

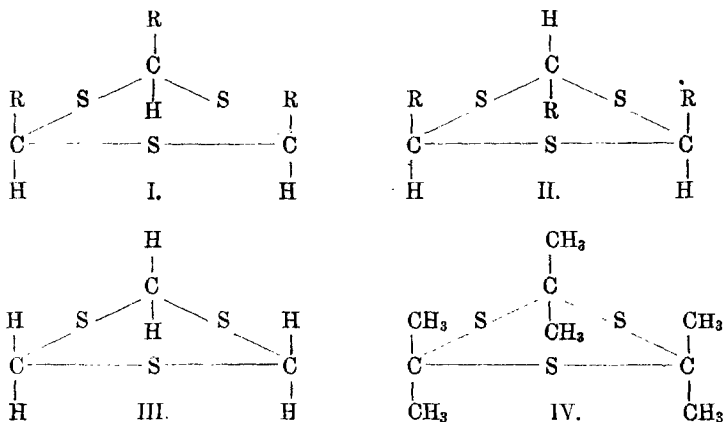
**131. Emil Fromm und Carltheo Schultis:
Isomerie der Thio-aldehyde.**

[Aus d. Chem. Univers.-Laborat. für angewandte Chemie zu Wien.]

(Eingegangen am 17. Februar 1923.)

In einer ganzen Reihe von Arbeiten haben Baumann und Fromm¹⁾ festgestellt, daß die Thio-aldehyde vorwiegend in trimeren, aber auch in polymeren Formen auftreten, daß es ferner bei Verwendung der verschiedensten Methoden gelungen ist, ein einziges Tri-thioacetone und einen einzigen Tri-thioformaldehyd zu erhalten, daß indessen bei zahlreichen anderen Aldehyden stets zwei isomere Tri-thioaldehyde gefunden wurden.

Da die Tri-thioaldehyde sich zu Sulfonen oxydieren lassen, müssen sie die Konstitution von ringförmigen Sulfiden haben. Dies führt zu der Theorie, daß die beiden isomeren Thio-aldehyde auf eine *cis-trans*-Isomerie im Sinne der Formeln I und II zurückzuführen sind. Mit dieser Auffassung steht es durchaus im Einklang, daß sowohl Tri-thioformaldehyd als auch Tri-thioacetone in nur je einer Form (III und IV) vorkommen.



Diese Theorie blieb unbestritten und war wohl auch unbestreitbar, bis Hinsberg²⁾ einen zweiten β -Tri-thioformaldehyd und einen dritten sogenannten δ -Tri-thiobenzaldehyd beschrieb. Gibt es mehr als einen Tri-thioformaldehyd und mehr als zwei Tri-thiobenzaldehyde, so war die ganze Theorie, welche die Isomerie auf Lagerung der Atome im Raume zurückführte, nicht mehr zu halten, und es war begreiflich, daß Hinsberg nach einem Ausweg suchte; einen solchen glaubte er in der Theorie von der Schwefel-Isomerie, welche 2 Valenz-Zentren im Schwefelatome annimmt, gefunden zu haben. Da die Unterlagen eines solchen Umsturzes der Theorie zweifelfrei sein müssen, und da die Durchsicht der Arbeiten von Hinsberg nicht jeden Zweifel an der Richtigkeit der Angaben beseitigt, wurde die Untersuchung der Thio-aldehyde neuerdings aufgenommen.

¹⁾ B. 22, 1035, 2592, 2609 [1889], 23, 69, 1870 [1890], 24, 1419, 1441, 1457, 3591 [1891], 28, 895 [1895].

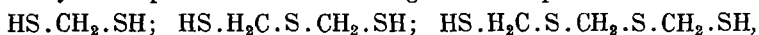
²⁾ J. pr. [2] 88, 53, 800, 89, 547.

Das Rohprodukt, welches aus Formaldehyd und Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Salzsäure entsteht, schmilzt bei 216° ; das ist derselbe Schmelzpunkt, den der reine Tri-thioformaldehyd zeigt, und es ist begreiflich, daß die Meinung aufkommen konnte, das erste Einwirkungsprodukt von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd sei roher Tri-thioformaldehyd. Diese Meinung, von der Hinsberg zweifellos ausgeht, ist jedoch unrichtig. Das Rohprodukt und der Tri-thioformaldehyd haben zwar beide den gleichen Schmp. 216° , sind jedoch nicht identisch; denn das Rohprodukt wird durch konz. Jodwasserstoffsäure, wie Hinsberg beobachtet hat, in einen neuen Stoff vom Zers.-Pkt. 247° verwandelt, welcher die Zusammensetzung von etwa $[\text{CH}_2\text{S}]_x$ hat und sich bei allen Krystallisationsversuchen in reinen Tri-thioformaldehyd vom Schmp. 216° verwandelt.

Reiner Tri-thioformaldehyd aber geht durch konz. Jodwasserstoffsäure niemals in den Stoff vom Zers.-Pkt. 247° über. So war Hinsberg der Meinung, es mit zwei Stoffen zu tun zu haben, einen vom Schmp. 216° , der durch Jodwasserstoffsäure in einen von 247° übergeht, welcher letzterer sich wieder in den vom Schmp. 216° zurückverwandeln ließe. In Wirklichkeit handelte es sich aber um drei Stoffe: das Rohprodukt vom Schmp. 216° , welches durch Jodwasserstoffsäure in den Stoff vom Zers.-Pkt. 247° übergeht, und endlich um reinen Tri-thioformaldehyd vom Schmp. 216° , welcher zwar aus dem Stoff vom Zers.-Pkt. 247° entsteht, sich aber niemals in denselben zurückverwandeln läßt.

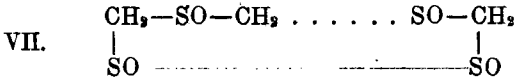
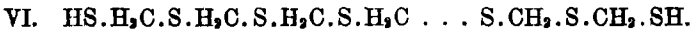
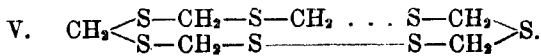
Die beiden Stoffe vom Schmp. 216° verhalten sich auch bei der Oxydation verschieden. Beide werden zwar bei der Oxydation in Sulfoxyde von annähernd gleicher Zusammensetzung verwandelt; das Sulfoxyd aus dem Rohprodukte liefert jedoch mit Jodwasserstoffsäure den Stoff vom Zers.-Pkt. 247° , das Sulfoxyd (Schmp. 270°) aus reinem Tri-thioformaldehyd liefert mit Jodwasserstoffsäure reinen Tri-thioformaldehyd zurück. Ist die Umwandlung vom Rohprodukt über den Stoff vom Zers.-Pkt. 247° zum reinen Tri-thioformaldehyd jedoch eine einseitige und in keinem Falle eine rückläufige, so liegt gar kein Grund mehr vor, für den Stoff vom Zers.-Pkt. 247° , oder auch nur für das Rohprodukt Trimolekularität anzunehmen, und alle Gründe für die Annahme einer Schwefel-Isomerie fallen weg.

Welches nun die Konstitution des hier in Frage kommenden Stoffes sein kann, ergibt sich aus den Arbeiten von Baumann, der bereits festgestellt hat³⁾, daß bei der ersten Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd komplizierte zweiwertige Mercaptane entstehen:



welche sehr leicht durch den Luft-Sauerstoff zu den entsprechenden Disulfiden oxydiert werden können. Ein solches hochmolekulares Disulfid etwa von der allgemeinen Formel V dürfte das Rohprodukt der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd vom Schmp. 216° sein. Löst man diese Formel zur Summenformel $[\text{H}_2\text{CS}]_x + \text{S}$ auf, so ergibt sich, daß die analytische Differenz zwischen dieser Formel und der Formel $[\text{H}_2\text{CS}]_x$ innerhalb der Fehlergrenzen liegt, sobald x nur einen Wert von 12 und darüber besitzt, und das dürfte nach Erfahrung an andern Thioaldehyden leicht der Fall sein. Durch Behandlung mit konz. Jodwasserstoff-

³⁾ B. 23, 1870 [1890].



säure geht das Disulfid in das entsprechende Mercaptan (VI) über, dessen Summenformel $[\text{H}_2\text{CS}]_x + \text{H}_2\text{S}$ ist, von deren analytischen Werten, verglichen mit $[\text{H}_2\text{CS}]_x$ das Gleiche wie oben gilt. Dies ist der Stoff vom Zers.-Pkt. 247°. Daß dieser Stoff beim Umkrystallisieren, beim Erwärmen und bei jedem chemischen Eingriff minimale Mengen Schwefelwasserstoff verliert und in den Tri-thioformaldehyd vom Schmp. 216° übergeht, ist leicht einzusehen. Eine weitere Stütze dieser Auffassung liegt darin, daß sowohl das Rohprodukt vom Schmp. 216° als auch der Stoff vom Zers.-Pkt. 247° mit Bleioxyd-Natron die Reaktionen von Mercaptanen geben, die leicht Schwefelwasserstoff abspalten.

So sind also folgende Stoffe an den erörterten Reaktionen beteiligt:

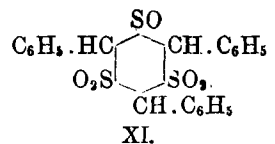
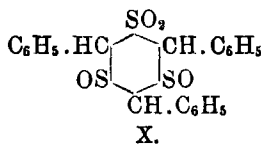
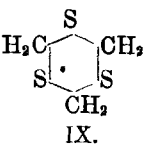
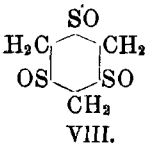
1. Ein rohes, hochpolymeres Disulfid vom Schmp. 216°, welches beim Umkrystallisieren nach der Gleichung $[\text{H}_2\text{CS}]_x + \text{S} \rightarrow \frac{x}{3} [\text{H}_2\text{CS}]_3 + \text{S}$ unter Verlust nur geringer Mengen Schwefel in Tri-thioformaldehyd übergeht.

2. Das zugehörige rohe, hochpolymere zweiwertige Mercaptan vom Zers.-Pkt. 247°, welches beim Umkrystallisieren unter Verlust geringer Mengen H_2S nach der Gleichung $[\text{H}_2\text{CS}]_x + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \frac{x}{3} [\text{H}_2\text{CS}]_3 + \text{H}_2\text{S}$ in Tri-thioformaldehyd vom Schmp. 216° übergeht.

3. Der Tri-thioformaldehyd selbst vom Schmp. 216°, der durch keines der bekannten Mittel, auch nicht durch konz. Jodwasserstoffsäure, in Mercaptan oder Disulfid verwandelt werden kann.

4. Ein hochpolymeres Sulfoxyd (VII) aus dem rohen Disulfid, welches durch Reduktion das Mercaptan vom Zers.-Pkt. 247° liefert.

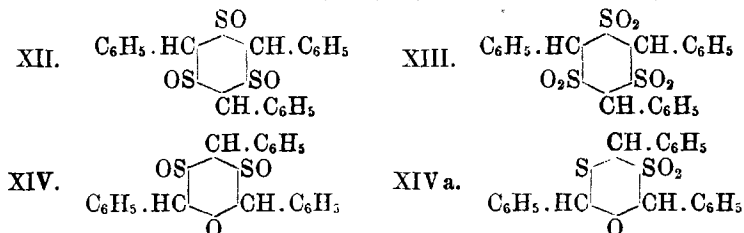
5. Das Trisulfoxyd des reinen Tri-thioformaldehyds, $[\text{CH}_2\text{SO}]_3$ (VIII), vom Zers.-Pkt. 270°, welches bei der Reduktion mit konz. Jodwasserstoffsäure stets nur reinen Tri-thioformaldehyd vom Schmp. 216°, $[\text{CH}_2\text{S}]_3$ (IX), daneben Jodadditionsprodukte, niemals aber den Stoff vom Zers.-Pkt. 247° liefert.



Noch verwickelter als beim Formaldehyd liegen die Verhältnisse beim Benzaldehyd, bei welchem Hinsberg zwar nicht vom Rohprodukt, sondern von den beiden reinen Tri-thiobenzaldehyden ausgegangen ist, indessen aber die daraus mit Perhydrol erhaltenen Oxydationsprodukte in rohem Zustande analysiert hat. Dieser Umstand ist verhängnisvoll, denn die so erhaltenen Oxydationsprodukte stellen schwer trennbare Gemenge dar, deren Verhalten Hinsberg zu falschen Schlüssen

veranlaßt hat. Er erhielt durch Oxydation des hochschmelzenden β -Tri-thiobenzaldehyds vom Schmp. 226° ein Rohprodukt, das er als Tetroxyd oder Sulfon-disulfoxyd (X) anspricht, und das bei der Reduktion einen rohen Thio-benzaldehyd vom Schmp. 180—190° liefert. Dieser rohe Thio-benzaldehyd soll die dritte, die δ -Form des Thio-benzaldehyds sein, welche von der stereochemischen Theorie nicht vorausgesehen wird und daher durch Schwefel-Isomerie zustande gekommen sein soll, er ist aber tatsächlich nur unreiner β -Tri-thiobenzaldehyd. Er erhielt ferner durch Oxydation des niedrig schmelzenden α -Tri-thiobenzaldehyds vom Schmp. 167° ein rohes Oxydationsprodukt, welches er für ein Pentoxyd oder Disulfon-sulfoxyd (XI) anspricht, und welches bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure zu β -Tri-thiobenzaldehyd (Schmp. 226°) reduziert werden soll.

Der Hauptirrtum Hinsbergs beruht in der Meinung, daß bei der Oxydation der beiden isomeren Thio-benzaldehyde mit Perhydrol verschiedene Produkte entstehen. Dies ist schon deshalb unmöglich, weil der α -Tri-thiobenzaldehyd vom Schmp. 167° bei der Behandlung mit unzureichenden Mengen Perhydrol in β -Tri-thiobenzaldehyd vom Schmp. 226° übergeht, also alle wirklichen Oxydationen, wenigstens mit Perhydrol, beim β -Tri-thiobenzaldehyd beginnen. Aus den beiden Tri-thiobenzaldehyden entstehen bei der Einwirkung von entsprechenden Mengen Perhydrol drei Oxydationsprodukte, welche in reinem Zustande isoliert werden können, ein Trisulfoxyd (XII), ein Trisulfon (XIII) und ein



Tribenzal-oxyd-disulfoxyd (XIV) oder Tribenzal-oxyd-thio-sulfon (XIVa). Alle andern bei der Oxydation entstehenden Produkte, wie das Tetroxyd und Pentoxyd von Hinsberg sind Gemenge von drei oder vier verschiedenen Stoffen. In diesen Gemengen sind Trisulfoxyd, Trisulfon und Tri-benzal-oxyd-disulfoxyd enthalten. Diese drei Stoffe sind gegen wäßrige Alkalien beständig und können, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, durch Behandeln mit Alkali voneinander getrennt werden. Da bei der Behandlung dieser Gemenge mit Alkali stets Benzaldehyd und schweflige Säure gebildet werden, so enthalten diese Gemenge zweifellos noch alkali-unbeständige Bestandteile, die nicht isoliert worden sind. Eine Trennung der Gemenge mit indifferenten Lösungsmitteln ist nicht durchzuführen, da die einzelnen Stoffe schwer löslich sind und sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen kaum voneinander unterscheiden.

Reduziert man das Trisulfoxyd XII, so erhält man einen meist etwas jodhaltigen Stoff, dessen Schmp. je nach dem Grad seiner Verunreinigungen zwischen 180° und 215° liegt. Beim Umkrystallisieren gibt dann dieser Stoff reinen β -Tri-thiobenzaldehyd vom Schmp. 226°. Keineswegs ist dieser bei der Reduktion entstandene Stoff ein neues Isomeres des Tri-thiobenzaldehyds, wie Hinsberg annahm, sondern er ist nur unreiner

β -Tri-thiobenzaldehyd. Da die von Hinsberg als Tetroxyd und Pentoxyd bezeichneten Stoffe Gemenge sind, welche stets mehr oder weniger große Mengen an Trisulfoxyd enthalten, so erklärt sich auch, weshalb Hinsberg bei der Behandlung der als Tetroxyd und Pentoxyd bezeichneten Stoffe mit Jodwasserstoffsäure Tri-thiobenzaldehyd erhielt, denn nur Sulfoxydgruppen und niemals Sulfongruppen werden von kalter Jodwasserstoffsäure reduziert.

Außer diesen beiden von Hinsberg als Tetroxyd und Pentoxyd bezeichneten Gemengen kann man noch ein drittes erhalten. Läßt man auf α - oder β -Tri-thiobenzaldehyd Perhydrol im großen Überschuß in der Hitze einwirken, so erhält man einen Stoff mit dem Zers.-Pkt. 295°, der infolge seiner Unlöslichkeit nicht umkristallisiert werden kann. Dieser Stoff ist auch ein Gemenge und zerfällt bei der Behandlung mit wäßrigem Alkali in Trisulfon und in Tribenzal-oxyd-disulfoxyd, daneben bilden sich Benzaldehyd und schweflige Säure. Das Tri-sulfon ist im Alkali als Salz löslich, während das Tri-benzal-oxyd-disulfoxyd als unlöslicher Rückstand bleibt. Die Konstitution des letzteren Stoffes bedarf noch der Aufklärung; da er jedoch auf 3 Benzaldehyd-Gruppen nur 2 Schwefel-Atome enthält, gehört er nicht mehr in die Tri-thioaldehyd-Reihe.

Mit diesen Ergebnissen fallen alle Einwände gegen die Stereoisomerie der Tri-thioaldehyde weg, und eine neue Theorie von der Schwefel-Isomerie ist bei den Thioaldehyden nicht nötig. Der Stoff, welchen Hinsberg als zweiten isomeren β -Tri-thioformaldehyd bezeichnet, ist ein zweiwertiges Mercaptan von wahrscheinlich sehr hochmolekularer Zusammensetzung, welche wegen seiner Schwerlöslichkeit und Labilität nicht bestimmt werden konnte. Jedenfalls liegt gar kein Grund vor, diesen Stoff für trimer zu halten. Der sog. δ -Tri-thiobenzaldehyd von Hinsberg ist lediglich verunreinigter β -Tri-thiobenzaldehyd. Mit Sicherheit bekannt sind von Oxydationsprodukten der Tri-thiobenzaldehyde ein Trisulfoxyd, ein Trisulfon und ein Tri-benzal-oxyd-disulfoxyd oder Tribenzal-oxyd-thio-sulfon. Die Tetroxyde und Pentoxyde, welche Hinsberg beschrieben hat, ebenso das Oxydationsprodukt vom Zers.-Pkt. 295° sind Gemenge. Von diesen enthalten die beiden ersteren immer Trisulfoxyd, Trisulfon und Tri-benzal-oxyd-disulfoxyd neben anderen alkali-unbeständigen Oxydationsprodukten, während das Gemenge vom Zers.-Pkt. 295° dieselben Stoffe mit Ausnahme von Trisulfoxyd enthält.

Beschreibung der Versuche.

Jodverbindungen des Tri-thioformaldehyds.

Hinsberg beschrieb⁴⁾ ein Trijodid und ein Tetrajodid des Tri-thioformaldehyds. Aus der Arbeit ist nicht ersichtlich, ob dieselben aus reinen oder rohen Tri-thioform-Präparaten hergestellt sind. Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden nur mit Präparaten aus reinem Tri-thioformaldehyd angestellt und führten lediglich zu einem Dijodid und einem Tetrajodid.

Tri-thioformaldehyd-dijodid.

Gleiche Moleküle Tri-thioformaldehyd und Jod werden kalt zusammengerieben und dann kurze Zeit mit Chloroform gekocht. Aus dem erkalteten

⁴⁾ J. pr. [2] 88, 53.

Chloroform scheiden sich dunkelrote kleine Blättchen vom Schmp. 100—110° aus, leicht löslich in Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Beim Erhitzen mit Alkohol, Äther und Aceton löst sich das Dijodid unter Zersetzung, da beim Erkalten farbloser Tri-thioformaldehyd auskristallisiert. Verd. Säuren und Alkalien bringen das Dijodid schon in der Kälte zur Dissoziation.

0.0780 g Subst.: 0.0933 g AgJ. — 0.0724 g Subst.: 0.1276 g BaSO₄.
 C₃H₆S₃J₂. Ber. J 64.75, S 24.53.
 Gef. » 64.66, » 24.2.

Tri-thioformaldehyd-tetrajodid.

Erhitzt man reinen Tri-thioformaldehyd in Chloroform-Lösung mit 2 J₂ oder mehr Jod, so erhält man langgestreckte, dunkelviolette Prismen, die sich zwischen 100 und 105° zersetzen; auch das Tetrajodid kann aus Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Benzol sowie Chloroform umkristallisiert werden, nicht aber aus Alkohol, Aceton und Äther, in denen es vollkommen dissoziiert. Ebenso wird das Tetrajodid durch Säuren oder Alkalien zur Dissoziation gebracht. Diese Dissoziationsfähigkeit macht bei der Analyse Schwierigkeit, so daß die Werte zwischen denen für ein Trijodid und ein Tetrajodid berechneten, immerhin aber näher dem Tetrajodid liegen.

0.1250 g Subst.: 0.0290 g CO₂, 0.0158 g H₂O. — 0.1431 g Subst.: 0.0320 g CO₂, 0.0147 g H₂O. — 0.0755 g Subst.: 0.1072 g AgJ. — 0.0666 g Subst.: 0.0940 g AgJ. — 0.0538 g Subst.: 0.0645 g BaSO₄.

C ₃ H ₆ S ₃ J ₃ .	Ber. C 6.93,	H 1.16,	J 73.36,	S 18.53.
C ₃ H ₆ S ₃ J ₄ .	» » 5.57,	» 0.93,	» 78.6,	» 14.89.
	Gef. » 6.32, 6.1,	» 1.41, 1.15,	» 76.75, 76.32,	» 16.82.

Auch bei dem Versuche der Molekulargewichts-Bestimmung in Naphthalin nach Raoult dissoziiert das Tetrajodid vollständig, so daß der gefundene Wert zwar nicht für ein Tetrajodid, wohl aber — und zwar ziemlich genau — für das Gemenge (H₂CS)₃ + 2 J₂ stimmt.

0.4 g Subst. geben in 10 g Naphthalin eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 1.1°.
 C₃H₆S₃J₄. Ber. Mol.-Gew. 645.91. Gef. Mol.-Gew. 253.1.

Auf das oben erwähnte Gemenge von (H₂CS)₃ + 2 J₂ berechnet sich eine Depression von 1.3°, während 1.1° gefunden wurde.

Ein Hexajodid entsteht auch bei großem Überschuß von Jod nicht. Die Überführung der Jodide in die entsprechenden Sulfoxyde durch hydrolytische Mittel gelang nicht, da die Dissoziationsgeschwindigkeit größer ist als die der Hydrolyse.

Einwirkung von konz. Jodwasserstoffsäure auf Trimethylen-trisulfoxyd aus reinem Trimethylen-trisulfid.

Nach den Angaben von Hinsberg bekommt man bei dieser Reaktion den Stoff vom Schmp. 247°, welchen er als den isomeren β-Tri-thiobenzaldehyd bezeichnet. Hinsberg ist jedoch, obwohl das aus seinen Angaben nicht direkt ersichtlich ist, nicht von einem Sulfoxyd, das aus reinem Tri-thioformaldehyd gewonnen wird, ausgegangen, sondern von dem Oxydationsprodukte eines rohen Thioformaldehyds; denn wenn man reines Trimethylen-trisulfoxyd aus reinem Tri-thioformaldehyd anwendet, so erhält man niemals den Stoff vom Schmp. 247°, wohl aber unverändertes Tri-

methylen-trisulfoxyd ferner rückgebildeten Tri-thioformaldehyd und endlich gegebenenfalles dessen Jodadditionsprodukte.

Bei mehrtägiger Einwirkung konz. Jodwasserstoffsäure (D. 1.74 und D. 2.00) bei Zimmertemperatur erhält man im wesentlichen Gemenge von Trimethylen-trisulfoxyd und Trimethylen-trisulfid; von letzterem weniger bei niederer Konzentration der Jodwasserstoffsäure, mehr bei höherer Konzentration der Jodwasserstoffsäure. Immer aber enthält dieses Gemenge geringe Beimischungen brauner Krystalle der oben beschriebenen Jodide, welche beim Erwärmen dissoziieren. Erhitzt man die Gemenge mit Lösungsmitteln, etwa mit Benzol oder Alkohol, so geht der Tri-thioformaldehyd in Lösung, Trisulfoxyd bleibt ungelöst zurück, und man kann sich leicht von der Identität beider Stoffe überzeugen.

Behandelt man das Trisulfoxyd mit stark jodhaltigen Jodwasserstoffsäuren, so kann man aus dem Reaktionsprodukt je nach der Jodmenge das Dijodid oder das Tetrajodid isolieren; so entstand aus 1 g Trisulfoxyd, 7 g Jodwasserstoffsäure (D. 1.74) und 2.5 g Jod innerhalb 60 Stdn. neben Trisulfoxyd und Tri-thioformaldehyd das oben beschriebene Dijodid vom Schmp. 100—105°, welches vermöge seines hohen spezifischen Gewichtes durch Abschwemmen von den Nebenprodukten getrennt und zur Analyse gebracht werden konnte.

0.0934 g Sbst.: 0.1103 g AgJ.

$C_3H_6S_3J_2$. Ber. J 64.75. Gef. J 63.8.

Gibt man bei einem solchen Versuch statt 2.5 g 8 g Jod hinzu, so bildet sich das oben beschriebene Tetrajodid, welches auf dieselbe Art isoliert werden konnte.

0.0814 g Sbst.: 0.1157 g AgJ.

$C_3H_6S_3J_4$. Ber. J 78.6. Gef. J 76.83.

Der Stoff vom Zers.-Pkt. 247°.

Behandelt man das Rohprodukt, welches bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine salzsaure Formaldehyd-Lösung entsteht, mit konz. Jodwasserstoffsäure, so bildet sich nach einigen Tagen das schwerlösliche Produkt vom Schmp. 247°, welches Hinsberg beschrieben hat. Dieser Stoff ist auch nach dem Waschen mit schwefliger Säure noch schwach braun gefärbt und ist in den organischen Lösungsmitteln durchweg schwer löslich. Das was beim Kochen etwa in Lösung geht, krystallisiert beim Erkalten wieder aus, ist aber nicht mehr der Stoff vom Schmp. 247°, sondern reiner Tri-thioformaldehyd vom Schmp. 216°. So kann der Stoff vom Schmp. 247° nicht umkrystallisiert und muß als Rohprodukt analysiert werden.

0.0679 g Sbst.: 0.0652 g CO_2 , 0.0264 g H_2O . — 0.0468 g Sbst.: 0.0455 g CO_2 , 0.0172 g H_2O . — 0.0816 g Sbst.: 0.4141 g $BaSO_4$.

$(H_2CS)_x$.	Ber. C 26.09,	H 4.35,	S 69.56.
$(H_2CS)_{30} + H_2S$.	» » 25.43,	» 4.41,	» 70.18.
	Gef. » 26.2, 26.52,	» 4.35, 4.11,	» 69.7.

Daß der Stoff ein Mercaptan ist, geht daraus hervor, daß er bei gelindem Erhitzen mit Bleioxyd-Natron die charakteristische Gelbfärbung des Bleimercaptides liefert, bei längerem Erhitzen schwarzes Bleisulfid abspaltet. Auch beim Erhitzen für sich auf etwa 210° spaltet der Stoff flüchtiges Mercaptan und Schwefelwasserstoff ab.

Methyläther und Benzyläther des zweiwertigen Mercaptans darzustellen, gelang wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht. Der nicht gelöste Teil blieb unangegriffen, der gelöste Teil war in reinen Tri-thioformaldehyd verwandelt.

Versucht man dieses Mercaptan vom Schmp. 247° durch Einwirkung von konz. Jodwasserstoffsäure auf ganz reinen Tri-thioformaldehyd darzustellen, so erhält man den Stoff vom Schmp. 247° nicht, sondern der Tri-thioformaldehyd bleibt auch bei 3-wöchiger Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unverändert.

Oxydation des Stoffes vom Zers.-Pkt. 247°.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat auch unter Kühlung führt zu Abkömmlingen des Tri-thioformaldehyds, die mit Wasserstoffsuperoxyd aber zu einem Oxydationsprodukt des unveränderten Stoffes vom Schmp. 247°.

Bei der Oxydation mit Permanganat und verd. Essigsäure unter guter Kühlung erhält man ein Gemenge von wenig unverändertem Ausgangsmaterial und einer alkalilöslichen Substanz, welche sich als das von Baumann und Camps⁵⁾ bereits beschriebene Trimethylen-disulfon-sulfid vom Schmp. 270° erweist.

0.0771 g Sbst.: 0.0510 g CO₂, 0.0207 g H₂O. — 0.0970 g Sbst.: 0.3380 g BaSO₄.
 C₃H₆S₃O₄. Ber. C 17.82, H 2.97, S 47.52.
 Gef. » 18.05, » 3.0, » 47.86.

Es läßt sich, wie der von Baumann und Camps beschriebene Stoff, durch Methylieren in das Dimethyl-trimethylen-disulfon-sulfid vom Schmp. 319° überführen.

0.0853 g Sbst.: 0.2601 g BaSO₄.
 C₃H₄(CH₃)₂S₃O₄. Ber. S 41.74. Gef. S 41.88.

Das Disulfon-sulfid läßt sich mit Kaliumpermanganat in der Wärme zum entsprechenden Trisulfon nach den Vorschriften von Baumann und Camps oxydieren. Bei der Einwirkung von 1 Äquivalent an 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd auf den Stoff vom Zers.-Pkt. 247° entsteht bei 24-stündigem Schütteln ein Sulfoxyd, welches zwar ähnlichen Zers.-Pkt. und eine ähnliche Zusammensetzung hat wie das Trimethylen-trisulfoxyd, aber nicht mit ihm identisch ist.

0.1160 g Sbst.: 0.4143 g BaSO₄.
 (H₂CSO)_x. Ber. S 51.65.
 (H₂CSO)₃₀ + SO. » » 51.91.
 Gef. » 51.42.

Während reines Trimethylen-trisulfoxyd (Schmp. 270°) durch konz. Jodwasserstoffsäure in reinen Tri-thioformaldehyd verwandelt wird, wird das eben beschriebene Sulfoxyd durch konz. Jodwasserstoffsäure in den Stoff vom Zers.-Pkt. 247° zurückverwandelt.

Oxydationsprodukte der beiden stereoisomeren Tri-thiobenzaldehyde.

Tri-thiobenzaldehyd-trisulfoxyd (XII).

Dieser Stoff entsteht durch Einwirkung von 3 Äquivalenten Wasserstoffsuperoxyd sowohl auf α- als auch auf β-Tri-thiobenzaldehyd in Eisessig-Lösung sowohl in der Kälte als auch in der Hitze (90—100°). Dem

⁵⁾ B. 23, 69 [1890].

Oxydationsprodukte sind immer gewisse Mengen von β -Tri-thioaldehyd und höhere Oxydationsprodukte beigemengt, mehr vom ersteren und weniger vom letzteren in der Kälte und umgekehrt in der Wärme. Auch bei der Verwendung von α -Tri-thiobenzaldehyd ist dem Oxydationsprodukte β -Tri-thiobenzaldehyd beigemengt, woraus hervorgeht, daß der α -Aldehyd bei dieser Gelegenheit in den β -Aldehyd übergeht.

Das rohe Trisulfoxyd wird durch Auskochen mit Benzol von kleinen Mengen Tri-thioaldehyd, dann durch Auskochen mit verd. wäßriger Natronlauge von höheren Oxydationsprodukten befreit. Während das Trisulfoxyd gegen wäßrige kochende Natronlauge absolut beständig ist, wird es von alkoholischer Natronlauge sofort und in der Kälte gelöst und völlig zersetzt. Kleine Nadeln, Schmp. 240° (aus Alkohol); löslich in Aceton, Eisessig und Chloroform.

I. 0,1111 g Sbst.: 0,2462 g CO_2 , 0,0434 g H_2O . — II. 0,1191 g Sbst.: 0,2661 g CO_2 , 0,0482 g H_2O . — III. 0,1496 g Sbst.: 0,2574 g BaSO_4 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}_3$. Ber. C 60,8, H 4,3, S 23,2.
Gef. » 60,6, 60,96, » 4,37, 4,52, » 23,6.

Die Analyse I ist mit einem Trisulfoxyd aus α -, II und III mit solchen aus β -Tri-thioaldehyd durchgeführt.

Läßt man auf dieses Trisulfoxyd konz. Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 2,00) während einiger Tage im Überschuß in der Kälte einwirken, so erhält man nach dem Absaugen, Auswaschen mit schwefliger Säure und Trocknen einen schwach braun gefärbten Stoff, der sich zwischen 180 — 190° zersetzt. Bisweilen zeigt die Substanz auch einen höheren Zers.-Pkt., bis 215° . Dieser Stoff ist zweifellos mit dem Stoff identisch, den Hinsberg auch und zwar aus einem als Tetroxyd bezeichneten Stoff vom Zers.-Pkt. 240° erhalten hatte, und den er ohne eingehende Begründung für eine neue schwefelisiomere δ -Form der beiden isomeren Tri-thiobenzaldehyde hielt. Dieser Stoff ist jedoch nur ein mit Jod verunreinigter β -Tri-thiobenzaldehyd, der schon beim Auskochen mit Lösungsmitteln seinen Schmelzpunkt erhöht, und der beim Umkrystallisieren reinen β -Tri-thiobenzaldehyd vom Schmp. 226° gibt. Das aus beiden stereoisomeren Tri-thiobenzaldehyden erhaltene Trisulfoxyd wird also durch konz. Jodwasserstoffsäure zu β -Tri-thiobenzaldehyd vom Schmp. 226° reduziert.

Tribenzal-oxyd-disulfoxyd (XIV) oder Tribenzal-oxyd-thiosulfon (XIVa).

Das höchste Oxydationsprodukt, welches bei der Einwirkung eines großen Überschusses von Perhydrol in Eisessig-Lösung erhalten wird, zersetzt sich bei 295° und ist ein Gemenge, welches durch Natronlauge in wenigstens drei erkennbare Teile zerlegt werden kann. Der erste dieser Teile zerfällt mit der Natronlauge in Benzaldehyd und Natriumsulfit, der zweite Teil geht in Lösung als Natriumverbindung des Tribenzal-trisulfons, und der dritte Teil ist in Natronlauge unlöslich und liefert feine Krystalle vom Schmp. 195° (aus Alkohol oder Eisessig), leicht löslich in kaltem Aceton.

0,0976 g Sbst.: 0,2357 g CO_2 , 0,0397 g H_2O . — 0,1040 g Sbst.: 0,2525 g CO_2 , 0,0438 g H_2O . — 0,1062 g Sbst.: 0,1287 g BaSO_4 .

Molekulargewichts-Bestimmung nach Raoult in Naphthalin.

0.1104 g Sbst. gaben in 10 g Naphthalin eine Depression von 0.21°.

$C_{21}H_{18}O_3S_2$. Ber. C 85,95, H 4,74, S 16,77, M 382,37.
Gef. » 65,88, 66,23, » 4,5, 4,7, » 16,65, » 365,94.

Der Stoff ist beständig gegen starke Schwefelsäure und Salpetersäure und gegen Reduktions- und Oxydationsmittel.

Tri-phenylmethylen-trisulfon oder Tribenzal-trisulfon (XIII).

Schlägt man die alkalische, bei der eben beschriebenen Reaktion gewonnene Lösung mit Mineralsäure nieder, so fällt ein weißes, kreibiges Pulver des Trisulfons, welches praktisch in allen Lösungsmitteln unlöslich ist und bei 340° noch nicht geschmolzen ist.

0.1083 g Sbst.: 0.2169 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.1203 g Sbst.: 0.2398 g CO₂, 0.0424 g H₂O. — 0.0959 g Sbst.: 0.1440 g Ba SO₄.

$C_{21}H_{18}O_6S_3$. Ber. C 54,53, H 3,92, S 20,8.
Gef. » 54,7, 54,38, » 4,49, 3,94, » 20,62.

Das Trisulfon hat, wie zu erwarten, deutlich saure Eigenschaften und verbindet sich mit Basen; dargestellt wurde eine Pyridinverbindung in feinen Nadelchen: $C_{21}H_{18}S_3O_6 + C_5H_5N$.

0.0936 g Sbst.: 0.1946 g CO₂, 0.0380 g H₂O. — 34.574 mg Sbst.: 0.6224 ccm N (Mikrobestimmung).

$C_{21}H_{18}O_6S_3 + C_5H_5N$. Ber. C 57,64, H 4,28, N 2,58.
Gef. » 56,72, » 4,54, » 2,13.

Ebenso wurde das Natriumsalz und das Kaliumsalz gewonnen, welche sich beide gegen 300° zersetzen.

0.4406 g Sbst.: 0.0706 g Na₂SO₄.

$C_{21}H_{17}S_3O_6Na$. Ber. Na 4,7. Gef. Na 5,18.

0.1170 g Sbst.: 0.0211 g K₂SO₄.

$C_{21}H_{17}S_3O_6K$. Ber. K 7,8. Gef. K 8,01.

Dimethyl-tribenzal-trisulfon.

Durch Kochen mit Alkali und Methyljodid in alkoholischer Lösung läßt sich das Trisulfon methylieren und zwar merkwürdigerweise zweimal, nicht dreimal. Das Dimethylderivat schmilzt rein bei 248°, kann aus Alkohol umkrystallisiert werden und hat noch sauren Charakter, da es in heißem Alkali noch löslich ist.

0.1611 g Sbst.: 0.3339 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — 0.0955 g Sbst.: 0.1972 g CO₂, 0.0471 g H₂O.

$C_{21}H_{16}(CH_3)_2S_3O_6$. Ber. C 56,31, H 4,52.
Gef. » 56,54, 56,33, » 4,57, 4,38.

Die Beobachtung, daß nur zwei der Wasserstoffatome des Tribenzal-trisulfons sich durch Methyl ersetzen lassen, stimmt gut mit der Auffassung überein, daß das Tribenzal-trisulfon sich von der *trans*-Form ableitet; denn in dieser Form befindet sich ein Wasserstoffatom diesseits, zwei jenseits der Symmetrie-Ebene.

Die anderen bei der Einwirkung von Perhydrol entstehenden Oxydationsgemenge.

Alle von Hinsberg beschriebenen und als Dioxyd, Tetroxyd und Pentoxyd bezeichneten Stoffe sind Gemenge. Die Zusammensetzung dieser Gemenge hängt nur von der Menge und der Dauer der Einwirkung des Perhydrols ab. Legt man ihrer Darstellung die von Hinsberg gegebenen

Vorschriften zugrunde, so erhält man stets Verbindungen von relativ konstanter Zusammensetzung und ziemlich konstanten Zersetzungspunkten. Selbst beim Umkrystallisieren ändern sie ihre Zusammensetzung kaum, da sie alle schwer löslich sind und sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen kaum unterscheiden; nur der nichtoxydierte Tri-thiobenzaldehyd, der bei der Einwirkung von höchstens 3 Äquivalenten Perhydrol stets im Reaktionsprodukte enthalten ist, läßt sich durch öfteres Kochen mit Benzol oder Toluol beseitigen. Die als Tetroxyde und Pentoxyde bezeichneten Stoffe enthalten nur in den seltensten Fällen unverändertes Sulfid und zwar nur, wenn sie durch Oxydationen in der Kälte gewonnen sind. Stets enthalten aber diese Gemenge Trisulfoxyd, Tribenzal-oxyd-disulfoxyd und Trisulfon neben nicht isolierten Oxydationsprodukten. Durch die Behandlung mit wäßrigem Alkali ist es möglich, eine Trennung dieser Stoffe zu erreichen. Das Trisulfoxyd und das Tribenzal-oxyd-disulfoxyd sind alkali-beständig und alkali-unlöslich, sie bleiben daher beim Kochen mit Alkali stets als Rückstand, während das Trisulfon im Alkali als Salz löslich ist. Was sonst noch an Oxydationsprodukten in den Gemengen enthalten ist, wird unter Bildung von Benzaldehyd und schwefliger Säure zersetzt. Im Gegensatz zu den Tetroxyd- und Pentoxyd-Gemengen enthält das Gemenge vom Zers.-Pkt. 295° kein Trisulfoxyd mehr; bei der Behandlung mit Alkali erhält man immer Tribenzal-oxyd-disulfoxyd und Trisulfon neben Benzaldehyd und schwefliger Säure.

Dioxyd von Hinsberg aus β -Tri-thiobenzaldehyd
(Zers.-Pkt. 238—240°, enthält Tri-thiobenzaldehyd und Trisulfoxyd).

$C_{21}H_{18}S_3O_2$. Ber. C 63,3, H 4,5.

$C_{21}H_{18}S_3O_3$. » » 60,8, » 4,3.

Gef. » 62,77, » 4,37.

Unreine Trisulfoxyde aus β -Tri-thiobenzaldehyd A
und α -Tri-thiobenzaldehyd B

(Zers.-Pkt. 240°, enthalten β -Tri-thiobenzaldehyd, Trisulfoxyd, Trisulfon,
Tribenzal-oxyd-disulfoxyd).

$C_{21}H_{18}S_3O_3$. Ber. C 60,8, H 4,3.

Gef. (im Durchschnitt für A) » 60,17, » 4,33.

» (» » » B) » 59,4, » 4,3.

Tetroxyd von Hinsberg aus β -Tri-thiobenzaldehyd

(Zers.-Pkt. 256—257°, enthält Trisulfoxyd, Trisulfon und Tribenzal-oxyd-disulfoxyd).

$C_{21}H_{18}S_3O_4$. Ber. C 58,6, H 4,13, S 22,29.

Gef. (im Durchschnitt) » 58,10, » 4,33, » 21,3.

Pentoxyd von Hinsberg aus α -Tri-thiobenzaldehyd

(Zers.-Pkt. 255—258°, enthält Trisulfoxyd, Trisulfon und Tribenzal-oxyd-disulfoxyd).

$C_{21}H_{18}S_3O_5$. Ber. C 56,45, H 4,04, S 21,5.

Gef. (im Durchschnitt) » 56,64, » 4,27, » 19,50.

Gemenge vom Zers.-Pkt. 295° aus α -Tri-thiobenzaldehyd A
und aus β -Tri-thiobenzaldehyd B

enthalten Trisulfon und Tribenzal-oxyd-disulfoxyd.

$C_{21}H_{18}S_3O_6$. Ber. C 54,53, H 3,92, S 20,8.

Gef. (im Durchschnitt für A) » 54,16, » 3,8, » 19,05.

» (» » » B) » 54,20, » 4,04, » 18,38.