zu dem mit Wasser angeriebenen und von den größeren Theilen abgeschlemmten Producte so lange Bromwasser hinzugefügt wird, bis auch beim längeren Stehen am directen Sonnenlichte eine Entfärbung der Flüssigkeit nicht mehr eintritt. Die Ausbeute ist gut, aber nicht quantitativ zu nennen, da eine reichliche Bildung von Schwefelsäure in der vom Reactionsproduct abfiltrirten Flüssigkeit nachgewiesen werden kann. Aus mässig concentrirter Essigsäure, in welcher der Bromkörper leicht löslich ist, krystallisirt er in derben Prismen vom Schmelzpunkt 146° . Ueber diesen Punkt hinaus erhitzt, tritt eine Zersetzung der röthlichen Flüssigkeit unter Abgabe von Bromdämpfen ein. Ebenfalls leicht löslich ist er in Benzol, Aether, Chloroform und Aceton. In Wasser fast unlöslich, ertheilt er dennoch dem Speichel einen intensiv bitteren, lang anhaltenden Geschmack und ruft auf der Magenschleimhaut stark irritirende Entzündung hervor. Auch von Alkohol wird das bromirte Trisulfon beim Erwärmen aufgenommen, erleidet aber zum Theil eine Zersetzung, die, dem Aldehydgeruche nach zu urtheilen, auf eine Bromabspaltung schliessen lässt. Eine ähnliche Zersetzung findet in erhöhtem Maasse schon beim gelinden Erwärmen mit Ammoniak, kaustischen und kohlen-sauren Alkalien unter Auflösung des Bromproductes statt. Unter Bildung von Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure tritt ein vollständiger Zerfall des Moleküls, nicht aber eine Rückbildung des Trisulfons oder Ersatz der Methylenwasserstoffe durch Sauerstoff ein. Eine ebenfalls bequeme Methode zur Darstellung dieses Körpers besteht in der Einwirkung

von Brom auf in Benzol fein vertheiltes Trisulfon. Mit dem Entweichen von Bromwasserstoff geht eine Auflösung des bromirten Trisulfons Hand in Hand, das aus der verdunstenden Benzollösung in glasglänzenden Nadeln vom angegebenen Schmelzpunkt auskrystallisirt.

0.2138 g dieser Substanz gaben 0.3404 g Bromsilber = 67.73 pCt. Brom und gaben 0.2120 g Baryumsulfat = 13.62 pCt. Schwefel.

Ber. für $C_3Br_6S_3O_9$		Gefunden
C_3	36 5.09	— pCt.
Br_6	480 67.79	67.73 »
S_3	96 13.56	13.62 »
O_9	96 13.56	— »
	<hr/>	
	708 100.00	

Das Hexachlortrimethylentrisulfon, $C_3Cl_6S_3O_6$.

Analog wie bei dem Hexabromid angegeben, gelangt man beim Durchleiten von Chlor durch in Wasser suspendirtes Trisulfon bei Gegenwart des directen Sonnenlichtes und unter häufigem Umschütteln zum Hexachlortrimethylentrisulfon. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig, in dem es leicht löslich ist, erhält man es in ansehnlichen glänzenden Prismen, die bei 252^0 unter Zersetzung und Aufschäumen schmelzen und in Benzol, Aether, Chloroform, nicht aber in Wasser löslich sind. In seinem Verhalten gegen Alkohol und Alkalien stimmt es mit dem Hexabromproduct völlig überein.

Analyse:

0.2710 g Substanz gaben 0.5304 g Chlorsilber = 48.41 pCt. Chlor und 0.4285 g Baryumsulfat = 21.72 pCt. Schwefel.

Ber. für $C_3Cl_6S_3O_6$		Gefunden
C_3	36 8.16	— pCt.
Cl_6	213 48.30	48.41 »
S_3	96 21.77	21.72 »
O_6	96 21.77	— »
	<hr/>	
	441 100.00	

Eine vollständige oder auch nur theilweise Substitution der Wasserstoffatome des Trimethylentrisulfons durch Jod konnte nicht erzielt werden. Versuche, die unter den bei der Bromirung und Chlorirung glatt zum Ziele führenden Bedingungen mit Eisessig oder Benzollösung angestellt wurden, verliefen resultatlos, indem keine Einwirkung statt hatte. Auch durch längeres Kochen von fein geschlemmtem Trisulfon mit Jod-Jodkaliumlösung trat keine Reaction ein. Schliesslich wurde das Hexachlorid mit Jod-Jodkaliumlösung erhitzt. Ausser der Abscheidung von reichlichen Mengen Jod konnte nur der Zerfall des Chlorsubstitutionsproductes nachgewiesen werden.

Freiburg i. Br. Laboratorium des Prof. E. Baumann.