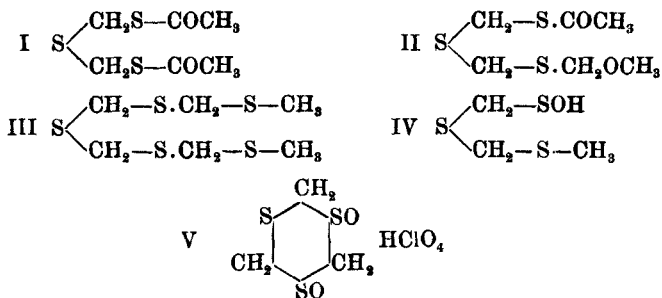


Über γ -Trimethyltrisulfid-Perchlorat, II

Von O. Hinsberg-Freiburg i. B.

(Eingegangen am 7. Januar 1935)

In der ersten Abhandlung¹⁾ wurde eine Verbindung vom Schmp. 37° beschrieben, die durch Erwärmen des γ -Perchlorates mit Eisessig und Natriumacetat hergestellt war. Die Analysenzahlen ließen die Wahl zwischen den Formeln $C_6H_{10}O_2S$ und $C_6H_{12}O_2S$. Neuerdings mit sorgfältig umkrystallisierter Substanz ausgeführte Analysen haben nun ergeben, daß ohne Zweifel 12 H-Atome — nicht 10 — im Molekül vorhanden sind. Die Struktur der Verbindung kann also nicht durch die in der ersten Abhandlung vorgeschlagene Formel I ausgedrückt werden, sehr wahrscheinlich hat sie die Struktur II.



Der Mechanismus der Reaktion wäre dann der folgende: Zunächst erfolgt Acetolyse des Ringes $C_3H_6S_3$. Die Acetylgruppe tritt dabei an das S-Atom, denn nach der Verseifung mit alkalischer Kalilauge läßt sich die Mercaptangruppe vermittelst der Bleireaktion nachweisen. Die bei der Ringaufspaltung entstandene CH_2OH -Gruppe wird an der zweiten Phase der Reaktion methyliert, wobei als methylierendes Agens in-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 138, 207 (1933).

folge einer Nebenreaktion auftretende CH_2 -Gruppen oder CH_2O -Moleküle einwirken.

In der ersten Abhandlung wurde ferner eine Verbindung vom Schmp. 93° erwähnt, die neben anderen Produkten beim Behandeln des Perchlorats vom Zersp. 138° mit alkoholischem Kali entsteht. Nach neueren Analysen der Verbindung und des zugehörigen Sulfons kommt ihr die Formel $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_5$ und die Struktur III zu.

Es darf angenommen werden, daß bei der Einwirkung des alkoholischen Kali der Ring $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ zunächst unter Wasseraufnahme zu einer Verbindung von der Form IV aufgespalten wird. 2 Mol. dieser treten dann in der zweiten Phase der Reaktion unter Abspaltung von H_2SO_2 zu III zusammen.

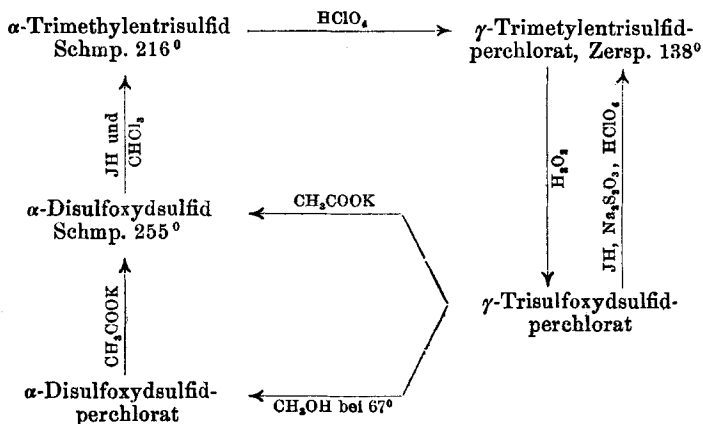
Behandelt man das Perchlorat vom Zersp. 138° mit etwas mehr als 2 Mol. H_2O_2 in Eisessig bei Raumtemperatur, so geht es in das Perchlorat eines Disulfoxydsulfids $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3\text{O}_2$, HClO_4 , V über. Die Verbindung gehört noch der γ -Reihe an, denn sie wird beim Behandeln mit konz. JH in ein Jodid $(\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3)_2\text{J}_5$ übergeführt, das seinerseits bei der Einwirkung von Natriumthiosulfatlösung in ein Jodhydrat $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3 \cdot \text{JH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ übergeht. Dieses wird nun beim Behandeln mit Überchlorsäure in verdünnter alkoholischer Lösung in das Ausgangsprodukt vom Zersp. 138° zurückverwandelt.

Erwärmt man das Perchlorat des γ -Disulfoxyds einige Minuten mit Methanol zum Sieden, so geht es in ein Krystallpulver über, das sich äußerlich kaum von der Ausgangsverbindung unterscheidet. Trotzdem ist eine Umlagerung eingetreten. Das neue Produkt gehört nicht mehr der γ -Reihe an; es besteht aus dem Disulfoxydsulfid-Perchlorat der α -Reihe, denn bei der Reduktion mit konz. JH entsteht glatt das β -Trimethyltrisulfid vom Schmp. 247° , welches durch Umlösen aus Chloroform in das α -Trisulfid vom Schmp. 216° übergeht¹⁾. Dieses Dioxyd der α -Reihe läßt sich leicht isolieren, wenn man das zugehörige Perchlorat mit Kaliumacetat umsetzt. Es schmilzt bei 255° u. Zers. und geht unter der Einwirkung von 1 Mol. H_2O_2 in das Trimethyltrisulfoxyd vom Zersp. 270° über²⁾. Durch konz. JH wird es zu dem ebengenannten β -Trimethyltrisulfid vom Schmp. 247° reduziert.

¹⁾ Dies. Journ. 88, 50 (1913).

²⁾ Dies. Journ. 85, 340 (1912).

Das entsprechende Disulfoxydsulfid der γ -Reihe läßt sich nicht aus seinem Perchlorat isolieren; man erhält stets die Verbindung der α -Reihe vom Schmp. 255°.



Diese leichte Überführbarkeit einer Verbindung der γ -Reihe in die entsprechende der α -Reihe ist von theoretischem Interesse; sie ist eine neue Stütze für die hier vertretene Ansicht, daß α -Trimethyltrisulfid und das nur in Form seiner Salze bekannte γ -Trimethyltrisulfid bei gleicher Struktur durch S-Isomerie verbunden sind. Freilich ergeben die bisher erhaltenen Resultate eine große Wahrscheinlichkeit für diese Anschauung, aber noch keine volle Gewißheit. Diese wird erst zu erlangen sein durch Darstellung und nähere Prüfung der γ -Verbindung aus ihren Salzen.

Beschreibung der Versuche

Dimethyläther des Dimercaptotetramethyltrisulfids
 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_5$ (III)

6 g Perchlorat vom Schmp. 138° werden in Methanol warm gelöst mit methylalkoholischem Kali (entsprechend 4 g Ätzkali) versetzt. Man erwärmt kurz zum Sieden, wobei sich KClO_4 abscheidet. Nach dem Erkalten wird durch Zusatz des mehrfachen Volumens Wasser das Reaktionsprodukt ausgefällt. Der Niederschlag ergibt nach dem Auswaschen mit Wasser, Trocknen und mehrfachem Krystallisieren aus Methanol und Essigsäure farblose Blättchen vom Schmp. 93°, die mäßig löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser sind. Die Verbindung ist

recht beständig; sie wird durch Essigsäureanhydrid auch in der Wärme nicht verändert, ebensowenig durch Behandeln mit Zinkstaub, Essigsäure und Salzsäure bei Wasserbadtemperatur. Ausbeute 20—30% der angewandten Substanzmenge. In den Mutterlaugen der Verbindung befindet sich ein Substanzgemisch, das bei ungefähr 50° schmilzt und noch nicht näher untersucht ist.

4,515, 4,41 mg Subst.: 4,88, 4,755 mg CO₂, 2,25, 2,22 mg H₂O.

C ₆ H ₁₄ S ₅	Ber. C 29,26	H 5,69
	Gef. „ 29,03, 29,38	„ 5,55, 5,59

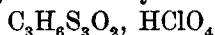
Sulfon, C₆H₁₄S₅O₁₀

2 g der Verbindung C₆H₁₄S₅ werden mit 12 ccm H₂O₂ (30%) und 30 ccm Essigsäureanhydrid übergossen. Man läßt die Mischung 6 Stunden bei Raumtemperatur stehen und erwärmt dann 6 Stunden auf dem Wasserbad. Nun läßt man erkalten, gießt die über die abgeschiedenen Kryställchen stehende Flüssigkeit ab und erwärmt weiter unter Hinzufügung von noch einigen Kubikzentimetern H₂O₂ und Essigsäureanhydrid. Nach 6 Stunden wird dann mit Wasser verdünnt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und 3 mal aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält so Kryställchen vom Schmp. 257°, die kaum löslich in Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Wasser sind. Aus seiner Auflösung in verdünnter Natronlauge wird das Sulfon durch HCl unverändert ausgefällt.

4,69 mg Subst.: 3,05 mg CO₂, 1,46 mg H₂O. — 19,14 mg Subst.: 55,43 mg BaSO₄.

C ₆ H ₁₄ S ₅ O ₁₀	Ber. C 17,33	H 3,3	S 39,41
	Gef. „ 17,72	„ 3,46	„ 39,80

Perchlorat des γ -Trimethyldisulfoxydsulfids,



10 g des Perchlorats vom Zersp. 138° werden unter Hinzufügung von 13 ccm H₂O₂ (30%) mit Eisessig übergossen. Man läßt unter öfterem Umrühren 8 Tage bei Raumtemperatur stehen, filtriert dann ab und wäscht mit Eisessig aus. Ausbeute 11 g. Das so erhaltene Krystallmehl ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in warmem Wasser. Es wird aber beim Erwärmen mit Lösungsmitteln rasch verändert

durch Übergang in Verbindungen der α -Reihe. Bei etwa 150° explodierte die Verbindung heftig¹⁾. Übergießt man die trockne Substanz mit konz. wäßrigem Ammoniak, so bildet sich eine gallertartige voluminöse Masse, die in Wasser und Alkohol kaum löslich ist. Die analoge Verbindung der α -Reihe zeigt diese Reaktion nicht.

Zur Analyse diente das Rohprodukt. Die Fällung der Überchlorsäure erfolgte mit verdünnter methylalkoholischer Kalilauge, in welcher KClO_4 etwas löslich ist. Die Analyse ergibt daher nur einen Annäherungswert.

0,105 g Subst.: 0,0523 g KClO_4 .
 $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}_3\text{O}_2$, HClO_4 Ber. HClO_4 37,45 Gef. HClO_4 36,11

Jodid γ , $(\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3)_2\text{J}_5$

5 g des eben beschriebenen Perchlorats werden in 5 ccm JH (D. 1,96) eingetragen. Man läßt 6 Stunden bei Raumtemperatur stehen, verdünnt mit Wasser und filtriert. Dann wird einigemal aus Methanol-Aceton umkrystallisiert. Man erhält braunglänzende Blättchen vom Schmp. 112° , die schwer löslich in Methanol, leicht löslich in Aceton sind.

0,0971 g Subst.: 0,1238 g AgJ.
 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3)_2\text{J}_5$ Ber. J 69,72 Gef. J 69,20

Jodhydrat γ , $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3 \cdot \text{JH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Einige Gramm des Jodids werden im Mörser mit einer wäßrigen Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verrieben bis die Färbung von Braunrot in Hellgelb übergegangen ist. Nun filtriert man ab, wäscht mit Wasser aus und krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol und Wasser um. Man erhält so schwach gelb gefärbte gestreckte Prismen vom Zersp. 121° . Das Jodhydrat ist leicht löslich in warmem Wasser, schwer löslich in Methanol. Beim längeren Erwärmen auf 100° tritt völlige Zersetzung unter Entweichen von JH und Bildung einer gelben sehr schwer löslichen Substanz ein²⁾. Das Salz enthält 1 Mol. Methylalkohol, der

¹⁾ Bei einem Versuch, den Schmelzpunkt der Verbindung zu bestimmen, explodierte die Substanz im Schmelzröhrchen und zertrümmerte dabei den Apparat vollständig.

²⁾ Auch beim Aufbewahren bei Raumtemperatur verändert sich die Verbindung leicht.

ziemlich fest gebunden ist, denn er wird beim Umkrystallisieren aus Wasser nicht abgespalten.

Zur Überführung in das γ -Perchlorat $(C_3H_6S_3)_3(HClO_4)_2$ vom Zersp. 138° löst man 0,5 g Substanz in verdünntem Methanol bei 40° und fügt zu der noch warmen Lösung einige Tropfen $HClO_4$ (70%ig). Beim Erkalten scheiden sich die charakteristischen Prismen des Perchlorats ab.

4,89 mg Subst.: 3,11 mg CO_2 , 1,515 mg H_2O . — 0,103 g Subst.: 0,082 g AgJ. — 0,0508 g Subst.: 0,1233 g $BaSO_4$.

$C_4H_{11}OS_3J$	Ber. C 16,11	H 3,7	S 32,22	J 42,62
	Gef. „ 16,91	„ 3,44	„ 33,28	„ 43,21

Perchlorat des α -Trimethylendisulfoxydsulfids,
 $(C_3H_6S_3O_2)_2HClO_4$

10 g der γ -Sulfoxydsulfid-Perchlorats werden mit 50 g Methanol einige Minuten zum Sieden erhitzt, wobei nur ein kleiner Teil in Lösung geht. Man läßt erkalten und wäscht das Krystallpulver mit Methanol aus. Das neue Perchlorat ist in Wasser mäßig, in Alkohol und Eisessig schwer löslich. Bei etwa 150° explodiert es, wie die γ -Verbindung heftig.

0,702 g Subst.: 0,022 g $KClO_4$ (mit verdünntem alkoholischem Kali gefällt).

$(C_3H_6S_3O_2)_2HClO_4$	Ber. $HClO_4$ 22,8	Gef. $HClO_4$ 22,74
--------------------------	--------------------	---------------------

α -Trimethylendisulfoxydsulfid, $C_3H_6S_3O_2$ (V)

Gleiche Gewichtsteile des eben beschriebenen Perchlorats und Kaliumacetat werden in Wasser bis zur Auflösung erwärmt. Nach dem Erkalten filtriert man von dem abgeschiedenen $KClO_4$ ab und verdunstet das Filtrat bei 30° bis zur Trockne. Der durch Behandeln mit kaltem Methanol von überschüssigem Kaliumacetat befreite Rückstand wird mehrmals aus verdünntem CH_3OH umkrystallisiert. Farblose Prismen vom Zersp. 255° , die in warmem Wasser leicht löslich, in Methanol schwer löslich sind. Ihre Zugehörigkeit zur α -Reihe ergibt sich aus den im theoretischen Teil gemachten Angaben. Bei der Darstellung des Disulfoxydsulfids aus dem γ -Perchlorat wird ganz in derselben Weise verfahren.

4,385 mg Subst.: 3,49 mg CO_2 , 1,505 mg H_2O .

$C_3H_6S_3O_2$	Ber. C 21,18	H 3,53	Gef. C 21,70	H 3,81
----------------	--------------	--------	--------------	--------