

### 321. Ernst Lomnitz: Ueber das Trimethyl-trimethylen-trisulfon.

(Eingeg. am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Bereits vor längerer Zeit haben Baumann und Fromm<sup>1)</sup> die Oxydation der beiden, mit  $\alpha$ - und  $\beta$ - bezeichneten, Trithioacetaldehyde ausgeführt, ihre Ueberführung in Trisulfon beschrieben und dabei gefunden, dass die aus den beiden Trithioderivaten erhaltenen Producte so ähnlich seien, dass sich scharfe Unterschiede zwischen den aus der Cis- und der Cis-transform erhaltenen Verbindungen nicht recht erkennen liessen. Indessen eine eingehende Untersuchung der in Betracht kommenden Körper wurde damals nicht angestellt und es konnte somit eine sichere Beantwortung der principiell wichtigen Frage, ob die Oxydationsproducte der Trithioaldehyde stereoisomere Modificationen bilden können, nicht gegeben werden. Nachdem nun inzwischen E. Baumann<sup>2)</sup> die Identität zunächst nur der aus den beiden Trithioacetaldehyden gewonnenen Disulfonsulfide in überzeugender Weise nachgewiesen hatte, erübrigte noch eine Untersuchung in gleicher Richtung für die zugehörigen Trisulfone, welche aus mancherlei Gründen, z. B. in Folge der hochliegenden Schmelzpunkte, der Schwerlöslichkeit, der geringen Unterschiede in den Krystallformen der Derivate, sich auf die Darstellung zahlreicher Verbindungen erstrecken musste. Da überdies bisher nur ein einziges Glied aus dieser Gruppe äusserst reactionsfähiger Körper genauer beschrieben worden, so galt es ausserdem auch festzustellen, wie weit die von Camps<sup>3)</sup> hinsichtlich der Salzbildung, Alkylierung, Halogensubstitution, wie überhaupt der Beständigkeit und Reactionsfähigkeit beim Trimethylen-trisulfon gemachten Beobachtungen und Erfahrungen auch für die Oxydationsproducte der Trithioacetaldehyde Geltung besässen.

Diese Oxydationsproducte wurden aus reinem, trocknen krystallisirten Trithioacetaldehyd mittels verdünnter Schwefelsäure und fünfprocentiger Kaliumpermanganatlösung nach der von Baumann und Fromm<sup>4)</sup> hierfür angegebenen Methode hergestellt — und zwar behufs Beschränkung der Bildung von Disulfonsulfiden ohne Anwendung besonderer Kühlung<sup>5)</sup> — und alsdann die Trennung der beiden Körper auf Grund des Umstandes bewerkstelligt, dass nur das Trisulfon mit starken Alkalien krystallisirende Salze zu bilden vermag, während das Disulfonsulfid zwar in starken Alkalien, bes. in der Wärme, sich auch löst, aber keine krystallisirenden Salze bildet. Es sei übrigens bemerkt, dass für obigen Zweck auch schon eine Be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2607.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2073.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 233 ff.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 22, 2598.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 25, 235.

handlung des Oxydationsgemisches mit 5 pCt. Kalilauge in der Kälte genügt, wobei sich nur das sauerstoffreichste Product löst, während das Disulfonsulfid und der noch unveränderte Trithioaldehyd zurückbleiben.

Das Trimethyltrimethylentrisulfon aus  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd  $C_6H_{12}S_3O_6$  stellt, aus seinem Kaliumsalz mittels Salzsäure abgeschieden, eine weisse, undeutlich krystallinische Masse dar. Es ist in kaltem Wasser und verdünnten Säuren so gut wie gar nicht, in heissem Weingeist, Benzol, Aether, Chloroform sehr schwer, leichter in Eisessig, in Ammoniak und kohlen-sauren Alkalien beim Erwärmen löslich, und krystallisirt dann beim Erkalten in feinen, blendend weissen seidenglänzenden wolligen Nadelchen aus. In starken Alkalien wird es sehr leicht schon in der Kälte gelöst, aus allen diesen Lösungen durch jede Säure, selbst Kohlensäure, wieder ausgefällt. Auch in concentrirter Schwefelsäure löst sich das Trisulfon leicht auf und wird beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder abgeschieden. Es zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt; noch bei  $300^\circ$  ist es unverändert, bei  $340^\circ$  beginnt es unter Bräunung zu erweichen, bei noch höheren Temperaturen aber sublimirt es zum grössten Theil in leichten wolligen Flocken, welche lange in der Luft schwimmen; nur zum geringen Theil zersetzt es sich unter Verkohlung.

Das Trimethyltrimethylentrisulfon aus  $\beta$ -Trithioacetaldehyd, auf die gleiche Art wie die  $\alpha$ -Verbindung dargestellt, zeigt ganz genau dieselben Eigenschaften, und weicht weder im Aussehen, noch in der Beständigkeit gegen Hitze und concentrirte Säuren, noch in seinem Löslichkeitsvermögen irgend wie von dem erstbeschriebenen Körper ab. Eine Vergleichung der Löslichkeit beider Substanzen ergab übereinstimmend, dass in beiden Fällen 1800 Theile siedenden Wassers zur Lösung erforderlich waren.

Analyse <sup>1)</sup> :	Ber.	Procente:	C	26.08,	H	4.34,	S	34.78.		
	Gef. für	$\alpha$	»	»	25.99,	»	4.57,	»	34.73.	
	»	»	$\beta$	»	»	26.10,	»	4.48,	»	34.66.

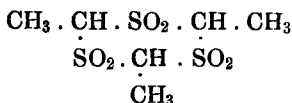
Die Constitution der beiden Trimethyltrimethylentrisulfone — zunächst mit Ausserachtlassung etwa vorhandener räumlicher Lagerungs-differenzen bei den Substituenten der Methylengruppen — leitet sich in natürlicher Weise aus der durch Guareschi<sup>2)</sup>, Klinger<sup>3)</sup> und

<sup>1)</sup> Der grösseren Uebersichtlichkeit und Kürze wegen sind hier und im Folgenden die Analysenbefunde von beiden Reihen der Derivate direct untereinander gestellt und die des Trisulfons aus  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd und des Trisulfons aus  $\beta$ -Trithioacetaldehyd nur mit » $\alpha$ « und » $\beta$ « bezeichnet.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 222, 301.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 11, 1023.

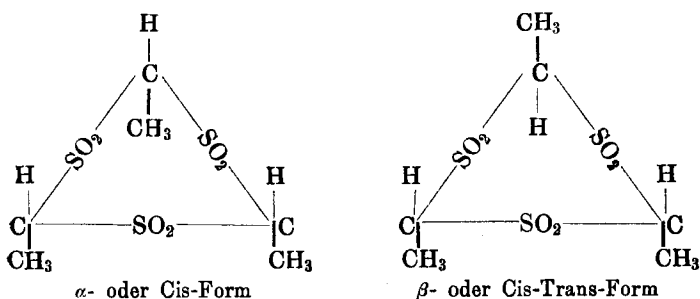
Marckwald<sup>1)</sup> für die Trithioacetaldehyde aufgestellten Formel her, da sich jene Trisulfone aus letzteren direct durch Aufnahme von sechs (wie die Disulfonsulfide durch Anlagerung von vier) Sauerstoffatomen an die Schwefelatome bilden:



Der Umstand, dass immer zwei Sulfurylgruppen an demselben Kohlenstoffatom angreifen, bedingt — im Einklang mit der Stuffer-schen Regel<sup>2)</sup> einmal die grosse Beständigkeit dieser Trisulfone gegen Alkalien, durch welche sie keine Verseifung erleiden; sodann hat die Stellung der Methenylgruppen je zwischen zwei stark sauren Atom-complexen die leichte Ersetzbarkeit von drei Wasserstoffatomen durch Alkyl und Halogen zur Folge, wie dies schon früher bei den Disulfonen von der allgemeinen Formel:  $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{R})^2$  und  $\text{CHR}(\text{SO}_2\text{R})^2$  und den Trisulfonen  $\text{CH}(\text{SO}_2\text{R})^3$ <sup>3)</sup>, sowie dem Trimethyltrisulfon<sup>4)</sup> erwiesen wurde.

Der ringförmige Zusammenschluss dreier Sulfurylgruppen und die Concentrirung des Einflusses derselben im Molekül zu gemeinsamer Wirksamkeit befähigt ausserdem auch eines der verfügbaren Wasserstoffatome zur Substitution durch Metall unter Bildung gut krystallisirender Salze.

Würde die bei den Trithioacetaldehyden zu Tage tretende Stereo-Isomerie auch in den Oxydationsproducten erhalten bleiben, so liesse sich dieselbe nach dem Vorgange von Baumann und Camps<sup>5)</sup> am besten in folgenden Formelbildern veranschaulichen:



Nachdem die beiden Trisulfone selbst keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein einer derartigen Isomerie geboten, wurde zur Darstellung von Derivaten, zunächst der wichtigeren Salze, geschritten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1830.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 3240.

<sup>3)</sup> Fromm, Inaugural-Dissert., Erlangen 1888.

<sup>4)</sup> Camps, l. c.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 24, 1425.

Das Kaliumsalz des Trimethyltrimethylentrisulfons,  
 $C_6S_3O_6H_{11}K$ .

I. Aus  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd wird es gewonnen durch Auflösen des  $\alpha$ -Trisulfons in der berechneten Menge reiner, chlorfreier, concentrirter Kalilauge unter Erwärmen, am besten unter Zusatz eines ganz minimalen Ueberschusses von Alkali und möglichstem Luftausschluss. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in grossen, durchsichtigen, monoklinen Prismen ab; es ist krystallwasserfrei und eignet sich durch seine Krystallisationsfähigkeit besonders zur Reinigung des Trisulfons. In kaltem Wasser und in kalter, verdünnter Natronlauge ist es schwer löslich, beim Erwärmen geht es leicht in Lösung. Durch wiederholtes Umkrystallisiren oder beim Erwärmen der wässerigen Lösung erleidet es eine theilweise Spaltung in Trisulfon und Kaliumhydroxyd. Das ausgeschiedene Trisulfon wird in solchem Falle durch Zusatz von ein bis zwei Tropfen Kalilauge wieder in Lösung gebracht.

II. Aus  $\beta$ -Trithioacetaldehyd. In gleicher Weise darstellbar; Krystallform und Eigenschaften stimmen mit denjenigen des  $\alpha$ -Körpers völlig überein.

Analyse:	Berechnet Procante: K 12.42.
	Gef. für $\alpha$ » » 12.54, 12.40.
	» » $\beta$ » » 12.43.

Das Natriumsalz des Trimethyltrimethylentrisulfons,  
 $C_6S_3O_6H_{11}Na + 2H_2O$ .

I. Aus  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd. Dasselbe wird in ähnlicher Weise, wie das Kaliumsalz, durch Auflösen von  $\alpha$ -Trisulfon in sehr concentrirter, reiner, kohlenstoffreier Natronlauge von berechneter Menge, und zwar unter möglichstem Luftausschluss, dargestellt und scheidet sich bei richtiger Concentration der Lösung in Form von kleinen Tafeln mit zwei Molekülen Krystallwasser aus. Es ist ausserordentlich leicht löslich und zieht mit grösster Begierde aus der Luft Kohlensäure an, wobei es verwittert und an der Oberfläche Sulfon abscheidet. Auch beim Erhitzen der kein freies Alkali enthaltenden Lösung des Salzes tritt reichliche Abscheidung von Trisulfon ein.

II. Aus  $\beta$ -Trithioacetaldehyd. In derselben Weise erhältlich wie der  $\alpha$ -Körper; von gleicher Krystallform, demselben Krystallwassergehalt, den gleichen Löslichkeitsverhältnissen.

Analyse:	Berechnet Proc.: $H_2O$ 10.77, Na (im entwässerten Salz) 7.71.
	Gef. für $\alpha$ » » 10.28, » » » 7.69.
	» » $\beta$ » » 10.23, » » » —

Das Baryumsalz des Trimethyltrimethylentrisulfons,  
 $(C_6S_3O_6H_{11})_2Ba + 6H_2O$ .

I. Aus  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd wird es nach derselben Methode, wie die bereits besprochenen Salze, durch Auflösen von Trisulfon in

der berechneten Menge einer concentrirten Lösung von Baryumhydroxyd, in Gestalt von feinen, seidenglänzenden, zu Büscheln und Rosetten gestellten Nadelchen mit sechs Molekülen Krystallwasser erhalten. Nur aus concentrirter, heiss filtrirter Lösung krystallisirt es in dieser Form. Unter andern Bedingungen giebt es mit grosser Leichtigkeit die Hauptmenge seines Krystallwassergehaltes ab. Es ist überaus leicht löslich und kann ebenso wenig wie das Natriumsalz auf dem Wege der doppelten Umsetzung gewonnen werden. Gleich diesem zieht es auch begierig Kohlensäure an.

II. Aus  $\beta$ -Trithioacetaldehyd. Unter den gleichen Bedingungen wie das obige Präparat darstellbar; von gleichem Aussehen und gleichen Eigenschaften.

Analyse: Ber.	Proc.: H <sub>2</sub> O	13.85	Ba	(im entwässerten Salz)	19.94
Gef. für $\alpha$	»	»	»	»	19.91
» » $\beta$	»	»	»	»	—

Das Strontiumsalz des Trimethyltrimethylentrisulfons,  
 $(C_6S_3O_6H_4)_2Sr + \times H_2O$ .

I. Aus  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd. Es bildet durchsichtige vierseitige Prismen, deren Krystallwassergehalt je nach Concentration und Temperatur der Krystallisationsflüssigkeit verschieden ist. Aus einer verdünnten kälteren Lösung scheidet es sich mit sechs Molekülen, aus einer heiss gesättigten mit einem Molekül Krystallwasser aus. Der Körper verwittert sehr rasch und zieht, wie das Baryumsalz, begierig Kohlensäure an.

II. Das aus  $\beta$ -Trithioacetaldehyd gebildete Strontiumsalz krystallisirt aus der siedend heissen, gesättigten Lösung ebenfalls mit einem Molekül Krystallwasser und besitzt die gleichen Eigenschaften wie das vorher genannte Salz.

Analyse: Ber.	Proc.: H <sub>2</sub> O	(bei 6 Mol.)	14.48:	
Gef. für $\alpha$	»	»	»	13.98;
» » $\beta$	»	»	»	—

Ber.	(bei 1 Mol. Krystallwasser)	2.74	Sr	13.72	(im entwässerten Salz).
Gef. für $\alpha$	»	»	»	2.70	» 13.85 » »
» » $\beta$	»	»	»	2.75	» 13.69 » »

Das Silbersalz des Trimethyltrimethylentrisulfons,



I. Aus  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd. Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Salzen gelingt die Darstellung des Silbersalzes durch directe Umsetzung von Kalium- oder Natriumsalz des Trisulfons mit concentrirter Silbernitratlösung in der Wärme. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet es sich dann in wohlausgebildeten, ansehnlichen, hexagonalen Säulen aus, welche ziemlich lichtbeständig sind. Es ist

in Wasser schwerer löslich als das Kaliumsalz, noch weniger in heissem Alkohol und in Ammoniak. Aus letzterem Lösungsmittel kann es auch gut umkrystallisirt werden, ohne dass es dabei eine Verbindung mit Ammoniak eingeht. In seinen wässrigen Lösungen wird es durch Salzsäure zersetzt unter Abscheidung von Chlorsilber und Trisulfon. — Es enthält ein Molekül Krystallwasser. Im Exsiccator über Schwefelsäure giebt es die Hälfte <sup>1)</sup> desselben ab, beim Erwärmen auf 100° das gesammte Wasser; dabei zerfällt es zu einem glanzlosen, weisslichen Krystallmehl.

II. Das Trisulfon aus  $\beta$ -Trithioacetaldehyd liefert ein Silbersalz, welches mit dem oben beschriebenen Salze durchaus identisch ist.

Analyse: Ber.	Proc.: Ag 26.84	im entwässert. Salz 28.10.
Gef. für $\alpha$	» » 26.66—26.73—26.91	» » » 28.76.
» » $\beta$	» » 26.63	» » » 28.17.
	Ber. Proc.: H <sub>2</sub> O 4.49.	
Gef. für $\alpha$	» » 4.37.	
» » $\beta$	» » 4.40.	

Da die beiden Trisulfone an sich selbst keine wahrnehmbaren Unterschiede aufweisen, und ferner ihre Salze nirgends auch nur den geringsten Anhaltspunkt für das Vorhandensein einer Stereoisomerie bieten, endlich auch die Methyl-, Aethyl-, Benzyl-Verbindungen keine Merkmale eines verschiedenen Verhaltens erkennen lassen, so ist dadurch der Nachweis der Identität der Oxydationsproducte aus den zwei isomeren Trithioacetaldehyden als hinreichend erbracht anzusehen, und es ist danach nicht nöthig, eine Scheidung der beiden Präparate fernerhin noch aufrecht zu erhalten. Für die noch folgenden Versuche hat demzufolge auch das Ausgangsmaterial ohne Rücksicht auf seine Provenienz Verwendung gefunden. Die Oxydation der beiden Trithioacetaldehyde verläuft also genau so, wie die des Trithioformaldehyds. Bei Anwendung von saurer Permanganatlösung wird immer nur ein Trisulfon (neben einem Disulfonsulfid) erhalten und die beiden isomeren Trithioaldehyde liefern hierbei ein und dasselbe Trisulfon.

#### Alkylderivate des Trimethyltrimethylentrisulfons.

Im Gegensatz zu der Salzbildung, die stets nur auf eines der vorhandenen sauren Wasserstoffatome beschränkt bleibt, sind sämtliche Methylenwasserstoffatome der ringförmig gebundenen Trisulfone einer Alkylierung zugänglich, welche, wie Camps <sup>2)</sup> für das einfache

<sup>1)</sup> Gewichtsabnahme im Exsiccator am ersten Tage 1.36 pCt., am zweiten 1.89 pCt., am vierten 2.13 pCt. Wasser; von da ab blieb das Gewicht constant.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 238.

Trimethyltrisulfon nachgewiesen, auch einen successiven Verlauf nimmt. Es ist aber wohl zu beachten, dass das Oxydationsproduct der Trithioacetaldehyde einen Trimethylenkörper darstellt, welcher bereits mit drei Methylgruppen beladen ist, und dass mit steigender Anzahl der eingeführten Alkyle, die Fähigkeit, weitere Reste aufzunehmen, sich verringert. — Auch der Kohlenstoffreichthum der Substituenten spielt dabei eine bemerkenswerthe Rolle. Während der Ersatz der drei Wasserstoffatome des Trimethyltrimethyltrisulfons durch Methylgruppen sich glatt und vollständig schon in der Kälte vollzieht, lässt sich die Aethylirung, sowie die Substitution durch Allyl, selbst unter Anwendung von Wärme, nur für einen geringen Theil der angewandten Substanz zu Ende führen, bei gleichzeitiger Bildung niederer Substitutionsproducte. Der Eintritt kohlenstoffreicher Radicale der aliphatischen Reihe in den Kern kann überhaupt nicht bewerkstelligt werden. Isobutylbromid reagirt mit dem Natriumsalz des Trisulfons weder in der Kälte, noch bei zehnstündigem Erhitzen am Rückflusskühler, selbst nicht bei mehrtägigem Erhitzen in Druckflaschen; und ebenso resultatlos verläuft auch der Versuch einer Substitution mittels tertiären Amylbromids, welches zudem beim Erwärmen Amylen abspaltet.

#### Hexamethyltrimethyltrisulfon, $C_3 S_3 O_6 (CH_3)_6$ .

Dieser Körper, der sich beim Schütteln einer wässrig alkoholischen Lösung des Natriumsalzes vom Trimethyltrimethyltrisulfon mit einem reichlichen Ueberschuss von Natronlauge und Jodmethyl schon beim Schütteln in der Kälte nach kurzer Zeit bildet, ist vollkommen identisch mit dem von Camps<sup>1)</sup> auf die gleiche Weise aus dem Trimethyltrisulfon erzielten Endproduct, sowie mit dem von Baumann und Fromm<sup>2)</sup> bei der Oxydation des Trithioacetons gewonnenen Triacetontrisulfon. Die Reaction verläuft in kurzer Zeit und liefert theoretische Ausbeuten.

Analyse: Ber. Procente: C 33.97, H 5.66.  
Gef. » » 33.87, » 5.72.

#### Aethylderivate des Trimethyltrimethyltrisulfons.

##### Triäthyltrimethyltrimethyltrisulfon,



Der Reactionsverlauf der Aethylirung ist viel träger, als der der Methylirung. Beim Schütteln einer wässrig-alkoholischen Lösung des Trisulfonnatriumsalzes mit einem grossem Ueberschuss sowohl an Natronlauge, wie an Jodäthyl scheidet sich erst nach Verlauf mehrerer Tage ein weisser feinkrystallinischer Niederschlag aus, der noch nicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 238.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2598.

2 pCt. des Ausgangsmaterials beträgt und auch innerhalb zwei bis drei Wochen nicht zunimmt.

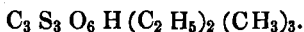
Beim mehrstündigen Erhitzen des Gemisches am Rückflusskühler, unter erneuter Zugabe von Jodäthyl, erfolgt zwar eine weitere Abscheidung des krystallinischen Productes, doch erreicht die Gesamtmenge desselben noch nicht den zehnten Theil der theoretisch zu erwartenden Ausbeute.

Die so gewonnene Substanz ist das Triäthylproduct des Trime-thyltrimethylentrisulfons. Dasselbe ist in heissem Wasser nahezu unlöslich, in heissem Alkohol und in Aether ziemlich schwer löslich; dagegen wird es von Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff beim Erwärmen leicht aufgenommen. In Natronlauge ist es unlöslich, wird auch wie das Trisulfon selbst beim Kochen mit Alkalien nicht verseift, auch von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen, sondern nur zur Lösung gebracht, aus der es beim Erkalten auskrystallisirt und auf Wasserzusatz sich unverändert abscheidet. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, erscheint es in feinen, weissen, seidenglänzenden Nadelchen, welche bei 269° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 40.00, H 6.66,  
Gef. » » 39.83, » 6.89.

Versetzt man die Mutterlauge des in der eben beschriebenen Weise dargestellten Triäthylderivats mit überschüssiger Salzsäure, so erfolgt — wie angesichts des unvollständigen Reactionsverlaufes nicht anders zu erwarten ist — eine reichliche Abscheidung. Dieselbe besteht ausschliesslich aus

#### Diäthyltrimethyltrimethylentrisulfon,



Ein Monoäthylderivat kommt auf diesem Wege nicht zustande.

Analyse: Ber. Procente: C 36.14, H 6.02, S 28.91.  
Gef. » » 36.12, » 6.07, » 28.89.

Aus Alkohol, in welchem es, wie in Aether, ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt, bildet es schöne weisse, glänzende Nadeln vom Schmp. 239—240°. Reichlicher als in Alkohol löst es sich in Essigsäure, noch besser in Benzol und Chloroform. Da es noch eine Methenylgruppe enthält, so besitzt es noch saure Eigenschaften und bildet mit Metallen Salze. Das Natriumsalz krystallisirt in feinen, verfilzten Nadelchen, die Kaliumverbindung in woblausgebildeten Würfeln, beide ohne Krystallwasser. Ferner bildet es halogensubstituirte Derivate. Das Monobromdiäthyltrimethyltrimethylentrisulfon,  $\text{C}_3 \text{S}_3 \text{O}_6 (\text{CH}_3)_3 (\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{Br}$ , krystallisirt aus Essigsäure in weissen, büschelig gestellten Nadelchen, welche bei 221° unter Bräunung schmelzen; es ist leicht in Alkohol, Benzol und Essigsäure, schwer in Aether löslich.



In Ammoniak und Alkalien findet auch Lösung des Bromkörpers statt, aber unter völliger Zerstörung des Moleküls. Es lässt sich dann in der Flüssigkeit Bromwasserstoff und Schwefelsäure nachweisen, beim Uebersättigen der Lösung mit Säuren wird kein unverändertes Trisulfon mehr abgeschieden.

Analyse: Ber. Procente: S 23.35, Br 19.46,  
Gef. » » 23.29, » 19.37.

#### Triallyltrimethyltrimethylentrisulfon,



Bei Einhaltung der für die Aethylirung angegebenen Reaktionsbedingungen wirkt Allylbromid auf das Trimethyltrimethylentrisulfon gleichfalls träge und unvollständig ein und es entstehen innerhalb mehrerer Tage nur ganz geringe Mengen eines krystallinischen Productes, die auch bei längerem Kochen des Gemisches am Rückflusskühler keine wesentliche Vermehrung erfahren.

Trotzdem lässt sich aus der Mutterlauge durch Uebersättigen mit Säure kein unverändertes Trisulfon zurückgewinnen, vielmehr werden beim Einengen der Flüssigkeit schmierige, verharzte Substanzen abgeschieden, sodass die Annahme nahe liegt, es habe eine weitergehende Zersetzung stattgefunden. — Veranlassung zu derselben giebt, allem Anschein nach, wenn auch nicht ausschliesslich, die Anwesenheit des Alkohols. Denn wird unter Fortlassung desselben das Allylbromid direct auf eine Lösung des Trisulfons in Natronlauge zur Einwirkung gebracht, dann geht die Reaction in ganz kurzer Zeit zu Ende, und die Ausbeute ist eine wesentlich bessere, wenn auch nicht quantitative; geringe Mengen der verharzten Producte werden immerhin noch gebildet.

Der so erhaltene Körper ist das Triallylderivat. Niedrigere Homologe dieser Allylverbindung entstehen hierbei nicht.

Analyse: Ber. Procente: C 45.45, H 6.06, S 21.24.  
Gef. » » 45.12, » 6.10, » 24.14.

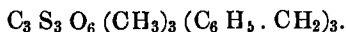
Das Triallyltrimethyltrimethylentrisulfon ist in Benzol und Eisessig leicht, in Aether schwer löslich. Ziemlich schwer wird es auch von siedendem Alkohol aufgenommen, aus dem es beim Erkalten der Flüssigkeit in feinen, weissen Nadelchen auskrystallisirt, welche bei 267° schmelzen.

Von Alkalien, in denen es unlöslich ist, wird es auch bei längerem Kochen nicht verändert, auch nicht durch Schwefelsäure oder concentrirte Salpetersäure. Dagegen bewirkt rauchende Salpetersäure leicht Oxydation. Beim Schütteln der essigsauen Lösung mit Bromwasser nimmt es, unter Auflösung der doppelten Bindung, Brom auf und bildet ein Bromadditionsproduct.

Substitution der sauren Wasserstoffatome durch  
aromatische Radicale.

Während die aliphatischen Gruppen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt sich immer schwieriger an Stelle der freien Wasserstoffatome in den Sulforing einführen lassen, scheint bei der aromatischen Reihe eher das Entgegengesetzte der Fall zu sein. Schon das Benzylchlorid reagirt mit nahezu derselben Leichtigkeit, wie das Methyljodid, und ebenso energische und glatte Reactionswirkung zeigen auch die kohlenstoffreicheren höheren Homologen desselben.

Tribenzyltrimethyltrimethyltrisulfon,



Die Einwirkung von Benzylchlorid und Natronlauge im Ueberschuss auf die wässrig-alkoholische Lösung des Natriumsalzes vom Trimethyltrimethyltrisulfon geht in der Wärme nur unvollständig von statten. Ganz erheblich besser und einfacher verläuft der Process, wenn das Gemisch nur in der Kälte in einem verschlossenen Kolben unter bisweiligem Durchschütteln etliche Tage sich überlassen wird; in diesem Falle erhielt man die der Theorie entsprechenden Ausbeuten<sup>1)</sup>.

Substitutionsproducte, welche noch Methenylgruppen enthalten, werden dabei nicht gebildet. — Das Tribenzylderivat ist in Natronlauge gänzlich, in Wasser, Aether und Ligroin fast unlöslich, löst sich auch nur schwer in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht hingegen in Benzol und Chloroform. Auch von Eisessig wird es beim Erwärmen ziemlich reichlich aufgenommen und beim Erkalten in schönen, nadelförmigen Krystallen ausgeschieden. Sehr leicht erhält man es auch rein, wenn man es aus der concentrirten Benzollösung mittels Aether ausfällt. Dieses Verfahren, abwechselnd mit einer Umkrystallisation aus Alkohol zur Anwendung gebracht, liefert schliesslich feine, seidenglänzende Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 268°.

Analyse: Ber. Procente: C 59.34, H 5.49, S 17.58.

Gef. » » 59.48, » 5.72, » 17.53.

Wird die Substanz nur ganz wenig über den Schmelzpunkt, etwa auf 270° erhitzt und einige Zeit bei dieser Temperatur erhalten, so entwickelt sich in Strömen schweflige Säure und es hinterbleibt ein dunkelbraunes Oel, aus dessen ätherischer Lösung sich keine Krystalle mehr abscheiden. Während das Tribenzylproduct von Schwefelsäure nicht angegriffen, sondern nur gelöst wird, liefert es beim Erwärmen mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure

<sup>1)</sup> 1.05 g Trisulfon lieferten auf diese Weise nach Verlauf einer Woche 2.057 g Tribenzylproduct. — Berechnet: 2.075 g.

ein Trinitroderivat, das aus mässig concentrirter Essigsäure in schwach gelblich gefärbten Prismen auskrystallisirt, die oberhalb 132° Zersetzung erleiden.

Analyse: Ber. Procente: N 6.16, S 14.09.  
Gef. » » 6.23, 6.05, » 14.00.

Diese Nitroverbindung zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus und wird von Oxydations- wie Reductionsmitteln kaum angegriffen.

Trixylyltrimethyltrimethylen-trisulfon,  
 $C_3S_3O_6(CH_3)_3(CH.C_6H_4.CH_2)_3$ .

Wird eine Lösung von Trimethyltrimethylen-trisulfon in einer grösseren Menge Natronlauge mit einem Ueberschuss von *o*-Xylylbromid geschüttelt, so entsteht schon nach kurzer Zeit ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von Trixylyltrimethyltrimethylen-trisulfon, der weiterhin noch zunimmt und schliesslich die berechnete Ausbeute erreicht. Der in Wasser unlösliche Körper löst sich schwer in Alkohol und Aether, wird dagegen leicht von Benzol aufgenommen. Aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol krystallisirt er in stern- und rosettenförmig gruppirten dicken Nadeln aus, welche bei 206° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 61.22, H 6.12, S 16.33.  
Gef. » » » 60.76, » 6.37, » 16.26.

Von Alkalien wird der Trixylylkörper weder gelöst, noch angegriffen, auch in der Wärme nicht; dagegen löst er sich, wie das Trisulfon selbst, ohne Zersetzung in heisser Schwefelsäure, aus welcher er beim Verdünnen der Lösung wieder ausfällt. Durch Salpeterschwefelsäure wird er, wie das Tribenzylderivat, nitriert, und bildet dabei ein Hexanitrotrixylyltrimethyltrimethylen-trisulfon, das aus mässig starker Essigsäure in schwach gelblich gefärbten, mikroskopisch kleinen, bei 191° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzenden Nadelchen krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 41.95, S 11.18, N 9.79, H 3.50.  
Gef. » » » 42.13, » 11.04, » 9.81, » 3.70.

#### Halogensubstitutionsproducte.

Der Eintritt von Chlor und Brom in das Trimethyltrimethylen-trisulfon an Stelle des Methenylwasserstoffs erfolgt verhältnissmässig leicht, derart, dass sogleich Trisubstitutionsproducte gebildet werden, während halogenärmere Verbindungen dabei garnicht entstehen. — Das Halogen ist nicht sehr fest gebunden und wird bei höherer Temperatur theilweise abgespalten.

Tribromtrimethyltrimethylen-trisulfon,  $C_3S_3O_6(CH_3)_3Br_3$ .

Da das Trimethyltrimethylen-trisulfon in Essigsäure nur sehr wenig, in Mineralsäuren aber ganz unlöslich ist, so muss das Brom

direct auf die feinverteilte Substanz zur Einwirkung gebracht werden. Dies wird dadurch erreicht, dass man aus einer Lösung seines Kaliumsalzes das Sulfon mittels verdünnter Salzsäure abscheidet und dann sogleich ein grösseres Quantum frisch bereiteten Bromwassers hinzufügt, das Gemisch eine Reihe von Tagen öfters tüchtig durchschüttelt und so lange weitere Mengen Bromwassers hinzufügt, bis auch bei längerem Stehen im Sonnenlicht keine Entfärbung der Flüssigkeit mehr bemerkbar wird. Das gut ausgewaschene Reactionsproduct, an der Luft getrocknet, bildet, aus Essigsäure (bei Vermeidung zu langen Kochens) umkrystallisirt, gut ausgebildete Prismen, welche bei  $240^{\circ}$  unter Entwicklung von Bromdämpfen schmelzen. Ausser in Eisessig ist dieser Bromkörper auch in Chloroform und Benzol ziemlich gut löslich, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Aether. — Die Benzollösung färbt sich rasch dunkelgelb; auf Zugabe von absolutem Alkohol verschwindet die gelbe Farbe für einige Zeit, dabei macht sich Aldehydgeruch bemerkbar, es wird also Brom abgespalten und durch dieses der Alkohol oxydirt. Gegen Alkalien, kaustische und kohlen-saure, auch gegen Ammoniak ist das Tribromid wenig beständig. Es wird von denselben beim Erwärmen gelöst, wobei völliger Zerfall unter Abspaltung von Schwefelsäure und Bromwasserstoff eintritt. Aus der alkalischen Lösung wird beim Ansäuern kein unverändertes Sulfon mehr abgeschieden, wie es bei der Zersetzung von anderen Bromderivaten von Sulfonen der Fall ist<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. Procente: C 14.07, S 18.78, H 1.75, Br 46.78.  
 Gef. » » 14.37, » 18.32, 18.71, » 2.21, » 46.84, 46.97.

Trichlortrimethyltrimethyltrisulfon,  $C_3S_3O_6(CH_3)_3.Cl_3$ .

In ähnlicher Weise, wie das Tribromid, erhält man das Trichlor-substitutionsproduct, wenn man auf das in salzsaurem Wasser fein vertheilte Trisulfon einige Zeit unter öfterem Umschütteln einen kräftigen Chlorstrom wirken lässt und diese Operation erforderlichenfalls wiederholt, sofern beim Stehen die gelbe Farbe der Flüssigkeit noch verschwindet. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich schwer in Benzol und Aether, ziemlich leicht in Eisessig und Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es in fast zolllangen, glänzend weissen, spiessigen Nadeln, welche bei  $270^{\circ}$  unter Gasentwicklung schmelzen. Durch Alkalien und Ammoniak wird es ebenso wie der Bromkörper, unter Abspaltung von Schwefelsäure völlig zerlegt.

Analyse: Ber. Procente: C 18.97, S 25.29, H 2.37, Cl 28.06.  
 Gef. » » 19.23, 19.12, » 25.33, » 2.58, 2.40, » 27.92.

Während die Bildung von Salzen, Alkyl- und Halogenderivaten im allgemeinen sich glatt vollzieht, lässt sich eine Substitution der

<sup>1)</sup> vergl. Fromm, Ann. d. Chem. 253, 143.

sauren Wasserstoffatome durch Säureradiale (z. B. mittels Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Pikrylchlorid), Säurerester oder Ketonreste (mit Hilfe von Aethylmonochloracetat, Monochloraceton, Benzolsulfochlorid u. a.), — in der Weise, wie es bei dem Acetessig- und Malonsäureester oder dem Desoxybenzoïn (Desylsäure) leicht gelingt — nicht erzielen, sodass man auf diesem Wege weder zu einem Sulfonketon,  $C_6(SO_2)_3H_{11} K + Cl CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , noch zu einem Tetrasulfon,  $C_6(SO_2)_3H_{11} Ag + Cl SO_2 \cdot C_6H_5$ , gelangen kann.

Freiburg i. Br. Univers.-Laborator. (Prof. E. Baumann).

### 322. H. v. Pechmann: Studien über gemischte Formazylverbindungen.

[Aus dem chemisch. Laborat. der Akad. d. Wissensch. zu München.]

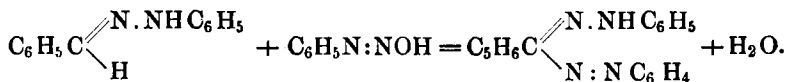
(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Annahme, dass in den Formazylverbindungen die sogenannte

Formazylgruppe  $\begin{matrix} \text{N} \cdot \text{N} \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{C} \\ \text{N} : \text{N} \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}$  enthalten sei, steht mit den bisher

bekanntten Bildungsweisen und Reactionen jener Körper in vollkommenem Einklang. Bedenken gegen die Richtigkeit dieser Anschauung musste jedoch folgende Beobachtung hervorrufen.

Die wichtigste Bildungsreaction der Formazylverbindungen<sup>1)</sup>, nach welcher fast alle zu dieser Gruppe gehörigen Glieder dargestellt worden sind, beruht auf der Einführung der Benzolgruppe in Phenylhydrazone mittels Diazobenzol, z. B. nach der Gleichung:



Da nach dieser Formulirung der Imidwasserstoff des Hydrazons an der Reaction gänzlich unbetheiligt erscheint, sollte man erwarten, dass Hydrazone, in welchen Alkyle oder Acyle an Stelle jenes

<sup>1)</sup> Vergl. v. Pechmann, diese Berichte 27, 320. Ich möchte die Gelegenheit benutzen, ein begangenes Versehen wieder gut zu machen. Es war mir leider, wie es scheint auch anderen Fachgenossen, bis vor Kurzem entgangen, dass A. Pinner schon vor längerer Zeit die erste Formazylverbindung, nämlich Formazylbenzol, aus salzsaurem Benzimidäther und Phenylhydrazin dargestellt und als Benzenyldiphenylazidin beschrieben hat, diese Berichte 17, 182. Ich bitte, mein Versehen gefälligst entschuldigen zu wollen.