

3. Isovaleraldehyd und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

150 g Aluminiumchlorid wurden mit ebensoviel Benzol gemischt und binnen 1 Stde. unter ähnlichen Bedingungen wie bei 1. 35 g Isovaleraldehyd eingetragen. Darauf wurde 2 Stdn. auf 20° und weitere 4 Stdn. auf 40° erwärmt und 16 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Schließlich wurde noch auf 60° erwärmt, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung nachließ. Die weitere Verarbeitung geschah wie bei 1., mit dem Unterschied, daß der Rückstand der Dampf-Destillation teilweise in Äther und teilweise in Benzol aufgenommen wurde. Aus diesem Rückstande wurde nach mehrmaliger Fraktionierung ein zwischen 296 und 299° siedendes gelbes Öl erhalten. Die gelbe Farbe, das spezifische Gewicht und die Molekularrefraktion dieses Produktes, das weiter nicht zerlegt werden konnte, läßt mit Bestimmtheit auf die Anwesenheit von 2-Methyl-4.4-diphenyl-3-butylen schließen, doch enthält es zweifellos auch das gesättigte Produkt, dessen Siedepunkt aber so nahe dem des ersteren liegt (297°), daß eine Trennung durch Fraktionieren unmöglich war⁷⁾.

4. Äthylen-oxyd und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Äquivalente Mengen von Benzol und Aluminiumchlorid wurden gemischt und die doppelte Menge Äthylen-oxyd, in Dampfform mit trockenem Chlorwasserstoff gemengt, unter Rühren in die Mischung eingeleitet. Die Temperatur stieg zuerst rasch bis 60°, dann wurde sie durch Kühlung bei 10° gehalten. Während des Einleitens wurde etwas Petroläther als Lösungsmittel zugegeben.

Die Verarbeitung erfolgte wie bei 1., nur wurde hier Äther zur Aufnahme des Reaktionsproduktes verwendet und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet.

Wir erhielten auf diese Weise eine 1-proz. Ausbeute an β -Phenyläthylalkohol neben 40% Dibenzyl.

349. Emil Fromm und Leon Engler: Die Tri-thioacetaldehyde und der Mechanismus ihrer Umlagerung.

[Aus d. Institut für Medizin. Chemie d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 17. Juli 1925.)

Fr. G. Mann und W. Jackson Pope¹⁾ haben durch Einwirkung von Schwefelchlorür oder Schwefelchlorid auf α -Tri-thioacetaldehyd das α , α' -Dichlor-diäthylsulfid erhalten. Wenn sie diesen Stoff mit Natronlauge, Silberoxyd, Silbersulfid oder Schwefelwasserstoff behandelten, bekamen sie ein krystallisiertes Produkt vom Schmp. 81°, welches sich als Tri-thioacetaldehyd erwies. Dieser Stoff soll mit dem seinerzeit von Marckwald²⁾ und Poleck und Thümmel³⁾ dargestellten γ -Tri-thioacetaldehyd identisch und seine Reinheit dadurch erwiesen sein, daß er auf verschiedenen Wegen dargestellt wurde, und daß er weder durch Subli-

⁷⁾ vergl. Sabatier und Murát, A. ch. [9] 4, 296 [1915]; C. 1917, I 179.

¹⁾ Soc. 128, 1175—1181 [1923]. ²⁾ B. 19, 1826, 2378 [1886].

³⁾ B. 22, 2871 [1889].

mation noch durch Krystallisation aus Aceton seinen Schmelzpunkt verändert. Diese Angabe steht nicht im Einklang mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Baumann und Fromm⁴⁾, welche Marckwalds, Polecks und Thümmels γ -Tri-thioacetaldehyd als verunreinigten α -Tri-thioacetaldehyd erkannt und ihn auch durch Krystallisation aus Aceton in reinen α -Tri-thioacetaldehyd vom Schmp. 101° überführt haben.

Gibt es nun tatsächlich einen dritten γ -Tri-thioacetaldehyd, so müßte die von Baumann und Fromm aufgestellte Theorie über die Stereoemie der Tri-thioaldehyde⁵⁾ durch eine neue ersetzt werden, da sie die Existenz eines dritten Tri-thioaldehyds nicht zuläßt.

Es wurden daher die Untersuchungen über die Tri-thioacetaldehyde wieder aufgenommen.

Es gibt nur ein Trisulfon⁶⁾, nur ein Disulfon-sulfid aus den beiden Tri-thioacetaldehyden. Ebenso entsteht von den Produkten, die sich bei der Oxydation der Tri-thioacetaldehyde⁷⁾ bilden, immer nur eine, die stabilste Form. Überhaupt ist es bis heute bei keinem Tri-thioaldehyd, der in zwei Formen auftritt, möglich gewesen, Abkömmlinge der beiden Isomeren darzustellen, die voneinander scharf verschieden waren oder sich gar in ihre Ausgangskörper zurückverwandeln ließen. Es erschien dies auch nicht verwunderlich, da man annahm, daß bei jedem Eingriff in die labile Form diese zuerst in die stabile übergeht und erst dann das gewünschte Derivat gibt⁸⁾.

Im Verlaufe dieser Arbeit konnten zum ersten Male in einwandfreier Weise verschiedene Abkömmlinge von α - und β -Tri-thioacetaldehyd hergestellt werden, und zwar Jodide und Sulfoxyde.

Hinsberg⁹⁾ und Fromm und Schultis¹⁰⁾ haben durch Anlagerung von Jod an Tri-thioformaldehyd ein Dijodid und ein Tetrajodid des Tri-thioformaldehyds erhalten. Die Tri-thioacetaldehyde addieren nur zwei Jodatome und geben nur ein Dijodid, aber merkwürdigerweise, obwohl gerade Jod eines der wirksamsten Umlagerungsmittel ist, ein stabileres Dijodid aus α -Tri-thioacetaldehyd und ein anderes, labileres aus dem β -Isomeren. Bei dem Versuche, diese Jodide durch Hydrolyse mittels Silberacetats¹¹⁾ in die entsprechenden Sulfoxyde zu verwandeln, erhält man, wie dies schon bei den Jodiden des Thioformaldehyds beobachtet wurde, die Thioacetaldehyde zurück, da die Geschwindigkeit der Dissoziation größer ist als die der Hydrolyse. Jedoch, und das ist das Ausschlaggebende bei diesen Versuchen, man erhält aus dem α -Dijodid mittels Silberacetats α -, aus dem β -Dijodid β -Tri-thioacetaldehyd wieder, wodurch der zuverlässigste Beweis ihrer Verschiedenheit geliefert wird. Diese Reaktion ist dazu angetan, α - und β -Tri-thioacetaldehyd in Gemischen nachzuweisen. Den α -Tri-thioacetaldehyd kann man aus Gemischen sogar zum großen Teile ganz rein herausbekommen, indem man ihn in sein Jodid überführt und dieses zersetzt. Dagegen ist dies mit dem β -Thioaldehyd nicht immer möglich, weil erstens die Löslichkeit des β -Dijodids viel größer ist, und weil zweitens bei Gegenwart von α -Thioacetaldehyd dieser als Jodid mit dem β -Dijodid ausfällt. Höher jodierte Thioacetaldehyde konnten ebensowenig wie Bromide und Chloride, wahrscheinlich wegen ihrer allzu großen Dissoziationsfähigkeit, dargestellt werden.

⁴⁾ B. 24, 1457 [1891].

⁵⁾ B. 24, 1425 [1891].

⁶⁾ B. 22, 2606 [1889], 27, 1667 [1894]. ⁷⁾ B. 26, 2074 [1893].

⁸⁾ B. 56, 940 [1923], 26, 2078 [1893]. ⁹⁾ J. pr. [2] 88, 53.

¹⁰⁾ B. 56, 941 [1923].

¹¹⁾ A. 396, 78.

Sulfoxyde waren vom Tri-thioformaldehyd und vom Tri-thiobenzaldehyd bekannt¹²⁾, nicht aber vom Tri-thioacetaldehyd. Bei der Oxydation des α -Tri-thioacetaldehyds mit berechneten Mengen Perhydrol bekommt man ein Trisulfoxyd vom Schmp. 184^o, oxydiert man die β -Modifikation, so bekommt man ein Trisulfoxyd vom Schmp. 153^o. Mischt man α - und β -Trisulfoxyd, so findet man eine starke Depression des Schmelzpunkts (120—135^o). Allerdings konnte hier der Beweis, daß es sich um zwei verschiedene Körper handelt, nicht durch Zurückverwandlung in die Ausgangsstoffe geführt werden, wie dies bei den Jodiden möglich war; denn das einzige Reduktionsmittel, das sich in diesem Falle als wirksam erwies, war starke Jodwasserstoffsäure, und diese wirkt gleichzeitig umlagernd, so daß man bei der Reduktion sowohl des Trisulfoxydes, das aus α -, als auch desjenigen, welches aus β -Tri-thioacetaldehyd hervorgegangen war, immer nur β -Tri-thioacetaldehyd erhalten kann.

Oxydiert man die Trisulfoxyde weiter, so entsteht das schon bekannte Trisulfon, und zwar dasselbe Sulfon, gleichviel ob man von α - oder von β -Trisulfoxyd ausgeht. Die Isomerie verschwindet also erst auf dem Wege vom Trisulfoxyd zum Trisulfon.

Wendet man nun die Erfahrungen, die bei α - und β -Tri-thioacetaldehyd gemacht wurden, auf den γ -Tri-thioacetaldehyd von Mann und Pope an, so kommt man zu Ergebnissen, die mit der Theorie der Thioaldehyde in vollem Einklange stehen.

Der Versuch, ein Dijodid auch vom sog. γ -Tri-thioacetaldehyd darzustellen, ergab reines α -Dijodid, aus welchem man durch Behandlung mit Silberacetat reinsten α -Tri-thioacetaldehyd vom Schmp. 101^o gewinnen konnte.

Bei der Oxydation des γ -Tri-thioacetaldehyds von Mann und Pope mit Wasserstoffsuperoxyd erhält man glatt α -Trisulfoxyd vom Schmp. 182—184^o, welches mit dem aus α -Tri-thioacetaldehyd erhaltenen Trisulfoxyd keine, mit dem β -Trisulfoxyd eine starke Schmelzpunkts-Depression hervorruft.

Diese Tatsachen lassen darauf schließen, daß der Thioacetaldehyd von Mann und Pope nichts anderes ist als ein α -Tri-thioacetaldehyd, dessen Schmelzpunkt durch irgendwelche Beimengungen von 101^o auf 81^o herabgedrückt wird, wie es ja schon Baumann und Fromm bei Marckwalds Tri-thioacetaldehyd beweisen konnten. Es lag daher nahe, den fraglichen Thioacetaldehyd von Mann und Pope aus Aceton umzukristallisieren; dabei zeigte sich, daß die Angaben von Mann und Pope den Tatsachen nicht ganz entsprechen; denn bei ganz vorsichtiger, fraktionierter, zweimaliger Krystallisation erhält man aus dem angeblichen γ -reinen α -Tri-thioacetaldehyd vom Schmp. 101^o. Mitunter bemerkt man dabei neben den Krystallen von α -Tri-thioacetaldehyd lange Nadeln, die, mechanisch von den anderen Produkten getrennt, den Schmp. 116—120^o zeigen und sich als β -Tri-thioacetaldehyd erweisen.

Der γ -Tri-thioacetaldehyd von Mann und Pope ist also nachweisbar nichts anderes als unreiner α -Tri-thioacetaldehyd. Worin besteht nun die Verunreinigung? Die zuletzt erwähnte Tatsache läßt die Vermutung aufkommen, daß sie β -Tri-thioaldehyd ist. Um diese Frage zu lösen, wurden daher

¹²⁾ Hinsberg, Fromm, Schultis, l. c.

reinste Präparate von α - und β -Tri-thioacetaldehyd miteinander in verschiedenen Verhältnissen verrieben, dann sublimiert, und von den Sublimaten wurde der Schmelzpunkt bestimmt. Folgende Misch-Schmelzpunkte wurden gefunden:

1 Gew.-Teil α + 1 Gew.-Teil β	Schmp. 78—92°
2 Gew.-Teile α + 1 Gew.-Teil β	„ 78—80°
1 Gew.-Teil α + 2 Gew.-Teile β	„ 78—90°

Man sieht, daß ein Gemenge aus zwei Teilen α - und einem Teile β -Tri-thioacetaldehyd einen Schmelzpunkt hat, der dem des angeblichen γ -Isomeren von Mann und Pope wie von Marckwald sehr nahe kommt. Auch aus einem solchen, künstlich hergestellten und sublimierten Gemenge kann man den α -Thioacetaldehyd durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton zum Teil wiedergewinnen.

Im übrigen bedarf es nicht der Umwege, welche seinerzeit Marckwald und in neuerer Zeit Mann und Pope eingeschlagen haben. Gemenge vom Schmp. etwa 80° erhält man leicht bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf salzsaure Aldehyd-Lösungen, und diese Gemenge sind durch einfache Krystallisation aus Alkohol nicht zu trennen. Eine Trennung gelingt nur durch eine fraktionierte Krystallisation aus Aceton, bei welcher viel Lösungsmittel angewendet werden und die Krystallisation sehr langsam und ungestört vor sich gehen muß. Somit fällt jeder Einwand gegen die Stereoemie des α - und β -Tri-thioacetaldehydes. Es sind tatsächlich nur die zwei Formen vorhanden, welche die Theorie voraussehen läßt.

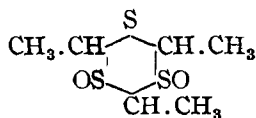
Außer der Frage nach der Existenz eines dritten Tri-thioacetaldehyds, welche im Vorangehenden gelöst erscheint, erhebt sich bei der Chemie der Thioaldehyde noch eine weitere. Die niedrigschmelzenden Thioaldehyde liefern durchwegs bei der Oxydation mit Permanganat oder Wasserstoff-superoxyd dasselbe Trisulfon wie die hochschmelzenden. Die labilen Thioaldehyde aller Art gehen also bei ausgiebiger Oxydation in die Sulfone der stabilen über. Analog verwandeln sich alle labilen Thioaldehyde durch Einwirkung geringer Mengen von Jod oder Methyljodid in die stabilen Thioaldehyde selbst. Der Mechanismus dieser Umwandlung ist gänzlich unklar. Man kann sich am Modell leicht überzeugen, daß es nicht genügt, durch Anlagerung eines Reagens (etwa von Jod oder Methyljodid) den Thioacetaldehyd-Ring an einer Stelle zu sprengen und die umlagernden Reagenzien, etwa nach Drehung um die einfache Bindung als Achse, in einer anderen Richtung wieder abzuspalten. Die Umwandlung eines labilen Tri-thioaldehydes in einen stabilen setzt vielmehr den Zusammensturz des ganzen Ringgebäudes und seinen Wiederaufbau in einer anderen Konfiguration voraus. Einen solchen Zusammensturz und Wiederaufbau muß man zweifellos auch bei der Darstellung von α, α' -Dichlor-diäthylsulfid aus Tri-thioacetaldehyd und von Tri-thioacetaldehyd aus α, α' -Dichlor-disulfid annehmen. Diese Annahme findet noch eine willkommene Bestätigung in der Übertragung der Reaktion, welche Mann und Pope am α -Tri-thioacetaldehyd gemacht haben, auf den β -Tri-thioacetaldehyd.

Die Reaktion verläuft unter denselben Bedingungen mit der β -Form und geht in ganz gleicher Weise vor sich, d. h. man bekommt auch aus β -Tri-thioacetaldehyd mit Schwefelchlorür oder Schwefelchlorid α, α' -Dichlor-diäthylsulfid. Da man nun aus diesen leicht α -Tri-thioacetaldehyd gewinnen kann, ist es hiermit zum ersten Male seit Darstellung der Thioaldehyde ge-

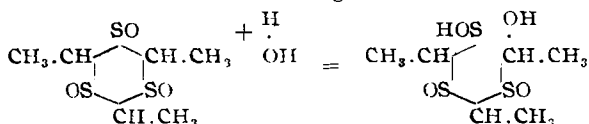
lungen, die labile Form aus der stabilen zu bekommen. Aus beiden trimolekularen Thioacetaldehyden entsteht also durch Schwefelchlorür dasselbe monomolekulare α, α' -Dichlor-diäthylsulfid (Zusammenbruch des Ringes).

Durch Schwefelwasserstoff oder ähnlich wirkende Reagenzien wird das monomolekulare α, α' -Dichlor-diäthylsulfid wieder in den trimolekularen α -Tri-thioacetaldehyd übergeführt (Wiederaufbau des Ringes). Da mit dieser Reaktion β -Tri-thioacetaldehyd in die α -Form verwandelt werden kann, so ist gezeigt, daß eine solche Umwandlung mit Zusammenbruch und Wiederaufbau eines Ringes einhergeht.

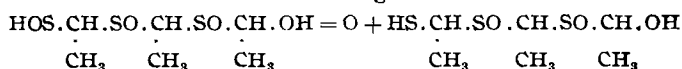
Wenn man, analog den Angaben Hinsbergs beim Trimethylen-trisulfoxyd¹³⁾, eines der beiden Sulfoxyde der Tri-thioacetaldehyde mit Kalilauge kocht und die alkalische Lösung im Vakuum-Exsiccator etwas eintrocknet, so krystallisiert ein weißer Stoff aus, der sich bei 255° zersetzt und sich nach Analyse und Verhalten als das Disulfoxyd-sulfid der nebenstehenden Formel erweist. Man erhält denselben Stoff aus α - und aus β -Trisulfoxyd. Seine Formel wird erwiesen dadurch, daß er durch starke Reduktionsmittel (Jodwasserstoffsäure) in den β -Tri-thioacetaldehyd verwandelt werden kann, und dadurch, daß er durch starke Oxydationsmittel (Kaliumpermanganat, Wasserstoffsulfoxyd) zum Trisulfon des β -Tri-thioacetaldehyds oxydiert wird. Schwache Reduktionsmittel und schwache Oxydationsmittel verändern den Stoff nicht, so daß es infolgedessen nicht gelingt, ihn zu einem Trisulfoxyd, aus dem er doch entstanden ist, zurückzuoxydieren. Die auffällige Reduktion des Trisulfoxyds zum Disulfoxyd lediglich durch die Einwirkung von Kalilauge läßt sich vielleicht folgendermaßen erklären: Durch die Kalilauge wird das Trisulfoxyd hydrolytisch gespalten (Gleichung I). Dabei entsteht eine kompliziert zusammengesetzte Sulfensäure mit der unbeständigen Gruppe R.SOH. In zahlreichen Abhandlungen¹⁴⁾ ist gezeigt worden, daß Verbindungen mit der Gruppe R.SOH meist unbeständig sind und unter Abgabe von Sauerstoff in R.SH zerfallen, wobei der Sauerstoff, der abgespalten wird, einen Teil der vorhandenen Moleküle vollständig oxydiert.



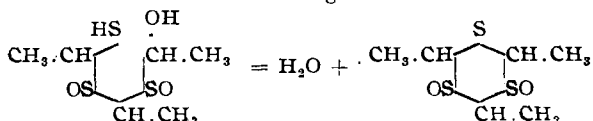
Gleichung I:



Gleichung II:



Gleichung III:



¹³⁾ J. pr. [2] 85, 341.

¹⁴⁾ Fromm, B. 39, 3322 [1906], 41, 3404 [1908]; A 394, 338, 437, 110; Söderbäck, A. 419, 293.

So würde auch die hier entstehende Sulfensäure Sauerstoff zur vollständigen Oxydation eines Teiles der Moleküle abgeben und selbst zu einem Mercaptan reduziert werden (Gleichung II). Dieses Mercaptan geht unter Abspaltung von Wasser in das Disulfoxyd-sulfid über (Gleichung III).

Da bei dieser Reaktion aus beiden Trisulfoxyden dasselbe Disulfoxyd-sulfid entsteht, muß sich dabei wenigstens in dem einen Falle die Umwandlung der einen Konfiguration in die andere vollziehen. Im Sinne der oben gemachten Ausführungen muß man daher schließen, daß die Bildung des Disulfoxyds noch verwickelter vor sich geht, als die obigen Gleichungen angeben, und daß auch hier ein Total-Zusammenbruch des Ringes und ein Total-Aufbau in der neuen Konfiguration erfolgen muß; ein ebensolcher Zusammenbruch und Wiederaufbau muß auch wohl erfolgen beim Übergang des labilen (α -) Trisulfoxyds in das stabile (β -) Trisulfon.

Beschreibung der Versuche.

α -Tri-thioacetaldehyd.

Man erhält α -Tri-thioacetaldehyd nach den Angaben von Baumann und Fromm¹⁵⁾. Die Krystallisation nimmt man jedoch so vor, daß man etwa doppelt so viel Aceton anwendet, als gerade zum Lösen notwendig ist, dann die Krystalle sich, ohne die Lösung zu erschüttern oder plötzlich abzukühlen, sehr gut ausbilden läßt. Man darf auch nur die gut ausgebildeten Krystalle filtrieren, nicht aber den Stoff berücksichtigen, der sich etwa an den Wänden des Krystallisationsgefäßes durch Verdunsten von Aceton festgesetzt hat. Man erhält so derbe Krystalle vom Schmp. 101°.

β -Tri-thioacetaldehyd.

β -Tri-thioacetaldehyd wird nach den Angaben von Baumann und Fromm¹⁶⁾ dargestellt und zeigt den Schmp. 125—126°.

α, α' -Dichlor-diäthylsulfid.

Man stellt diesen Stoff nach den Angaben von Mann und Pope¹⁶⁾ aus α -Tri-thioacetaldehyd oder auch aus β -Tri-thioacetaldehyd mit Schwefelchlorür oder Schwefelchlorid dar. Er siedet unter 28 mm Druck bei 75°.

(γ -) Tri-thioacetaldehyd von Mann und Pope.

α, α' -Dichlor-diäthylsulfid wurde in seinem doppelten Volumen Alkohol gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Es schied sich eine weiße, krystallinische Masse aus, die mit wenig Alkohol gewaschen wurde und den Schmp. 81° zeigte. 3 g von diesem Stoffe wurden in etwa 10 ccm Aceton in einem Probierglas heiß gelöst, und die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen. Der auskrystallisierte Körper zeigte nach nochmaligem Krystallisieren und Waschen mit etwas reinem Aceton den Schmp. 100°. Mit α -Tri-thioacetaldehyd gemischt, zeigte er keine, mit β -Tri-thioacetaldehyd eine starke Schmelzpunkts-Depression (80—90°).

α -Tri-thioacetaldehyd-Dijodid, $C_6H_{12}S_3I_2$.

3 g vollkommen trockner α -Tri-thioacetaldehyd werden in möglichst wenig Äther gelöst und zu der Lösung 4.2 g oder mehr festes Jod hinzugefügt. Es fällt sofort ein roter, krystallinischer Körper aus in einer Menge von 4.2 g. Aus der Mutterlauge können noch weitere 0.3 g durch Abdunsten des Äthers

¹⁵⁾ B. 22, 2600 [1889]. ¹⁶⁾ Soc. 123, 1178—1181.

gewonnen werden. Der Rest bleibt als β -Tri-thioacetaldehyd in Lösung. Das Dijodid kann aus Äther oder Benzol umkrystallisiert werden und hat einen unscharfen Schmp. von 76—78°.

o.1324, o.1142 g Subst.: o.1442, o.1241 g AgJ.

$C_6H_{12}S_3J_2$. Ber. J 58.47. Gef. J 58.87, 58.74.

Wird das Dijodid mit Wasser, Kalilauge, Alkohol oder Aceton gekocht, dann mit schwefliger Säure entfärbt, so bekommt man β -Tri-thioacetaldehyd; fügt man aber zu der Lösung des Dijodides in Äther solange festes Silberacetat hinzu, bis die überstehende ätherische Lösung farblos ist, filtriert man dann vom ausgeschiedenen Jodsilber und verdampft den Äther, so erhält man einen Körper, der, aus Alkohol oder Aceton umkrystallisiert, den Schmp. 101° zeigt. Es ist α -Tri-thioacetaldehyd.

Löst man den trocknen γ -Tri-thioacetaldehyd von Mann und Pope in Äther und fügt einen Überschuß von festem Jod zu der Lösung, so fällt sofort ein schön krystallisierter, roter Körper aus, der das gleiche Aussehen hat wie das Dijodid, welches man aus α -Tri-thioacetaldehyd bekommt. Der Schmelzpunkt ist ebenfalls der gleiche (76—80°). Behandelt man dieses Dijodid in ätherischer Lösung mit Silberacetat bis zur Entfärbung, so bekommt man nach dem Verdampfen des Äthers und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol oder Aceton Krystalle vom Schmp. 100—101°, welche, mit reinem α -Tri-thioacetaldehyd gemischt, ihren Schmelzpunkt nicht verändern. Der γ -Tri-thioacetaldehyd von Mann und Pope gibt das α -Dijodid.

β -Tri-thioacetaldehyd-Dijodid, $C_6H_{12}S_3J_2$.

Das β -Dijodid erhält man, wenn man reinen β -Tri-thioacetaldehyd in möglichst wenig kaltem Eisessig löst, festes Jod im Überschuß zur Lösung fügt und die Wände des Gefäßes, in dem man die Reaktion vornimmt, mit einem scharfen Glasstabe kratzt. Das rotbraune Dijodid wird filtriert, mit etwas Eisessig gewaschen, muß aber schon in feuchtem Zustande analysiert werden, weil es schon beim Stehen an der Luft und noch mehr im Vakuum Jod abgibt.

Die Analyse wurde daher so gemacht, daß eine ungewogene Menge frisch dargestellter Substanz in rohem Zustande im Bombenrohr mit Salpetersäure nach Carius oxydiert wurde. Aus der Salpetersäure-Lösung wurde das Jod als Jodsilber abgeschieden und aus dem Filtrat das Bariumsulfat ausgefällt. Aus dem Verhältnis 3 S:xJ wurde x, die Anzahl der Jodatome, berechnet.

Gef. o.0335, o.0882 g $BaSO_4$, o.0236, o.0605 g AgJ.

$C_6H_{12}S_3J_2$. Ber. x 2.00. Gef. x 2.11, 2.05.

Wird das β -Dijodid in ätherischer Lösung mit Silberacetat behandelt, wie es beim α -Dijodid beschrieben wurde, so erhält man β -Tri-thioacetaldehyd vom Schmp. 125°.

α -Tri-thioacetaldehyd-trisulfoxyd, $C_6H_{12}S_3O_3$.

15 g reiner α -Tri-thioacetaldehyd werden mit etwa 50 ccm Eisessig übergossen und unter Wasserkühlung allmählich mit 29 ccm 30-proz. Wasserstoffsperoxyd versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung 24 Stdn. sich selbst überlassen. Hierauf fügt man soviel Natronlauge hinzu, daß die Lösung gerade noch sauer reagiert, worauf sie mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt wird. Die nach dem Abdestillieren des Chloroforms zurückgebliebenen Krystalle werden 3-mal aus verd. Alkohol unter Zusatz

von Tierkohle umkrystallisiert und schmelzen bei 184°. Das Trisulfoxyd ist löslich in Chloroform, Alkohol, Wasser, nicht aber in Äther.

0.0714, 0.0943 g Sbst.: 0.0830, 0.1100 g CO₂, 0.0373, 0.0476 g H₂O. — 0.0256, 0.0826 g Sbst.: 0.0783, 0.2549 g BaSO₄. — Mol.-Gew.: 0.1281 g Sbst. in 10 g Naphthalin, Depression 0.37°.

C₆H₁₂S₃O₃. Ber. C 31.54, H 5.29, S 42.14, M. 228.3.
Gef. „ 31.71, 31.80, „ 5.85, 5.65, „ 42.01, 42.38, „ 242.

Werden 5 g γ -Tri-thioacetaldehyd von Mann und Pope mit 10 ccm 30-proz. Wasserstoffsperoxyd in Eisessig oxydiert, und wird dann die Lösung ebenso behandelt, wie dies bei der Darstellung des α -Trisulfoxyds beschrieben wurde, so erhält man Krystalle, die bei 182—184° schmelzen und, mit α -Trisulfoxyd gemischt, den Schmelzpunkt nicht verändern. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem im Folgenden zu beschreibenden β -Trisulfoxyd ist etwa 120°. Der Tri-thioacetaldehyd von Mann und Pope gibt also bei der Oxydation, α -Trisulfoxyd.

β -Tri-thioacetaldehyd-trisulfoxyd, C₆H₁₂S₃O₃.

15 g reiner [β -Tri-thioacetaldehyd, mit 29 ccm 30-proz. Wasserstoffsperoxyd in Eisessig oxydiert und dann ebenso, wie dies bei der Darstellung des α -Trisulfoxydes beschrieben wurde, mit Chloroform ausgeschüttelt, geben einen gut krystallisierten Körper, welcher aus verd. Alkohol umkrystallisiert wird und in reinem Zustande bei 153° schmilzt. Der Misch-Schmelzpunkt mit α -Trisulfoxyd liegt bei 120—135°. Das β -Trisulfoxyd ist in allen Lösungsmitteln löslich, welche auch das α -Trisulfoxyd lösen.

0.0912, 0.0825 g Sbst.: 0.1055, 0.0963 g CO₂, 0.0459, 0.0413 g H₂O. — 0.0528, 0.0753 g Sbst.: 0.1636, 0.2325 g BaSO₄. — Mol.-Gew.: 0.1061 g in 10 g Naphthalin, Depression 0.35°.

C₆H₁₂S₃O₃. Ber. C 31.54, H 5.29, S 42.14, M. 228.3.
Gef. „ 31.55, 31.84, „ 5.63, 5.60, „ 42.56, 42.40, „ 212.

Wird α - oder β -Trisulfoxyd mit einem Überschuß von starker Jodwasserstoffsäure einen Tag stehen gelassen, wird dann die braune Lösung mit schwefliger Säure entfärbt und der gebildete Körper filtriert, so zeigt er nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 125° des β -Tri-thioacetaldehyds.

Mit starker Chlor- oder Bromwasserstoffsäure behandelt, geben die Trisulfoxyde schmierige, halogenfreie Öle, welche nicht näher untersucht wurden. Werden die Trisulfoxyde mit einem Überschuß von Wasserstoffsperoxyd stehen gelassen, so fällt nach einiger Zeit ein weißer Stoff aus, der mit dem schon bekannten Trisulfon der Tri-thioacetaldehyde identisch ist.

Tri-thioacetaldehyd-disulfoxyd-sulfid, C₆H₁₂S₂O₂.

5 g α - oder β -Trisulfoxyd werden einige Minuten in 10—15 ccm normaler Kalilauge gekocht. Die Lösung wird gelb und entwickelt einen widerlichen Geruch. Hierauf wird sie, wenn nötig, filtriert und dann ein bis zwei Tage im Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure stehen gelassen. Der auskrystallisierte Stoff wird mit sehr wenig Wasser gewaschen und 2—3-mal aus kochendem Wasser, wenn nötig mit Tierkohle, umkrystallisiert. Der sehr schön krystallisierte, völlig geruchlose, reine Körper beginnt sich oberhalb 220° zu bräunen und schmilzt unter Zersetzung bei 255°. Er ist schwer löslich in Chloroform und Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser.

0.0620, 0.0797 g Sbst.: 0.0777, 0.0984 g CO₂, 0.0330, 0.0412 g H₂O. — 0.0413, 0.0936 g Sbst.: 0.1368, 0.3085 g BaSO₄. — Mol.-Gew.: 0.1464 g in 10 g Phenol, Depression 0.48°.

C₈H₁₂S₃O₂. Ber. C 33.91, H 5.69, S 45.32, M. 212.3.
Gef. „ 34.18, 33.67, „ 5.96, 5.79, „ 45.49, 45.27, „ 219.6.

Mit starker Jodwasserstoffsäure behandelt, wie es bei den Trisulfoxyden beschrieben wurde, gibt das Disulfoxyd β -Tri-thioacetaldehyd. Mit einem Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd gibt es das schon mehrfach erwähnte Trisulfon.

350. Friedrich Holtz: Erwiderung auf die Bemerkung¹⁾ des Hrn. W. H. F. Kuhlmann, die Ultrawage betreffend.

(Eingegangen am 8. Juni 1925.)

Die Behauptung des Hrn. Kuhlmann, daß man mit seiner bisherigen Mikrowage über eine Genauigkeit von 5 Mikrogramm (0.005 mg) wesentlich herauskommt, kann ich nicht teilen. Es gelingt dies — selbstverständlich sorgfältigste Behandlung der Wage vorausgesetzt — auch andern, mir bekannten Mikro-Analytikern nicht, wofern man unter Genauigkeit nicht den theoretisch denkbaren, sondern den in der Praxis mit völliger Sicherheit definierbaren kleinsten Bruchteil des Maximalgewichtes versteht. Aber man kann mit diesem Fehler bei nicht zu kleinen Substanzmengen in den meisten Fällen durchaus brauchbare Analysenwerte erzielen, wie seit Jahren bekannt.

Was nun meine Beteiligung an der Schaffung der Ultrawage anlangt, so versteht es sich von selbst, daß bei deren erster Konstruktion und Ausführung die praktischen Erfahrungen und geübten Hände eines anerkannten Fachmannes wie des Hrn. Kuhlmann nicht zu entbehren waren. Entgegen der Behauptung des Hrn. Kuhlmann über die Urheberschaft an der Ultrawage sei hier aber festgestellt, daß sich die von Hrn. Kuhlmann gelieferte Ultrawage in zwei Punkten (vorderes Reiterlineal und Mikroskop-Ablesung) von dem alten Modell der Mikrowage unterscheidet, und daß beide Änderungen auf meinen Wunsch und gemäß meinen Angaben vorgenommen wurden.

Auch der letzte Absatz der Bemerkungen des Hrn. Kuhlmann bedarf insofern einer Richtigstellung, als Hr. Kuhlmann nicht von sich aus auf Grund „rein physikalischer Betrachtungen“ an den Bau der Ultrawage herangegangen ist, daß er diesen vielmehr zuerst überhaupt abgelehnt hat und sich erst nach langem Drängen zur Anfertigung der Wage nach meinen Entwürfen bereit erklärte.

Das Manuskript unserer Veröffentlichung wurde nach eingehender Besprechung mit Hrn. Kuhlmann abgefaßt, und erst, nachdem es ihm zu nochmaliger Kenntnisnahme zugegangen war, den „Berichten“ eingereicht. Auch hat Hr. Kuhlmann diese Veröffentlichung später mündlich noch völlig gebilligt, so daß ich seinen Einspruch nicht verstehe.

Ich betrachte hiermit die Angelegenheit als für mich erledigt.

¹⁾ B. 58, 961 [1925].