

# Über eine neue Bildungsweise einiger Trithione.

Von

F. Wessely und A. Siegel.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

In Fortführung einer Arbeit<sup>1</sup> über die aktivierende Wirkung organischer Sulfide bei der Schwefeldehydrierung hydroaromatischer Substanzen wurden von uns die beim Erhitzen von organischen Sulfiden mit Schwefel entstehenden Produkte untersucht. In erster Linie war hierbei die Bildung von Disulfiden und Polysulfiden zu erwarten. So erhielt *H. Böttger*<sup>2</sup> durch Erhitzen von Diäthylsulfid mit Schwefel auf 150° ein wasserdampfliches gelbes Öl, das er auf Grund des Schwefelgehaltes als Gemisch verschiedener Diäthylpolysulfide betrachtete. Von *F. Krafft* und *W. Vorster*<sup>3</sup> wird die Bildung von Diphenyldisulfid durch Kochen von Diphenylsulfid mit Schwefel beschrieben. Die von uns durchgeführten Versuche ergaben sowohl beim Erhitzen von Diisoamylsulfid als auch von Diphenylsulfid mit Schwefel präparativ nachweisbare Mengen der entsprechenden Disulfide.

Neben der Bildung der Polysulfide treten beim Erhitzen organischer Sulfide mit Schwefel aber auch Dehydrierungsreaktionen ein, die unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zur Entstehung wasserstoffärmerer Produkte führen. Ein Beispiel einer solchen Reaktion ist die von *F. Krafft* und *R. E. Lyons*<sup>4</sup> beschriebene Bildung von Thianthren durch 30stündiges Kochen von Diphenylsulfid mit Schwefel.

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde festgestellt, daß bei der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung von Schwefel in Diisoamylsulfid zwar der Siedepunkt zunächst anstieg, jedoch nach kurzer Zeit

<sup>1</sup> *F. Wessely* und *F. Grill*, *Mh. Chem.* **77**, 282 (1947).

<sup>2</sup> *Liebigs Ann. Chem.* **223**, 349 (1883).

<sup>3</sup> *Ber. dtsh. chem. Ges.* **26**, 2813 (1893).

<sup>4</sup> *Ber. dtsh. chem. Ges.* **29**, 435 (1896).

wieder auf eine vom Siedepunkt des reinen Sulfids nur wenig verschiedene Temperatur absank. Gleichzeitig färbte sich die ursprünglich farblose Lösung gelb. Ein Teil des gelösten Schwefels ließ sich mit Alkali extrahieren. In der nach der Alkaliextraktion noch immer gelb gefärbten Lösung war noch Schwefel enthalten, der mit Quecksilber Quecksilbersulfid bildete und noch imstande war, auf Tetralin dehydrierend zu wirken. Es lag somit die Annahme nahe, daß ein Teil des Schwefels

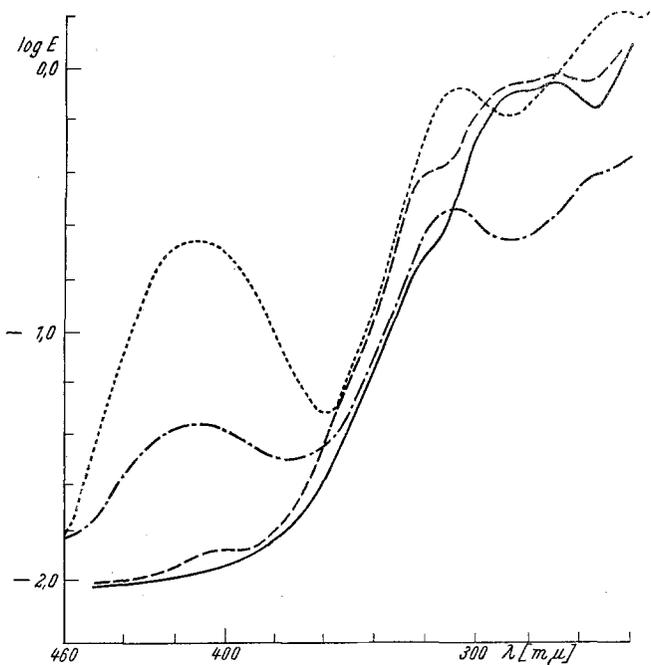


Abb. 1. Spektrum einer dreiprozentigen Lösung von Schwefel in Diisooamylsulfid (0,025 g Lösung in 20 cem Äthanol).

— unerhitzte Lösung, - - - 30 Min. auf 200° erhitzt, - · - · weitere 15 Min. auf 220° erhitzt, ····· 3 Stunden auf 220° erhitzt.

mit dem Diisooamylsulfid Verbindungen gebildet hatte, die für die gelbe Farbe und die eben besprochene dehydrierende Wirkung verantwortlich waren.

Versuche, diese Verbindungen durch fraktionierte Destillation der gelben Lösungen zu isolieren, blieben aber zunächst erfolglos, da diese Verbindungen mit dem Diisooamylsulfid zusammen übergingen.

Da die gelbe Färbung der ursprünglich farblosen Lösungen des Schwefels im Diisooamylsulfid auf eine spezifische Absorption zumindest einer der gebildeten Verbindungen schließen ließ, wurde nun zunächst die Veränderung des UV-Absorptionsspektrums einer Lösung von

Schwefel in Diisoamylsulfid untersucht. Hierbei zeigte sich, wie aus Abb. 1 hervorgeht, eine mit der Erhitzungstemperatur und der Erhitzungsdauer fortschreitende Abnahme des für  $S_8$ -Schwefel typischen Absorptionsmaximums bei  $265\text{ m}\mu$  und das Auftreten neuer Absorptionsmaxima bei  $305\text{ m}\mu$  und bei  $410\text{ m}\mu$ . Das Absorptionsmaximum bei  $305\text{ m}\mu$  ist, wie das von *J. E. Baer* und *M. Carmack*<sup>5</sup> beschriebene Spektrum von

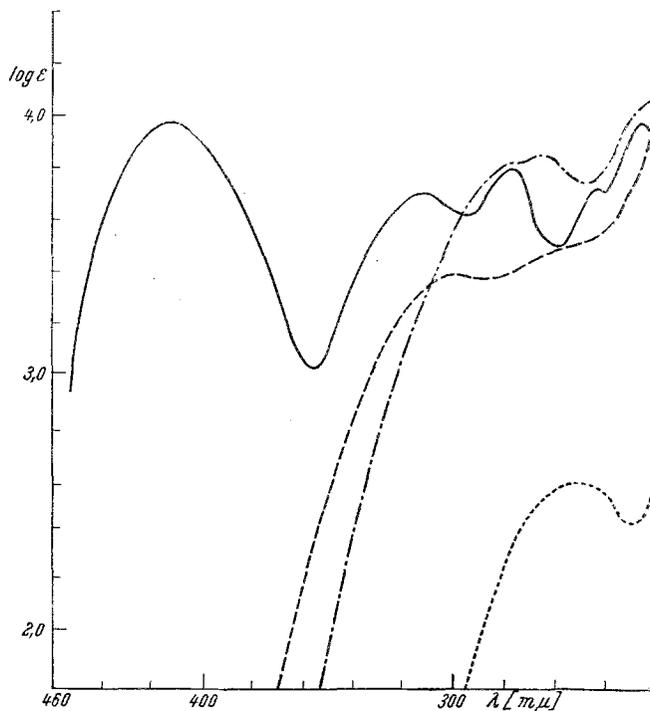


Abb. 2. Absorptionsspektren in Äthanol.

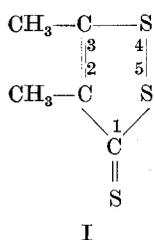
— 2,3-Dimethyltrithion, - - - Schwefel, - · - · - Di-isoamyl-tetrasulfid,  
 ····· Di-isoamyl-disulfid.

Dihexadecyltetrasulfid und das von uns bestimmte Spektrum des Di-isoamyltetrasulfids (Abb. 2) zeigen, spezifisch für aliphatische Tetrasulfide. Die Absorption bei  $410\text{ m}\mu$  jedoch tritt bei keinem der aliphatischen Polysulfide auf, mußte also auf eine Verbindung anderer Art zurückzuführen sein.

Die präparative Isolierung der Verbindung mit der Absorption bei  $410\text{ m}\mu$  gelang schließlich durch mehrstündiges Erhitzen von Diisoamylsulfid mit einem großen Schwefelüberschuß (9 Grammatome Schwefel auf 1 Mol Sulfid) auf etwa  $200^\circ$  und die im experimentellen Teil näher

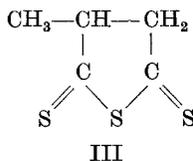
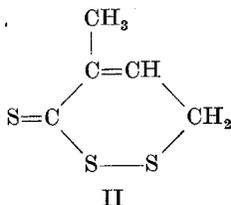
<sup>5</sup> J. Amer. chem. Soc. **71**, 1215 (1949).

beschriebene Aufarbeitung. Wir erhielten so gelbe Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther einen Schmp. von 96 bis 97° zeigten. Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung lieferten die Summenformel  $C_5H_6S_3$ . Die Eigenschaften dieser Verbindung waren identisch mit denen einer Verbindung  $C_5H_6S_3$ , die *B. Böttcher* und *A. Lüttringhaus*<sup>6</sup> durch Einwirkung von Schwefel auf Isopren dargestellt



hatten und für die sie später die Strukturformel I aufgestellt hatten<sup>7</sup>. Dieser Stoff wird von *Lüttringhaus* als 2,3-Dimethyltrithion bezeichnet und wir wollen uns diesem Vorschlag trotz gewisser Bedenken anschließen. Da auch ein Mischschmp. unseres Präparats mit einer von Herrn Prof. *Lüttringhaus* in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellten Probe seiner Substanz keinerlei Depression zeigte, war somit unsere Verbindung als 2,3-Dimethyltrithion eindeutig identifiziert.

Da zum Zeitpunkt der Durchführung unserer Versuche die Struktur dieser Verbindung in der Literatur noch nicht eindeutig erwiesen schien — es wurde von *B. Böttcher* und *A. Lüttringhaus*<sup>6</sup> die Formel II und von den amerikanischen Forschern *M. L. Selker* und *A. R. Kemp*<sup>8</sup> die Formel III diskutiert —, wurde von uns eine C-Methylgruppenbestimmung nach *Kuhn* und *Roth* durchgeführt und hierbei ein Wert erhalten, der mit dem für zwei Methylgruppen theoretisch zu erwartenden sehr gut



übereinstimmte. Die Anwendbarkeit dieser Bestimmungsmethode für methylsubstituierte Trithione ergibt sich aus der Tatsache, daß bei dem von uns dargestellten 3-Methyltrithion sehr genau der Wert für eine Methylgruppe erhalten wurde<sup>8a</sup>. Die Thioketogruppe wurde außerdem

<sup>6</sup> Liebigs Ann. Chem. **557**, 89 (1947).

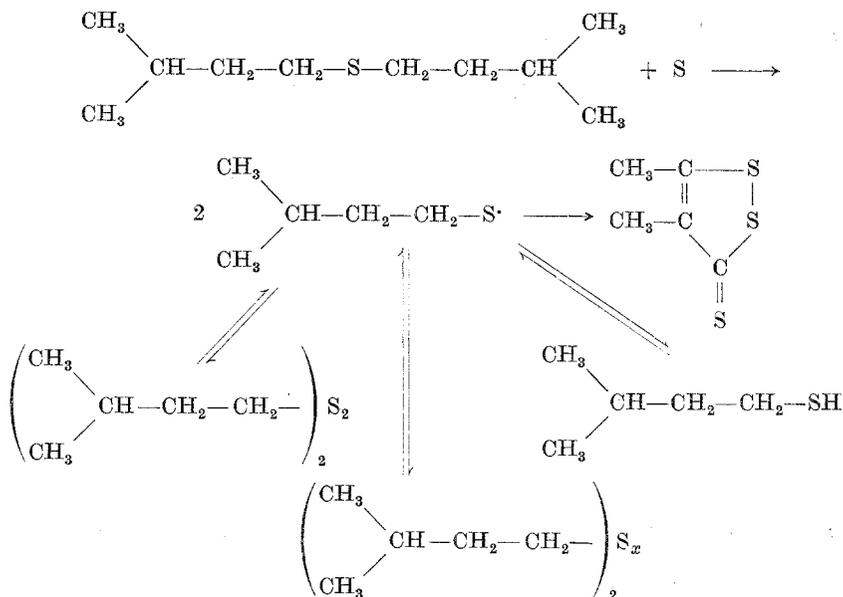
<sup>7</sup> Briefliche Mitteilung von Prof. *A. Lüttringhaus*.

<sup>8</sup> Ind. Engng. Chem. **39**, 895 (1947).

<sup>8a</sup> *Anmerkung bei der Korrektur*. Von Herrn Prof. *Lüttringhaus*, dem wir das Manuskript dieser Arbeit übersandt hatten, sind wir dankenswerter Weise aufmerksam gemacht worden, daß von ihm zusammen mit *W. Cleve* der Konstitutionsbeweis von I ebenfalls mit Hilfe der *Kuhn-Roths*chen Methode geführt wurde. Leider war uns der Vortragsbericht von *W. Cleve* in „Forschungen und Fortschritte“, **24**, 1. Sonderheft, November 1948, S. 7, in dem darüber berichtet wurde, zum Zeitpunkt der Durchführung unserer Untersuchungen nicht bekannt.

durch die Jodazidreaktion nach *F. Feigl*<sup>9</sup> nachgewiesen. Diese Ergebnisse stimmen nur mit der Trithionformel überein. Weiter haben wir uns mit der Konstitutionsaufklärung dieser Körperklasse nicht befaßt, da diese Aufgabe nach der brieflichen Mitteilung von *A. Lüttringhaus*<sup>7</sup> bereits gelöst wurde.

Außer dem 2,3-Dimethyltrithion wurden bei der Reaktion von Diisoamylsulfid mit Schwefel neben sehr viel nicht flüchtigen, harzigen Reaktionsprodukten auch noch verschiedene flüchtige ölige Anteile erhalten. Als leichtest flüchtige Fraktion wurde Isoamylmerkaptan gefunden, das in Form des mit 2,4-Dinitrochlorbenzol gebildeten Thioäthers  $C_5H_{11}SC_6H_3(NO_2)_2$  identifiziert werden konnte<sup>10</sup>; die weniger leichtflüchtigen öligen Anteile enthielten Diisoamyldisulfid; denn sie lieferten bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure ein Merkaptan, das, wie oben beschrieben, durch Umsatz mit Dinitrochlorbenzol als Isoamylmerkaptan identifiziert wurde. Auf Grund der UV-Absorptionsspektren dieser Öle konnte auch auf die Anwesenheit von Tetrasulfid geschlossen werden, da nach der chromatographischen Abtrennung des Trithions das Spektrum dieser Öle eine starke Inflexion bei 305  $m\mu$  zeigte.



Auf Grund dieser Befunde muß man annehmen, daß der Schwefel zunächst unter Sprengung einer C—S-Bindung des Monosulfids freie

<sup>9</sup> Mikrochem. 15, 1 (1934).

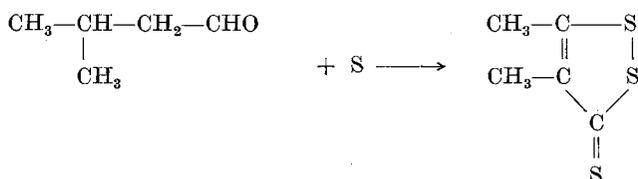
<sup>10</sup> *R. W. Bost, I. O. Turner und R. D. Norton, J. Amer. chem. Soc.* 54, 1985 (1932).

Radikale der Form  $RS\cdot$  bildet, die sich dann einerseits zu Disulfid und unter Aufnahme von mehr Schwefel zu Polysulfid vereinigen, sowie zu Merkaptan hydriert werden und andererseits durch Dehydrierung Trithion bilden.

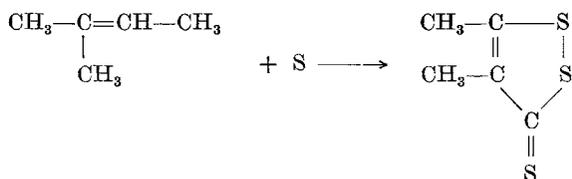
Wir sind uns aber bewußt, daß diese Deutung nur einen vorläufigen, qualitativen Wert besitzt.

Bei der Bildung des 2,3-Dimethyltrithions aus dem Diisoamylsulfid und Schwefel muß unter der Voraussetzung, daß die C—S-Bindung zur Thioketogruppe des Trithions wird, eine Isomerisierung der C-Kette stattgefunden haben.

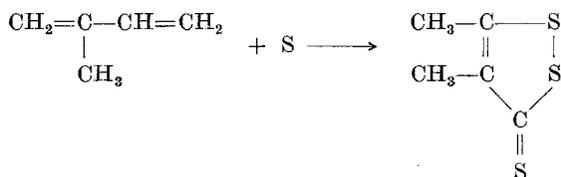
In der Literatur finden sich bisher folgende Darstellungsweisen für Trithione angegeben:



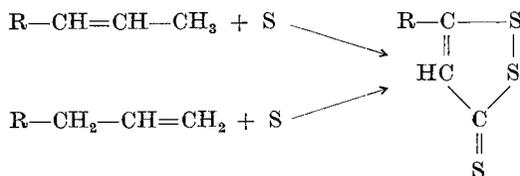
*G. A. Barbaglia*, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2654 (1884).



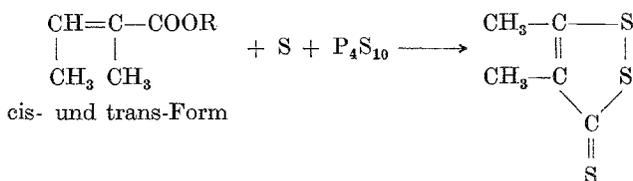
*M. L. Selker* und *A. R. Kemp*, Ind. Engng. Chem. **39**, 895 (1947).



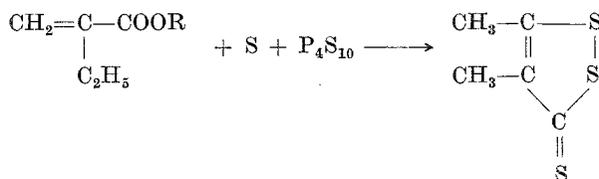
*B. Böttcher* und *A. Lüttringhaus*, Liebigs Ann. Chem. **557**, 89 (1947).



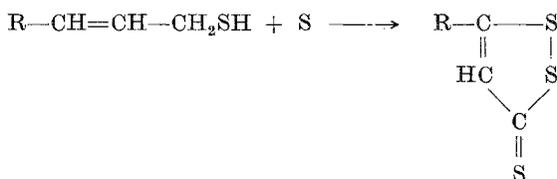
*B. Böttcher* und *A. Lüttringhaus*, Liebigs Ann. Chem. **557**, 89 (1947).



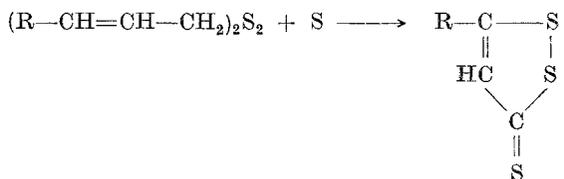
Briefliche Mitteilung von *A. Lüttringhaus*.



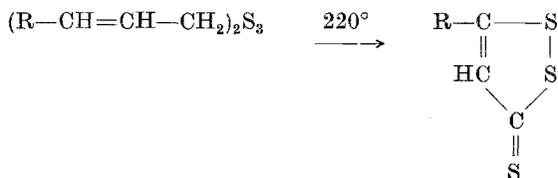
Briefliche Mitteilung von *A. Lüttringhaus*.



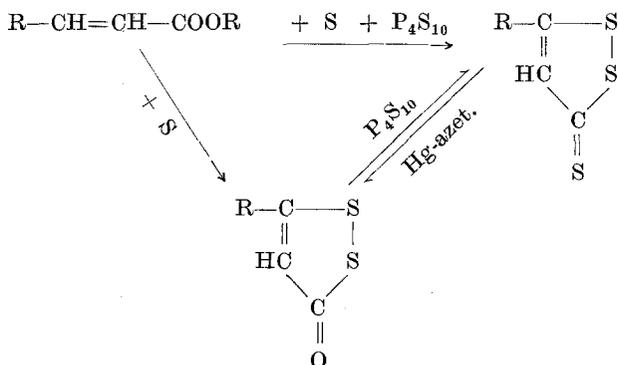
*A. Lüttringhaus, H. B. König und B. Böttcher*, Liebigs Ann. Chem. **560**, 201 (1948).



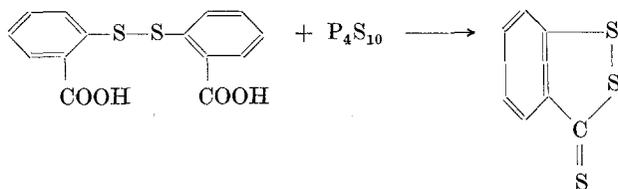
*A. Lüttringhaus, H. B. König und B. Böttcher*, Liebigs Ann. Chem. **560**, 201 (1948).



*A. Lüttringhaus, H. B. König und B. Böttcher*, Liebigs Ann. Chem. **560**, 201 (1948).



*B. Böttcher*, Ber. dtsh. chem. Ges. **81**, 376 (1948). — *B. Böttcher* und *F. Bauer*, Liebigs Ann. Chem. **568**, 227 (1949).



*F. S. Fowkes* und *E. W. McClelland*, J. chem. Soc. London **1941**, 187.

Bei allen diesen Darstellungen wird von Stoffen mit einer Doppelbindung ausgegangen und die Anwesenheit dieser Doppelbindung wird auch von *A. Lüttringhaus* und Mitarbeitern<sup>11</sup> als wesentliche Voraussetzung für die Bildung eines Trithions betrachtet.

Es war deshalb von Interesse festzustellen, wie weit die von uns beobachtete Bildung eines Trithions aus einem gesättigten Sulfid als allgemeine Darstellungsmethode der Trithione verwendbar ist. Es wurden deshalb verschiedene aliphatische Sulfide und Polysulfide mit Schwefel erhitzt und die dabei gebildeten Reaktionsprodukte nach Trithionen untersucht. Die Ausbeute an Trithion konnte hierbei sehr bequem durch Messung der Extinktion bei 410 m $\mu$  bestimmt werden, da die übrigen Reaktionsprodukte an dieser Stelle keine merkliche Absorption zeigen. Die Richtigkeit der so erhaltenen Resultate ergibt sich aus der Tatsache, daß bei der präparativen Aufarbeitung bei Einhaltung der optimalen Bedingungen (s. experimenteller Teil) Ausbeuten erhalten wurden, die nur wenig unter dem aus der Extinktion errechneten Wert lagen. Die Ergebnisse unserer Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

<sup>11</sup> *A. Lüttringhaus*, *H. B. König* und *B. Böttcher*, Liebigs Ann. Chem. **560**, 201 (1948).

Tabelle I.

Ausgangsstoff	Reaktions- dauer Stdn.	Reaktions- temperatur °C	Gebildetes Trithion	Ausbeute	
				spektrometr. bestimmt	präparativ bestimmt
Di-n-propyl-polysulfid . . . . .	5	200	I	sehr gering	
Di-n-butyl-sulfid . . . . .	8	200	III	sehr gering	
Di-n-butyl-disulfid . . . . .	5	200	III	2,8%	—
Di-iso-butyl-disulfid . . . . .	5	200	II	13,2%	12,1%
Di-n-amyl-disulfid . . . . .	8	200	IV	3,0%	—
Di-n-amyl-disulfid <sup>12</sup> . . . . .	8	200	IV	3,4%	—
Di-iso-amyl-sulfid . . . . .	3	200	IV	2,4%	—
Di-iso-amyl-sulfid <sup>12</sup> . . . . .	5	200	IV	8,2%	—
Di-iso-amyl-disulfid . . . . .	8	180	IV	sehr gering	
Di-iso-amyl-disulfid . . . . .	3	200	IV	11,4%	10,4%
Di-iso-amyl-disulfid . . . . .	8	200	IV	15,8%	—
Di-n-oktyl-polysulfid . . . . .	5	200	nur im Spektrum Trithion nachweisbar	Spuren	

Anm.: Unter Polysulfid ist das unfraktionierte Reaktionsprodukt von Alkylhalogeniden mit Natriumpolysulfid zu verstehen.

- I = Trithion,  
 II = 2-Methyltrithion,  
 III = 3-Methyltrithion,  
 IV = 2,3-Dimethyltrithion.

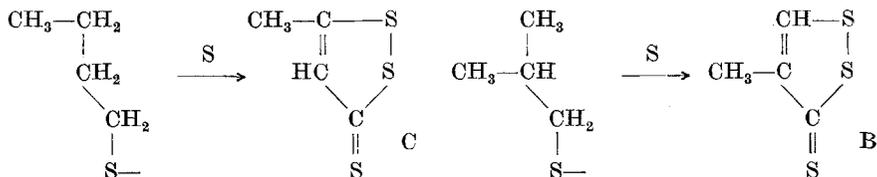
Aus diesen Versuchsergebnissen lassen sich folgende Tatsachen ersehen:

1. Die Einwirkung von Schwefel in der Hitze führt bei allen untersuchten Sulfiden zur Bildung eines Trithions. Disulfide liefern hierbei höhere Ausbeuten als die entsprechenden Monosulfide unter denselben Bedingungen. Dies war zu erwarten, da bei den Monosulfiden zuerst die S—C-Bindung gesprengt werden muß, während bei den Disulfiden nur eine Sprengung der leichter spaltbaren S—S-Bindung unter Bildung von S-Radikalen nötig ist. Gleiche Umsetzungsfähigkeit zu Trithionen, wie Disulfide zeigten auch die aus der Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Natriumpolysulfid erhaltenen Polysulfidgemische.

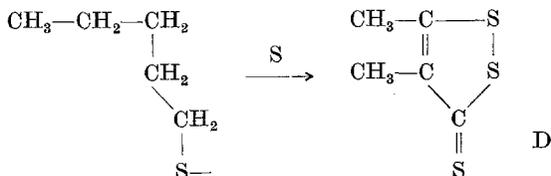
2. Während aus den Disulfiden mit verzweigten Alkylresten die relativ besten Ausbeuten erhalten wurden, sind diese bei Verwendung der entsprechenden Verbindungen mit normalen Alkylen nur sehr gering. Der Grund für diese Tatsache könnte darin liegen, daß durch die Anwesenheit eines tertiären Kohlenstoffatoms beim verzweigten Alkyl die zur Trithionbildung nötige Dehydrierung begünstigt wird, während sich die normalen Alkylreste nur schwerer dehydrieren lassen.

<sup>12</sup> Bei diesen Versuchen wurde der Schwefel portionenweise eingetragen.

3. Di-n-butyl-disulfid und Di-iso-butyl-disulfid liefern zwei verschiedene Trithione, die nach ihrer Herkunft als 3-Methyltrithion C und 2-Methyltrithion B anzusprechen sind:



Auffallenderweise haben wir aus sorgfältig gereinigtem Di-n-amyl-disulfid an Stelle des zu erwartenden 3-Äthyltrithions nur das 2,3-Dimethyltrithion D isolieren können. Es tritt also auch in diesem Fall eine Änderung der Kettenstruktur ein.



4. Zur Bildung der Trithione aus Sulfiden und Disulfiden mit Schwefel ist eine Temperatur von etwa 200° erforderlich. Fünfstündiges Erhitzen von Diisoamylpolysulfid mit Schwefel auf 175° lieferte nur sehr wenig Trithion, es konnte aber unverändertes Polysulfid zurückgewonnen werden, das bei dreistündigem Erhitzen auf 200° mit Schwefel in relativ guter Ausbeute das 2,3-Dimethyltrithion lieferte. Diese Temperaturabhängigkeit der Trithionbildung scheint ebenfalls auf die Notwendigkeit einer vorhergehenden Dehydrierung zurückzuführen zu sein, da diese Reaktion bekanntlich erst bei höheren Temperaturen in merklichem Maße abläuft.

5. Bei allen von uns durchgeführten Reaktionen zur Trithionbildung wurden große Mengen eines schwerlöslichen, harzigen, schwefelreichen Rückstandes erhalten, während in der Regel nur sehr wenig unverändertes Polysulfid zurückgewonnen werden konnte, wenn von Di- oder Polysulfiden ausgegangen worden war. Das Hauptproblem zur weiteren Steigerung der Ausbeute dürfte daher darin liegen, diese Verharzung möglichst weitgehend zu verhindern. Aus diesem Grund haben wir die erforderliche Schwefelmenge nicht auf einmal zum Sulfid zugesetzt, sondern portionenweise im Laufe der Reaktion eingetragen. Dadurch trat, wie aus den Werten der Tabelle I hervorgeht, eine Ausbeutenerhöhung ein.

Es wurde von uns auch versucht, das zur Trithionbildung erforderliche

Disulfid im Reaktionsgemisch selbst entstehen zu lassen, indem der entsprechende Alkohol mit Phosphorpentasulfid und Schwefel erhitzt wurde. Es wurde aber hierbei sowohl aus Isoamylalkohol als auch aus n-Amylalkohol nur eine sehr geringe Menge 2,3-Dimethyltrithion erhalten. Bei kurzzeitigem Erhitzen des Reaktionsgemisches ist das Hauptprodukt ein dunkelgefärbtes Öl, das sich bei der Vakuumdestillation unter Schwefelwasserstoffentwicklung vollkommen zersetzte, während bei längerem Erhitzen sehr starke Verharzung des Reaktionsgemisches eintrat.

### Experimenteller Teil.

#### *Darstellung der Sulfide und Disulfide.*

Die als Ausgangssubstanzen benutzten Sulfide und Disulfide wurden — soweit nicht im Handel befindliche Präparate verwendet wurden — durch die Umsetzung der entsprechenden Halogenide mit Natriumsulfid dargestellt.

Zur Darstellung der Sulfide wurden die Halogenide mit der doppelten molaren Menge Natriumsulfid in alkohol. Lösung 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Darauf wurde die Lösung mit viel Wasser verdünnt, das sich als ölige Schicht abscheidende Sulfid in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde das Sulfid im Wasserstrahlvak. destilliert. Bei der Destillation wurde eine geringe Menge Naturkupfer C hinzugesetzt, wodurch in jedem Falle farblose Sulfide erhalten wurden.

Zur Darstellung der Disulfide wurde an Stelle von Natriumsulfid Natriumpolysulfid verwendet, das folgendermaßen hergestellt wurde: Kristallisiertes Natriumsulfid wurde mit 3 Grammatom Schwefel pro Mol am Wasserbad unter Rühren bis zur praktisch vollständigen Auflösung des Schwefels erhitzt. Aus der so entstandenen dunkelroten Lösung wurde das Wasser durch Evakuieren und weiteres Erhitzen am Wasserbad entfernt. Das so gebildete Natriumpolysulfid wurde mit dem Alkylhalogenid nach der bei der Sulfid-darstellung beschriebenen Weise umgesetzt und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Das undestillierte Rohprodukt wurde fallweise direkt zur Trithiondarstellung benutzt. Zur Gewinnung reiner Disulfide wurde das Rohprodukt mit Zn und HCl reduziert und das gebildete Merkaptan mit Wasserdampf überdestilliert. Sodann wurde es in Lauge aufgelöst und in der alkalischen Lösung mit Perhydrol zum Disulfid oxydiert, das sich als Öl abschied. Es wurde in Petroläther aufgenommen und die petrolätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Petroläthers wurde das Disulfid im Vak. destilliert.

Zur Darstellung reinen Di-n-amyl-disulfids wurde n-Amylmerkaptan nach einer Vorschrift von *E. Wertheim*<sup>13</sup> mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in sein Quecksilbersalz übergeführt und dieses bis zur Schmelzpunktskonstanz ( $74^\circ$ ) aus Alkohol umkristallisiert. Sodann wurde das Quecksilbermerkaptid durch Behandeln mit alkalischer Natriumsulfidlösung zersetzt und das n-Amylmerkaptan aus dieser Lösung durch Ansäuern ausgefällt. Die Oxydation zum Di-n-amyl-disulfid erfolgte nach der oben erwähnten Methode. Die Reinigung des n-Amylmerkaptans wurde auch durch fraktionierte Destillation in einer *Jantzen*-Kolonne durchgeführt (Sdp.:  $126^\circ$ ).

<sup>13</sup> J. Amer. chem. Soc. 51, 3661 (1929).

*Darstellung der Trithione.*

Zur Darstellung der Trithione wurden die Sulfide, Disulfide oder Polysulfide mit der zur Trithionbildung theoretisch nötigen Schwefelmenge mehrere Std. (s. Tabelle 1) auf 200° erhitzt. Das gebildete dunkel gefärbte harzige Reaktionsprodukt wurde mit Benzol oder Chloroform 3mal ausgekocht. Beim Erkalten der Lösungen fiel die Hauptmenge des nicht umgesetzten Schwefels aus. Von ihm wurde abfiltriert und die Lösungsmittel völlig verdampft. Der verbleibende Rückstand wurde bei 0,1 mm destilliert. Aus den zwischen 120 und 180° Badtemp. übergehenden, meist öligen Fraktionen kristallisierte fallweise das Trithion direkt aus oder konnte durch Zusatz von Petroläther zur Kristallisation gebracht werden. Beim 2-Methyltrithion mußte die Kristallisation der Lösung in Petroläther durch Abkühlen auf — 80° erzwungen werden. Die betreffenden Trithione wurden immer bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Petroläther umkristallisiert.

Bei geringen Ausbeuten an Trithion konnte meist keine direkte Kristallisation aus den bei der Destillation erhaltenen Ölen erzielt werden. In diesen Fällen wurde die Abtrennung des Trithions durch Chromatographie an Aluminiumoxyd durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß das im Handel befindliche „Aluminiumoxyd nach Brockmann“ auf Grund seiner alkalischen Reaktion wegen der unten erwähnten Alkaliempfindlichkeit mancher Trithione hartnäckig Trithion zurückhält. Dies zeigte sich durch eine bleibende Verfärbung der Adsorptionssäule. Es wurde deshalb Aluminiumoxyd verwendet, das vorher durch Behandeln mit Salzsäure von Alkali befreit worden war. Aus diesem Aluminiumoxyd ließ sich das Trithion sehr gut mit Benzol eluieren.

Es wurde von uns auch versucht, zur Abtrennung des Schwefels eine benzolische Lösung der Trithione mit einer Lösung von Alkalisulfid in Lauge auszusütteln. Die Trithione sollten so nicht in Lösung gehen. Sie enthalten, wie die *Zerewitinoff*-Bestimmungen am 2- und 3-Monomethyltrithion ergaben, keine aktiven H-Atome. Das gleiche ist selbstverständlich auch beim 2,3-Dimethyltrithion der Fall. Die Reinigung dieser Verbindung gelang auch mit der angegebenen Methode zufriedenstellend. Zu unserer Überraschung löste sich aber das 2-Methyltrithion in der alkalischen Sulfidlösung auf und konnte aus ihr durch Ansäuern wieder regeneriert werden. Vermutlich handelt es sich hierbei um eine reversible Aufspaltung des Dithiolaktonringes.

Eine weitere Isolierungsmöglichkeit für die Trithione ergibt sich aus der von *A. Lüttringhaus*<sup>14</sup> beschriebenen Löslichkeit der Trithione in konz. HCl. Aus einem Reaktionsgemisch, das 2,3-Dimethyltrithion enthielt, wurde dieses durch Ausschütteln mit konz. HCl aufgenommen und aus der Säure dann durch Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Natriumhydrogencarbonat wieder ausgefällt. Das Trithion konnte so frei von Schwefel und von anderen Reaktionsprodukten erhalten werden.

Die von *B. Böttcher* und *A. Lüttringhaus*<sup>6</sup> gefundene Isolierungsmöglichkeit für Trithione durch Bildung von HgCl<sub>2</sub>-Additionsprodukten und der Zersetzung dieser Additionsprodukte mit alkalischer Natriumsulfidlösung wurde von uns fallweise ebenfalls angewandt; es wurden bei den Monomethyl-

<sup>14</sup> Angew. Chem. 62, 450 (1950).

trithionen hiermit jedoch relativ schlechte Ausbeuten erzielt. Diese Tatsache könnte auf die erwähnte Alkaliempfindlichkeit mancher Trithione zurückzuführen sein.

#### Eigenschaften der Trithione.

Alle von uns dargestellten Trithione bildeten gelbe oder orangefarbene, gut ausgebildete Kristalle; zu ihrer Kristallisation war nur beim 3-Methyltrithion die Anwendung von Tiefkühlung erforderlich. Im Kugelrohr waren sie bei 0,05 mm bei einer Badtemperatur von 100 bis 120° leicht überzutreiben.

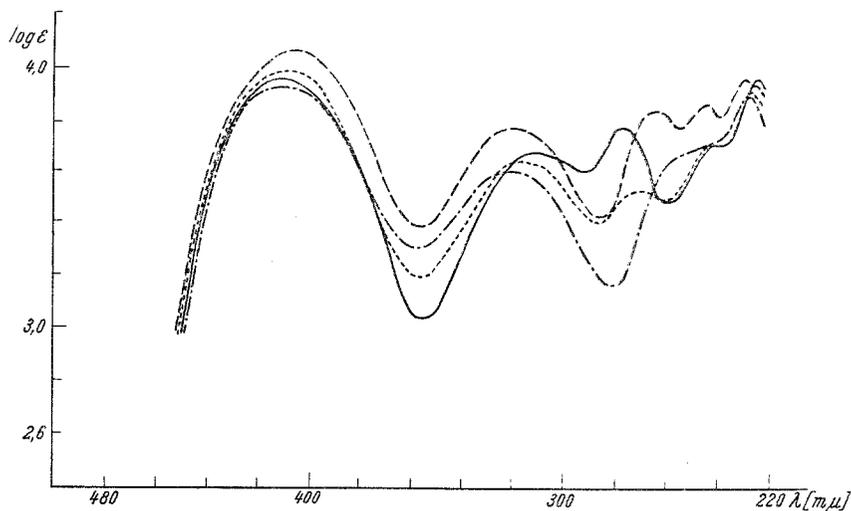
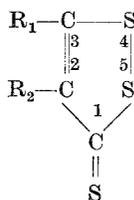


Abb. 3. Absorptionsspektren der Trithione.

----- Trithion (A), ..... 2-Methyltrithion (B), - · - · 3-Methyltrithion (C),  
 ——— 2,3-Dimethyltrithion (D).

In ihren UV-Absorptionsspektren (Abb. 3) zeigten sie starke Übereinstimmung besonders im Absorptionsmaximum bei 410  $m\mu$  mit einem  $\log \epsilon$  von etwa 4. Gut löslich waren sie in Benzol und in Chloroform, während sie in Alkohol, Äther und Petroläther nur in der Hitze eine größere Löslichkeit zeigten. Zum Umkristallisieren der Trithione eignete sich am besten Petroläther.



A:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ .  
 B:  $\text{R}_1 = \text{H}$ ;  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ .  
 C:  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}_2 = \text{H}$ .  
 D:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ .

Trithion  $\text{C}_3\text{H}_2\text{S}_3$  (A): Schmp.: 78 bis 80°; Schmp. nach Literatur<sup>6</sup>: 82°.  
 2-Methyltrithion  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_3$  (B): Schmp.: 40°.

Ber. C 32,4, H 2,72. Gef. C 32,52, H 2,91.

3-Methyltrithion  $C_4H_4S_3$  (C): Schmp.:  $33^\circ$ .

Ber. C 32,4, H 2,72,  $CH_3$  10,12. Gef. C 32,29, H 2,87,  $CH_3$  10,14.

2,3-Dimethyltrithion  $C_5H_6S_3$  (D): Schmp.: 96 bis  $97^\circ$ .

Ber. C 37,00, H 3,73, S 59,27. Gef. C 36,98, H 3,73, S 59,36.

Ber.  $CH_3$  18,6, Molgew. 162,28. Gef.  $CH_3$  18,8, Molgew. 154.

Die Schmp. wurden in einem *Kofler*-Mikroschmelzpunktsapparat bestimmt.

Die Spektren wurden mit einem *Beckman*-Spektrophotometer bestimmt.

Die Analysen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt.