

stand wurde mit Wasser versetzt, in Äther aufgenommen und über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde fraktioniert. Sdp.<sub>12</sub> 175°.

Das Destillat wurde in Kalilauge aufgenommen und die alkalische Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern wurde das abgeschiedene Öl wieder mit Äther extrahiert und nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert. Farbloses, zähflüssiges Öl, Sdp.<sub>12</sub> 175°, das nach mehrtägigem Stehenlassen krystallinisch erstarrte. Schmp. 30°, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther. Unlöslich auch in Wasser. Ausb. 14 g (60% d. Th.).

5.027 mg Sbst.: 7.460 mg CO<sub>2</sub>, 2.670 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S. Ber. C 40.32, H 5.88. Gef. C 40.5, H 5.9.

Titration des sauren Wasserstoffs: 0.1075 g Sbst. wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit n<sub>10</sub>-alkohol. Kalilauge gegen Phenolphthalein titriert.

Ber. n<sub>10</sub>-KOH 4.53 ccm. Gef. n<sub>10</sub>-KOH 4.47 ccm.

#### Methantricarbonsäure-methylester-diäthylester.

6.9 g Natrium wurden unter trockenem Benzol zu dünnen Scheiben ge- preßt und in eine Lösung von 48 g Malonsäurediäthylester in 150 ccm trockenem Benzol gebracht. Nach einem Tag war das Ganze zu einem weißen, gelatinösen Brei erstarrt, der mit 28 g Chlorkohlensäuremethylester 4 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser und überschüssiger Salzsäure versetzt, die Benzolschicht abgetrennt und über Calciumchlorid getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbliebene Rückstand wurde mit Hilfe einer Vigreux-Kolonne fraktio- niert. Hierbei ging der größte Teil als farbloses, dickflüssiges Öl beim Sdp.<sub>12</sub> 140—142° über. Ausb. 43 g (65% d. Th.).

4.760 mg Sbst.: 8.580 mg CO<sub>2</sub>, 2.720 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 49.50, H 6.43. Gef. C 49.2, H 6.4.

## 226. Horst Böhme und Robert Marx: Zur Kenntnis der Tri- sulfonyl-methane.

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. August 1941.)

Nachdem gezeigt worden war, daß sich aliphatische Sulfonsäurechloride mit Natriummalonester unter Bildung von Alkylsulfon-malonestern umsetzen<sup>1)</sup>, war es naheliegend, auch die Einwirkung von Sulfonsäurechloriden auf andere Verbindungen, die durch Natrium ersetzbare Wasserstoffatome enthalten, zu untersuchen. Zunächst soll die auf diesem Wege mögliche Darstellung von Trisulfonyl-methanen behandelt werden, die man durch Einwirkung von Sulfonsäurechloriden auf die Natriumverbindungen der Methylen- bis-sulfone gewinnen kann,

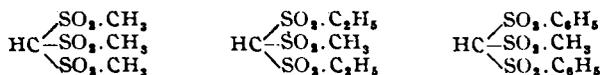


<sup>1)</sup> H. Böhme u. R. Marx, B. 74, 1664 [1941].

während über die mit anderen Verbindungen gewonnenen Umsetzungsprodukte später berichtet werden soll.

Diese Trisulfone waren bisher verhältnismäßig schwer zugänglich, da man sie nur auf wenig durchsichtigen Wegen und in geringen Ausbeuten darstellen konnte<sup>2)</sup>. Das neu aufgefundene Verfahren erlaubt hingegen die Darstellung dieser aus theoretischen Gründen recht interessanten Verbindungen in guten, z. Tl. ausgezeichneten Ausbeuten. Die als Ausgangsmaterial verwandten Methylen-bis-sulfone sind gleichfalls leicht und in guter Ausbeute zugänglich durch Kondensation von Formaldehyd und Mercaptan mit Salzsäure und Oxydation der so gewonnenen Formaldehydmercaptale mit Permanganat oder noch einfacher Wasserstoffperoxyd-Eisessig.

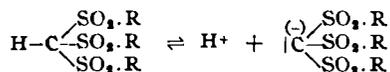
Bei Verwendung von Methylsulfochlorid gelang u. a. die Darstellung der folgenden, bisher nicht bekannten Trisulfonylmethane.



Von besonderem Interesse ist der einfachste Vertreter dieser Klasse, das Tris-methylsulfon-methan, das bei 345° noch nicht geschmolzen ist und ein gut krystallisiertes Kaliumsalz gibt. In Wasser und allen organischen Lösungsmitteln ist dieses Trisulfon praktisch unlöslich; es konnte lediglich aus konzentrierter Schwefelsäure umkrystallisiert werden.

Die gleiche Umsetzung gelang auch bei Verwendung anderer aliphatischer Sulfochloride. So wurde u. a. aus Methylen-bis-äthylsulfon und Äthylsulfochlorid das schon bekannte Tris-äthylsulfon-methan dargestellt.

Alle diese Trisulfone sind durch den stark sauren Charakter des am tertiären Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatoms ausgezeichnet. Sie werden infolgedessen durch Diazomethan methyliert, wie am Beispiel des Methylsulfon-bis-äthylsulfon-methans gezeigt wurde, das dabei in  $\alpha$ -Methylsulfon- $\alpha,\alpha$ -bis-äthylsulfon-äthan übergeht. Ferner reagieren auch die wäßrigen Lösungen dieser Trisulfone stark sauer, so daß man mit sehr weitgehender, wahrscheinlich praktisch vollständiger Dissoziation rechnen muß<sup>3)</sup>. Diese Tatsache legte eine nähere Untersuchung des Ionisierungsvorganges dieser Verbindungen nahe, bei dem unter Abspaltung eines Protons ein Carbeniat-Ion entsteht.



Das Verhalten solcher Carbeniat-Ionen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sich an Stelle des vierten Substituenten ein einsames Elektronenpaar findet, ist bisher kaum näher untersucht worden, da die Fälle sehr selten

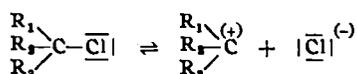
<sup>2)</sup> E. Fromm, A. 258, 163 [1889]; E. Lawes, B. 25, 347 [1892]; D. T. Gibson, Journ. chem. Soc. London 1931, 2637.

<sup>3)</sup> Lawes, l. c.; E. Samén, Angew. Chem. 54, 203 [1941].

sind, in denen die Struktur so eindeutig ist wie bei den vorliegenden Trisulfonen. Im allgemeinen bestehen stets Ausweichmöglichkeiten zu mesomeren Strukturen. Bei den Trisulfonen sind solche aber nicht vorhanden, da die Sulfogruppe keine Doppelbindungen enthält, wobei die Gültigkeit der Oktett-Theorie auch für das Schwefelatom vorausgesetzt wird<sup>4)</sup>.

Von besonderem Interesse schien nun eine Prüfung der Frage, ob die im Verlaufe der Dissoziation auftretenden Carbeniat-Ionen stabil sind, oder ob sie sich in irgendeiner Weise um- oder zusammenlagern. Diese Frage war schon dadurch weitgehend beantwortet, daß es in den meisten Fällen gelingt, die Alkalisalze der Trisulfone darzustellen, aus denen durch Behandeln mit Säuren die unveränderten Trisulfone zurückgewonnen werden können. Die Carbeniat-Ionen sind also im Gitter und in Lösung beständig. Zu prüfen war lediglich noch die Frage, ob sie auch konfiguratив stabil sind.

Von den Carbenium-Ionen weiß man, daß sie konfiguratив instabil sind. Dieser Nachweis konnte z. B. an optisch aktiven Halogenverbindungen geführt werden, die in Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante oder unter dem Einfluß komplexbildender anorganischer Halogenide vom Typ des Zinntetrachlorids in Carbenium-Ionen und Chlor-Ionen dissoziieren und infolgedessen ihre optische Aktivität verlieren<sup>5)</sup>. Die Trennung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung erfolgt dabei in der Weise, daß das bindende Elektronenpaar am Halogen bleibt, während am Kohlenstoff eine Oktettlücke entsteht.



Damit fehlen aber die Voraussetzungen des Tetraedermodells, und die Racemisierung dieser Verbindungen steht somit im engen Zusammenhang mit der Dissoziation.

Bei der Dissoziation der Trisulfonyl-methane liegen die Verhältnisse aber anders. Wie schon erwähnt, erfolgt hier die Abtrennung eines Protons. Das die Bindung besorgende Elektronenpaar bleibt also am Kohlenstoff stehen und kann u. U. den vierten Substituenten ersetzen. Damit ist aber die Frage nach der konfigurativen Stabilität des Carbeniat-Ions aufgeworfen, deren Beantwortung durch Untersuchung der Eigenschaften eines optisch aktiven Trisulfonyl-methans möglich schien.

Die auf Grund dieser theoretischen Überlegungen geforderte konfiguratивe Stabilität des Carbeniat-Ions<sup>6)</sup> ist auch schon durch mehrere Versuchsergebnisse bestätigt worden. Es handelt sich dabei stets um anionotrope Umlagerungen, also Umlagerungen, für die die intramolekulare Wanderung einer Gruppe als Anion charakteristisch ist. Zu diesen Anionotropien gehören u. a. der Hofmannsche und Curtiusche Abbau sowie die Pinakolin- und Benzilsäureumlagerung<sup>7)</sup>. Man hat hierbei in allen untersuchten Fällen die konfiguratивe Stabilität des Carbeniat-Ions bestätigen können, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß bei allen diesen, sich innerhalb eines Molekülverbandes abspielenden Wanderungen die Existenz eines solchen optisch aktiven Carbeniat-Ions nur für eine sehr kurze Zeitspanne anzunehmen ist. Anders ist dies aber bei den durch

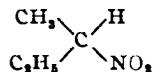
<sup>4)</sup> B. Eistert, *Tautomerie u. Mesomerie*, Stuttgart 1938; F. Arndt u. B. Eistert, B. **74**, 423 [1941].

<sup>5)</sup> K. Bodendorf u. H. Böhme, A. **516**, 1 [1935]; H. Böhme u. O. Siering, B. **71**, 2372 [1938].

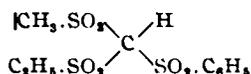
<sup>6)</sup> F. Arndt u. H. Scholz, B. **66**, 1013 [1933].

<sup>7)</sup> Vergl. E. Müller, *Neuere Anschauungen d. organ. Chemie*, Berlin 1940.

Dissoziation der Trisulfone entstehenden Carbeniat-Ionen, die in Gitter und Lösung beliebige Zeiten im freien Zustand existieren. Nur durch die Prüfung solcher Fälle ist aber die Frage nach der Stabilität der Ionen endgültig zu beantworten, und es ist dies auch bereits in zwei Fällen versucht worden. So hat R. Kuhn<sup>8)</sup>, das optisch aktive 2-Nitro-butane mit Natriummethylat in das Natriumsalz übergeführt, das ebenfalls optisch aktiv war.



Im Laufe dieser Umsetzung trat zwar ein beträchtlicher Verlust an optischer Aktivität ein, doch blieb die Aktivität des gebildeten Salzes selbst längere Zeit bestehen. Ferner hat D. T. Gibson<sup>9)</sup> das asymmetrische Trisulfon



dargestellt. Die Spaltung dieser Verbindung in die optischen Antipoden gelang aber nicht.

Diese in theoretischer Hinsicht sehr interessanten Versuche sind merkwürdigerweise im deutschen theoretisch-organischen Schrifttum<sup>10)</sup> nicht erwähnt. Es werden hier zum Beweis der konfigurativen Stabilität der Carbeniat-Ionen stets nur die oben erwähnten anionotropen Umlagerungen angeführt. Dabei ist besonders das Verhalten der asymmetrischen Trisulfone von Wichtigkeit; die Sulfo-Gruppe enthält ja nach der heute gültigen Auffassung<sup>4)</sup> keine Doppelbindung, so daß also hier die im Verlauf der Dissoziation auftretenden Ionen eine reine Carbeniat-Struktur haben. Die Nitro-Gruppe enthält hingegen neben einer semipolaren Bindung eine echte Doppelbindung; hier ist somit für die im Verlauf der Dissoziation auftretenden Ionen eine mesomere Struktur anzunehmen, z. B. für die von R. Kuhn untersuchte Verbindung im Sinne der Formel



Diese Mesomerie hebt aber die Voraussetzungen für die optische Aktivität des Ions auf, so daß man damit den Verlust an optischer Aktivität bei der Umsetzung erklären kann; die Beständigkeit des Natriumsalzes ist allerdings nicht ohne weiteres verständlich, da man bei einer derartigen Formulierung eher eine Racemisierung des Ions erwarten sollte.

Der neu aufgefundenen Weg zur Darstellung der Trisulfonyl-methane legte den Gedanken nahe, die konfigurativen Stabilität der Carbeniat-Ionen einer erneuten Prüfung zu unterwerfen. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung derartiger asymmetrischer Verbindungen mußten zunächst gemischte Methyl-bis-sulfone dargestellt werden. Diese wurden vor Jahren erstmals von Th. Posner<sup>11)</sup> gewonnen, der zunächst ein Mol. Formaldehyd mit einem Mol. Mercaptan reagieren ließ. Das gebildete Thiohalbacetal wurde anschließend

<sup>8)</sup> B. **60**, 1297 [1927]; vergl. auch Shriner, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3332 [1930].

<sup>9)</sup> Journ. chem. Soc. London **1931**, 2637.

<sup>10)</sup> Z. B. W. Hüchel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie, Leipzig 1940; B. Eistert, Tautomerie u. Mesomerie, Stuttgart 1938; E. Müller, Neuere Anschauungen d. organ. Chemie, Berlin 1940.

<sup>11)</sup> B. **36**, 296 [1903].

mit einem Mol. des zweiten Mercaptans durch Einleiten von Chlorwasserstoff kondensiert.

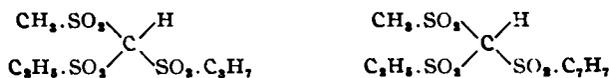


Hierbei entstehen aber stets auch die betreffenden symmetrischen Mercaptale. Die erhaltenen Gemische wurden anschließend mit Kaliumpermanganat zu den Sulfonen oxydiert, die dann durch fraktionierte Krystallisation voneinander getrennt wurden. Dieses recht langwierige und sehr geringe Ausbeuten liefernde Verfahren, das übrigens auch Gibson<sup>9)</sup> bei der Darstellung seines oben erwähnten asymmetrischen Trisulfons benutzte, haben wir nun durch ein wesentlich einfacheres und theoretische Ausbeuten lieferndes ersetzt. Wir benutzten als Ausgangsmaterial die vor einiger Zeit erstmalig dargestellten  $\alpha$ -halogenierten Thioäther<sup>12)</sup>, die bei der Umsetzung mit Natriummercaptiden glatt in die entsprechenden gemischten Mercaptale übergehen, aus denen dann durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd-Eisessig die gemischten Sulfone gewonnen werden.



Einige auf diesem Wege dargestellte gemischte Mercaptale und Disulfone sind im Versuchsteil näher beschrieben.

Die so gewonnenen Methylen-bis-sulfone wurden nun weiter mit Sulfonsäurechloriden behandelt und in die Trisulfone übergeführt. Zunächst haben wir die von Gibson<sup>9)</sup> bereits beschriebenen Verbindungen auch nach dem neuen Verfahren dargestellt, wobei wir die Angaben dieses Autors weitgehend bestätigen konnten. Wir haben dann noch weitere Trisulfone mit asymmetrischem Kohlenstoffatom dargestellt, z. B. durch Einwirkung von Methylsulfochlorid auf Äthylsulfon-propylsulfon-methan die einfachste derartige Verbindung, das Methylsulfon-äthylsulfon-propylsulfon-methan. Ferner haben wir als weiteres asymmetrisches Trisulfon das Methylsulfon-äthylsulfon-benzylsulfon-methan dargestellt, das sowohl durch Einwirkung von Methylsulfochlorid auf Äthylsulfon-benzylsulfon-methan als auch durch Umsetzung von Benzylsulfochlorid mit Methylsulfon-äthylsulfon-methan zugänglich ist.



Beide Sulfone sollten nun über ihre Alkaloidsalze in die optisch aktiven Antipoden getrennt werden. Krystallisierte Salze wurden in beiden Fällen bei Verwendung von Brucin erhalten, während die Chinin- und Cinchonin- und Strychninsalze nicht krystallin waren. Es wurde versucht, die Brucinsalze durch fraktionierte Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln in die diastereomeren Formen zu trennen, doch gelang es nicht, Fraktionen von verschiedenem Schmelzpunkt oder verschiedener Drehung zu erhalten, und bei der Zersetzung der Salze mit Ammoniak oder verdünnter Schwefelsäure wurden stets inaktive Lösungen erhalten, aus denen sich die inaktiven Trisulfone zurückgewinnen ließen.

<sup>12)</sup> H. Böhme, B. 69, 1610 [1936].

Die Spaltung der asymmetrischen Trisulfonyl-methane ist also nicht gelungen. Welcher Wert diesem negativen Befund zukommt, sei dahingestellt. Daraus auf eine konfigurative Instabilität des Carbeniat-Ions zu schließen, wäre sicherlich verfrüht, besonders im Hinblick auf die oben erwähnten Ergebnisse von R. Kuhn. Es soll versucht werden, auf anderem Wege diesem Problem näherzukommen, das mit Hilfe eines Analogieschlusses nicht zu beantworten ist, da man wohl bei den Suloniumverbindungen die optischen Antipoden isolieren konnte, es andererseits aber bekannterweise noch nie gelungen ist, asymmetrische Amine in die Antipoden zu spalten.

### Beschreibung der Versuche.

#### Bis-methylthio-methan.

25 g Methylmercaptan wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler, der durch ein U-förmiges, mit Quecksilber gefülltes Rohr verschlossen war, unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung mit 22.5 g 35-proz. Formaldehyd-Lösung versetzt. In dieses Gemisch wurde unter dauerndem Schütteln langsam Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Darauf wurde in Äther aufgenommen, die überschüssige Säure mit Lauge ausgeschüttelt und nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat fraktioniert. Sdp. 148—149°, entsprechend den Angaben des Schrifttums. Ausb. 23 g (85% d. Th.).

#### Methylthio-äthylthio-methan.

Zu einer Lösung von 2.3 g Natrium in 40 ccm absol. Alkohol wurden 4.8 g Methylmercaptan gegeben. Das Gemisch wurde unter Eiskühlung langsam mit 11 g Chlormethyl-äthyl-sulfid versetzt, wobei starke Wärmeentwicklung und Abscheidung von Natriumchlorid erfolgte. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad erhitzt und darauf der überschüssige Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert.

Farbloses, dickflüssiges Öl, Sdp. 164—167°. Ausb. 10 g (88% d. Th.).

#### Äthylthio-propylthio-methan.

In entsprechender Weise unter Verwendung von Propylmercaptan dargestellt. Sdp.<sub>12</sub> 87—89°, Ausb. 11.5 g (75% d. Th.).

0.1345 g Stbst.: 0.4296 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 43.70. Gef. S 43.4.

#### Äthylthio-phenylthio-methan.

In entsprechender Weise unter Verwendung von Thiophenol dargestellt. Sdp.<sub>13</sub> 145°, Ausb. 11.5 g (62% d. Th.).

0.1500 g Stbst.: 0.3860 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 34.80. Gef. S 34.6.

#### Bis-methylsulfon-methan.

2 g Bis-methylthio-methan wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 10.5 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Es trat starke Er-

wärmung ein. Nach 20 Stdn. wurde in 50 ccm Wasser gegossen und zur Trockne eingedampft. Farblose Krystalle (aus 50-proz. Alkohol), Schmp. 145° (entspr. den Angaben des Schrifttums). Ausb. quantitativ.

#### Methylsulfon-äthylsulfon-methan.

Entsprechend durch Oxydation von Methylthio-äthylthio-methan dargestellt. Farblose Krystalle (aus 50-proz. Alkohol), Schmp. 94° (entspr. den Angaben des Schrifttums). Ausb. quantitativ.

5.057 mg Sbst.: 4.780 mg CO<sub>2</sub>, 2.340 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 25.80, H 5.40. Gef. C 25.8, H 5.3.

Dibromverbindung: 2 g Methylsulfon-äthylsulfon-methan wurden in warmem Wasser gelöst und so lange mit Bromwasser versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Die ausgefallenen farblosen Krystalle wurden abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 145°. Ausb. quantitativ.

0.1070 g Sbst.: 0.1182 g AgBr.

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. Br 46.50. Gef. Br 46.8.

#### Äthylsulfon-propylsulfon-methan.

Entsprechend durch Oxydation von Äthylthio-propylthio-methan dargestellt. Farblose Krystalle (aus 50-proz. Alkohol), Schmp. 83—84°. Ausb. 5.7 g (90% d. Th.).

0.1488 g Sbst.: 0.3250 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 29.99. Gef. S 29.9.

#### Äthylsulfon-phenylsulfon-methan.

Entsprechend durch Oxydation von Äthylthio-phenylthio-methan dargestellt. Schmp. 109° (aus 50-proz. Alkohol). Ausb. quantitativ.

5.252 mg Sbst.: 8.430 mg CO<sub>2</sub>, 2.400 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 43.55, H 4.88. Gef. C 43.8, H 5.1.

#### Tris-methylsulfon-methan.

1.7 g Bis-methylsulfon-methan wurden in 10 ccm absol. Alkohol gelöst und zu einer Lösung von 0.23 g Natrium in 10 ccm absol. Alkohol gegeben. Auf Zusatz von 1.1 g Methan-sulfochlorid trat geringe Erwärmung ein. Nach 1-stdg. Kochen auf dem Wasserbad wurde erkalten gelassen, mit Wasser versetzt und das Trisulfon abgesaugt, das zur weiteren Reinigung noch in 20-proz. Sodalösung aufgenommen und durch Ansäuern wieder ausgefällt wurde. Da das Trisulfon in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, wurde es aus konz. Schwefelsäure umkrystallisiert. Farblose Krystalle, die zwischen 335° und 345° verkohlen. Unter dem Mikroskop sublimiert die Substanz oberhalb 300° und ist auch bei 345° nicht geschmolzen. Ausb. 2 g (80% d. Th.).

5.409 mg Sbst.: 3.790 mg CO<sub>2</sub>, 2.050 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 19.20, H 4.00. Gef. C 19.3, H 4.2.

Kaliumsalz: 0.25 g Tris-methylsulfon-methan wurden mit 10 ccm Wasser angeschlämmt und mit der äquivalenten Menge Kalilauge neutrali-

siert. Die dabei entstandene Lösung wurde zur Trockne gedampft und der Rückstand aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Farblose Krystalle, in Wasser leicht löslich.

0.1233 g Sbst.: 0.0370 g  $K_2SO_4$ .  
 $C_4H_6O_8S_3K$ . Ber. K 13.95. Gef. K 13.6.

#### Methylsulfon-bis-äthylsulfon-methan.

Entsprechend durch Umsetzung von Methylen-bis-äthylsulfon und Methylsulfochlorid dargestellt. Schmp. 225—226°. Ausb. 85% d. Theorie.

0.0961 g Sbst.: 0.0926 g  $CO_2$ , 0.0437 g  $H_2O$ . — 0.1142, 0.0408 g Sbst.: 0.2885, 0.1020 g  $BaSO_4$ .

$C_4H_{14}O_8S_3$ . Ber. C 25.95, H 5.04, S 34.50.  
 Gef. „ 26.2, „ 5.1, „ 34.6, 34.3.

#### Bis-methylsulfon-äthylsulfon-methan.

Entsprechend durch Umsetzung von Methylsulfon-äthylsulfon-methan mit Methylsulfochlorid dargestellt. Schmp. 276° (aus 50-proz. Alkohol).

0.1450 g Sbst.: 0.3845 g  $BaSO_4$ .  
 $C_5H_{18}O_8S_3$ . Ber. S 36.40. Gef. S 36.4.

#### Tris-äthylsulfon-methan.

Entsprechend durch Umsetzung von Methylen-bis-äthylsulfon mit Äthylsulfochlorid dargestellt. Schmp. 216° (entspr. d. Angaben des Schrifttums, aus 90-proz. Alkohol). Ausb. 25% d. Theorie.

0.190 g Sbst.: 0.4634 g  $BaSO_4$ .  
 $C_7H_{16}O_8S_3$ . Ber. S 32.90. Gef. S 33.2.

#### Methylsulfon-äthylsulfon-propylsulfon-methan.

Durch Umsetzung von Äthylsulfon-propylsulfon-methan mit Methansulfochlorid dargestellt. Schmp. 176—178° (aus 90-proz. Alkohol), löslich in Benzol und Eisessig, schwerlöslich in Wasser, Aceton und Chloroform, in Äther fast unlöslich. Ausb. 90% d. Theorie. Beim Behandeln mit überschüss. Lauge zersetzt sich das Trisulfon unter Abspaltung von Methansulfonsäure und Bildung von Äthylsulfon-propylsulfon-methan (Schmp. 84°).

5.439 mg Sbst.: 5.790 mg  $CO_2$ , 2.720 mg  $H_2O$ .  
 $C_7H_{16}O_8S_3$ . Ber. C 28.80, H 5.50. Gef. C 29.0, H 5.6.

Brucinsalz: 2 g Trisulfon wurden in 25 ccm Aceton gelöst und in der Siedehitze mit 3 g Brucin versetzt. Nachdem das Alkaloid in Lösung gegangen war, fiel alsbald das farblose Salz aus. Nach kurzem Stehenlassen wurde abgesaugt und fraktioniert aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 207—208°. Ausb. 3.2 g (ausgefallenes Salz).  $\alpha$ : —0.18° (0.2166 g Sbst. in 10 ccm  $H_2O$ ,  $l = 0.5$  dm).  $[\alpha]_D^{20}$ : —18°.

0.1146 g Sbst.: 0.2198 g  $CO_2$ , 0.0644 g  $H_2O$ . — 0.1869 g Sbst.: 7 ccm  $N_2$  (17°, 761 mm).  
 0.2184 g Sbst.: 0.2212 g  $BaSO_4$ .

$C_{30}H_{42}O_{16}N_2S_3$ . Ber. C 52.60, H 6.10, N 4.10, S 14.00.  
 Gef. „ 52.3, „ 6.3, „ 4.1, „ 13.9.

Salze von gleichem Schmelzpunkt und gleicher Drehung wurden auch bei Benutzung anderer Lösungsmittel erhalten.

**Methylsulfon-äthylsulfon-phenylsulfon-methan.**

Entsprechend durch Umsetzung von Äthylsulfon-phenylsulfon-methan mit Methylsulfochlorid dargestellt. Schmp. 225—226° (aus 50-proz. Alkohol), entspr. den Angaben des Schrifttums. Ausb. 50% d. Theorie.

**Methylsulfon-äthylsulfon-benzylsulfon-methan.**

Entsprechend dargestellt durch Umsetzung von Methylsulfon-äthylsulfon-methan mit Benzylsulfochlorid. Schmp. 202—204° (aus 50-proz. Alkohol), Ausb. 60% d. Theorie.

4.914 mg Sbst.: 7.025 mg CO<sub>2</sub>, 2.150 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 38.90, H 4.70. Gef. C 39.1, H 4.9.

Brucinsalz: 2 g Trisulfon wurden in 25 ccm Aceton gelöst und in der Siedehitze mit 2.3 g Brucin versetzt. Beim Erkalten schieden sich farblose Nadeln ab, die nach dem Fraktionieren aus Aceton bei 179—180° schmolzen.

Auch hier war die Verwendung anderer Lösungsmittel gleichfalls ohne Erfolg.  $\alpha$ : -0.35°.  $[\alpha]_D^{20}$ : -21.9° (0.200 g Sbst. in 25 ccm Aceton,  $l = 0.5$  dm).

0.2205 g Sbst.: 0.2055 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>O<sub>10</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>. Ber. S 13.00. Gef. S 12.8.

**Bis-äthylsulfon-benzylsulfon-methan.**

Entsprechend aus Methylen-bis-äthylsulfon und Benzylsulfochlorid dargestellt. Schmp. 179° (aus absol. Alkohol). Ausb. 40% d. Theorie.

0.1622 g Sbst.: 0.3200 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 27.24. Gef. S 27.1.

**Methylsulfon-bis-phenylsulfon-methan.**

Entsprechend durch Einwirkung von Methylsulfochlorid auf Methylen-bis-phenylsulfon dargestellt.

Schmp. 223° (aus Wasser).

0.2130 g Sbst.: 0.4050 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 25.70. Gef. S 26.1.

**$\alpha$ -Methylsulfon- $\alpha,\alpha$ -bis-äthylsulfon-äthan.**

0.5 g Methylsulfon-bis-äthylsulfon-methan wurden mit überschüss. Diazomethan-Lösung versetzt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbliebene Rückstand mehrmals aus absol. Alkohol umkrystallisiert und anschließend im Hochvakuum (0.05 mm) aus einem Luftbad von 135—145° destilliert. Schmp. 104°.

5.251 mg Sbst.: 5.460 mg CO<sub>2</sub>, 2.610 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 28.75, H 5.50. Gef. C 28.4, H 5.5.