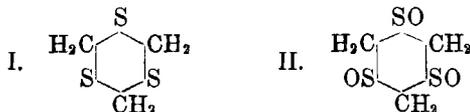


Ich habe seinerzeit schon darauf hingewiesen, daß auch der *N*,  $\alpha$ -Dimethyl-indol-aldehyd die in Rede stehende Reaktion nicht gibt, und zwar wahrscheinlich aus dem Grunde, weil es sich hier um einen di-*o*-substituierten Aldehyd handelt. Wenn man nun die Struktur der verschiedenen *N*-Methylpyrrol-aldehyde von H. Fischer und K. Smeykal überprüft, bei welchen die obige Reaktion gleichfalls versagt, so wird man finden, daß es sich in allen diesen Fällen ebenfalls um di-*o*-substituierte Aldehyde handelt. Ausnahmslos ist mithin eine sterische Hinderung die Ursache für das Nicht-eintreten der Reaktion; das äußerst unbeständige Dioxy-ammoniak zerfällt unter diesen Umständen alsbald unter Bildung von Stickoxydul.

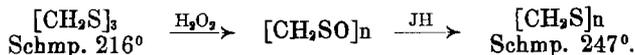
### 165. O. Hinsberg: Über Trimethylen-trisulfide (II).

(Eingegangen am 8. April 1924.)

Das Trimethylen-trisulfid vom Schmp. 247°, welches nach meinen Untersuchungen ein Raumisomeres der stabilen Verbindung vom Schmp. 216° darstellt<sup>1)</sup>, ist von Fromm sowohl bezüglich seiner Zusammensetzung, wie seiner Molekulargröße angezweifelt worden<sup>2)</sup>. Fromm und Soffner<sup>3)</sup> haben nun kürzlich die Angriffe bezüglich des ersten Punktes zurückgenommen, beharren aber dabei, daß die Substanz ein anderes, größeres Molekulargewicht als der Tri-thioformaldehyd vom Schmp. 216° (I) habe.



Zur Stütze für ihre Auffassung bringen die beiden Autoren die folgende Hypothese vor. Tri-thioformaldehyd vom Schmp. 216° geht beim Behandeln mit Hydroperoxyd unter Ringerweiterung und Sauerstoffaufnahme in das Sulfoxyd  $[\text{CH}_2\text{SO}]_n$  über, welches demnach den aus 3 C- und 3 S-Atomen zusammengesetzten Ring der Ausgangsverbindung nicht mehr enthält. Diese Ringerweiterung bleibt bei der Reduktion des Sulfoxyds zu der Verbindung vom Schmp. 247° erhalten.



Es läßt sich leicht nachweisen, daß diese Annahmen unzutreffend sind. Oxydiert man nämlich das in Frage stehende Sulfoxyd mit Permanganat in schwach saurer Lösung, so erhält man in vollkommen glatt verlaufender Reaktion Trimethylen-trisulfon. Die Reaktionsfolge ist hier:



Anfangs- und Endglied der Reihe enthalten den aus 3 C- und 3 S-Atomen bestehenden Ring, daraus folgt, daß auch das mittlere Glied ihn enthalten muß. Das Trimethylen-trisulfoxyd hat demnach die seinem Namen ent-

1) J. pr. [2] 85, 337, 88, 53, 800, 89, 547; B. 56, 1850 [1923].

2) B. 56, 937 [1923].

3) B. 57, 37 [1924].

sprechende Konfiguration (II). Damit ist aber auch bewiesen, daß dem labilen Trimethylen-trisulfid vom Schmp. 247° die Strukturformel I zukommt; denn es entsteht aus dem Trisulfoxid durch Reduktion mit Jodwasserstoff in der Kälte und kann (nach Fromm und Soffner) in dieses durch Behandeln mit Hydroperoxyd zurückverwandelt werden.



Nun noch einige Worte über das Rohprodukt vom Schmp. 216°, das direkte Einwirkungsprodukt von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure. Bei der Behandlung von Aldehyden mit Schwefelwasserstoff entstehen bei Abwesenheit von Säure sehr oft hochmolekulare, amorphe Verbindungen, bei Gegenwart von Salzsäure aber, in den allermeisten Fällen, Abkömmlinge des Trimethylen-trisulfids. Die bisherigen Bearbeiter des Gebiets haben, dieser Regel entsprechend, angenommen, daß das Rohprodukt vom Schmp. 216° im wesentlichen aus Trimethylen-trisulfid<sup>4)</sup> besteht.

Fromm und Soffner sind anderer Ansicht; nach ihnen ist das Rohprodukt ein Mercaptan von hohem Molekulargewicht, welches beim Umkrystallisieren in den Tri-thioformaldehyd vom Schmp. 216°, beim Behandeln mit konz. Jodwasserstoffsäure aber in die hochmolekulare Verbindung  $[\text{CH}_2\text{S}]_n$  vom Schmp. 247° übergeht.

Als experimentelle Stützen für diese Auffassung werden zwei Beobachtungen angeführt: einmal die Farbenreaktion des Rohproduktes mit Bleioxyd-Natron, welche beim reinen Tri-thioformaldehyd ausbleibt, und weiter die Abspaltung sehr geringer Mengen von Schwefelwasserstoff beim Umkrystallisieren des Rohprodukts. Hiergegen wäre einzuwenden: Man kann von einem »Rohprodukt« nicht verlangen, daß es sämtliche Reaktionen des reinen, umkrystallisierten Produkts in aller Schärfe zeigt. Ferner müßte man die Größenordnung der sehr geringen Mengen von abgespaltenem Schwefelwasserstoff kennen, um beurteilen zu können, wieweit diese für die vorliegende Frage, die Konstitution des Rohprodukts, von Bedeutung sind.

Man sieht, die Argumente von Fromm und Soffner sind nicht sehr beweiskräftig, und sie genügen wohl nicht, um eine Änderung in der bisherigen Anschauung über das Rohprodukt herbeizuführen, nach welcher es, von kleinen Verunreinigungen, wahrscheinlich aus Schwefel bestehend, abgesehen, aus Tri-thioformaldehyd (I) besteht.

Freilich muß diese Anschauung ergänzt werden. Das Rohprodukt zeigt in einem Punkt seines chemischen Verhaltens eine deutliche Abweichung vom umkrystallisierten Produkt: Es wird, wie schon erwähnt, durch Behandlung mit konz. Jodwasserstoffsäure in den labilen Tri-thioformaldehyd vom Schmp. 247° umgewandelt, während das umkrystallisierte Produkt unter diesen Umständen unverändert bleibt. Sollte sich dies bei einer experimentellen Überprüfung bestätigen, so läge im Rohprodukt das dritte Raumisomere von der Strukturformel I vor. Die Verbindung vom Schmp. 247° und die beiden Verbindungen vom Schmp. 216° wären durch Schwefelisomerie miteinander verknüpft.

<sup>4)</sup> vergl. Beilstein, 3. Aufl., I, S. 913.

## Trimethylen-trisulfon.

0.25 g Trimethylen-trisulfoxyd werden in 100 ccm stark verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Man fügt kalt gesättigte Permanganat-Lösung in kleinen Anteilen unter Umschütteln hinzu, bis deren Färbung auch nach längerem Stehen nicht mehr verschwindet. Zum Schluß wird auf 30° erwärmt. Man entfärbt nun durch Schwefeldioxyd, macht mit Natronlauge alkalisch und filtriert vom Mangansuperoxyd ab. Im Filtrat wird das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt. Man reinigt es über das schwerlösliche Kaliumsalz. Die reine Verbindung zeigt alle Eigenschaften des Trimethylen-trisulfons, vor allem auch die Bildung des charakteristischen, in kaltem Wasser schwer löslichen Kaliumsalzes beim Erwärmen mit Pottasche-Lösung.

Freiburg i. B.

## 166. O. Hinsberg:

**Derivate des Iso- $\alpha$ -naphthalinsulfon-1.4-dioxy-naphthalins (II.)<sup>1</sup>.**

(Eingegangen am 8. April 1924.)

Die weitere Untersuchung hat noch einige mitteilenswerte Resultate ergeben, welche anbei folgen sollen.

Iso- $\alpha$ -naphthalinsulfoxyd-1.4-naphthochinon.

Es hat sich gezeigt, daß die Ausbeute an dieser Verbindung bedeutend besser wird (bis 60% d. Th.), wenn man das Ausgangsmaterial, das Naphthalinsulfon-1.4-dioxy-naphthalin, vor dem Erhitzen auf 175° 2-mal aus Essigsäure umkrystallisiert. Das Nebenprodukt vom Schmp. 225° konnte unter diesen Umständen nicht beobachtet werden. Das Sulfoxyd gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Farbenreaktion. Sehr bemerkenswert ist, daß die Verbindung bereits beim längeren (6-stdg.) Kochen einer Eisessig-Lösung des Dioxy-sulfons in reichlicher Menge entsteht; das Lösungsmittel wirkt hier offenbar wasserentziehend.

Die aus der Chloroform-Lösung durch Ligroin ausgefällte Verbindung, gelbbraune Krystalle, enthält nach dem Trocknen im Exsiccator  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystall-Chloroform.

0.0876 g Sbst. verloren bei 110° 0.0125 g.

$C_{20}H_{12}O_3S + \frac{1}{2}CHCl_3$ . Ber.  $CHCl_3$  15.24. Gef.  $CHCl_3$  14.3.

Verhalten bei der Reduktion: Die gelbrote Auflösung des Sulfoxyd-chinons in Eisessig wird von Zinkstaub bereits in der Kälte bis zu Hellgelb entfärbt. Nach dem Entfernen des Zinkstaubs färbte sich die Lösung beim Schütteln an der Luft rasch wieder gelbrot. Offenbar liegt eine, leicht zu Chinon zurückoxydierbare Leukoverbindung vor. Eine ähnliche leicht oxydierbare Verbindung erhält man, wenn man einige Gramm Sulfoxyd-chinon im Mörser mit Zinkstaub und verd. Natronlauge unter Zusatz von 3—4 Tropfen konz. Ammoniak verreibt. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. ist eine gelb gefärbte Lösung entstanden, die man vom Filter in verd. Salzsäure eintropfen läßt; der sich abscheidende, schwach graue Niederschlag verwandelt sich nach einigem Stehen in hellgelbe Kryställchen, welche nach dem Trocknen unter vorheriger Sinterung bei 110° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkali mit gelber Farbe. Sie wurde ihrer Unbeständigkeit wegen noch nicht näher untersucht.

Iso- $\alpha$ -naphthalinsulfon-1.4-naphthochinon.

Die Ausbeuten werden erheblich verbessert, wenn man das Sulfoxyd-chinon mit einer Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd in Essigsäure-anhy-

<sup>1</sup>) I.: B. 52, 28 [1919].