

33. R. Camps: Ueber das Trimethylen-disulfonsulfid, ($C_3H_6S_3O_4$).

(Eingegangen am 10. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

In vorhergehender Abhandlung wurde gezeigt, dass bei der Oxydation des Trithioformaldehyds durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure ausser dem Trimethylen-trisulfon auch noch ein sauerstoffärmeres Oxydationsproduct, das Trimethylen-disulfonsulfid erhalten wird, dessen Ausbeute von den Oxydationsbedingungen abhängig ist, so zwar, dass bei Anwendung von Wärme die Ausbeute sich vermindert, bei Ausschluss derselben aber im Verhältniss zur Menge des Hauptproductes sich vermehrt. An jener Stelle sind auch die verschiedenen Methoden angegeben worden, die zur Trennung dieser beiden Körper führen.

Am bequemsten trennt man das Disulfonsulfid vom Trisulfon, indem man das bei der Oxydation entstehende Rohsulfon in überschüssiger heisser Kalilauge löst, das Kaliumsalz des Trisulfons auskrystallisiren lässt und aus den Mutterlaugen das Disulfonsulfid, dem nur wenig Trisulfon beigemischt ist, durch Salzsäure fällt. Aus letzterem Gemenge wird das Disulfonsulfid durch Auskochen mit vielem Wasser unter Zugabe von Thierkohle rein erhalten, beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt es in feinen Nadelchen aus. Es unterscheidet sich vom Trisulfon durch seine grössere Löslichkeit in heissem Wasser. Von heissem Eisessig, siedendem Alkohol oder Benzol wird es nur in geringerer Menge aufgenommen. Bei 300° wird es gebräunt, ist bei 340° noch nicht geschmolzen und erleidet bei höherer Temperatur Zersetzung, wobei ein Theil der Substanz schmilzt, ein anderer Theil sublimirt.

I. 0.2266 g Substanz gaben 0.1502 g Kohlensäure = 18.07 pCt. Kohlenstoff und 0.0650 g Wasser = 3.18 pCt. Wasserstoff.

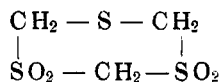
II. 0.2288 g Substanz gaben 0.7942 g Baryumsulfat = 47.63 pCt. Schwefel.

| | Ber. für $C_3H_6S_3O_4$ | | Gefunden | | pCt. |
|----------------|-------------------------|-------|----------|-------|------|
| | | | I. | II. | |
| C ₃ | 36 | 17.82 | 18.07 | — | pCt. |
| H ₆ | 6 | 2.97 | 3.18 | — | » |
| S ₃ | 96 | 47.52 | — | 47.63 | » |
| O ₄ | 96 | 31.68 | — | — | » |
| | 202 | 99.99 | | | |

Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in verdünnter schwefelsaurer Lösung wird es bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam zum Trisulfon oxydirt. Erst beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbade findet eine deutliche Reaction statt, die aber,

der Kohlensäureentwicklung nach zu urtheilen, nicht glatt verläuft, welche Beobachtung bei der Oxydation in essigsaurer Lösung durch Bildung von Schwefelsäure bestätigt werden konnte. Mit concentrirter Salpetersäure tritt theilweise Zersetzung unter Bildung von Schwefeldioxyd und Schwefelsäure ein, ein anderer Theil scheidet sich in feinen Nadeln aus der erkalteten Lösung unverändert wieder aus. Durch sein Verhalten beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, welche einen vollständigen Zerfall des Moleküls unter Abscheidung von Schwefel und schwefliger Säure herbeiführt, unterscheidet es sich wesentlich von seinem sauerstoffreicheren Oxydationsproduct, dem Trimethylentrisulfon. In Ammoniak, Alkalicarbonaten, aus denen es Kohlensäure auszutreiben vermag und in Aetzkalken ist es leicht löslich, geht aber mit diesen im Unterschiede zum Trisulfon, keine krystallisirenden Metallverbindungen ein, sondern scheidet sich aus der concentrirten Lösung unverändert wieder aus. Im Gegensatz zum Trisulfon ist das Disulfonsulfid gegen Alkalien wenig beständig, es wird beim längeren Erhitzen zum grossen Theil unter Bildung von Schwefelsäure verseift. Zum quantitativen Nachweis dieser Zersetzung wurden 5.23 g Disulfonsulfid und 50.0 g 5 pCt. reiner Natronlauge 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Aus der erkalteten, gelb gefärbten Lösung wurde mit Salzsäure das unangegriffene Disulfonsulfid abgeschieden, wobei ein lauchartiger Geruch und viel schweflige Säure bemerkbar waren. Das salzsaure Filtrat, welches beim Eindampfen auf dem Wasserbade noch reichlich schweflige Säure abgab, hinterliess einen festen Rückstand, indem merkliche Mengen von Natriumsulfat nachgewiesen werden konnten. Aus dem Gewichte des unverändert gebliebenen Disulfonsulfids, welches 3.92 g betrug, geht hervor, dass 26 pCt. der Substanz verseift waren.

Die folgenden Versuche zeigen, dass das Disulfonsulfid zwei saure Wasserstoffatome und zwei Sulfurylgruppen (SO_2) enthält, wonach diesem Körper die folgende Constitutionsformel:



zukommt.

Die Methylderivate des Trimethylendisulfonsulfids. Das Dimethyltrimethylendisulfonsulfid, $\text{C}_3\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{S}_3\text{O}_4$,

entsteht in quantitativer Ausbeute durch Erwärmen einer stark alkalischen Trimethylendisulfonsulfidlösung, der etwas Alkohol zugefügt ist, mit überschüssigem Jodmethyl. Die Reaction verläuft ungemein schnell und dies Verhalten steht mit der Leichtigkeit, mit welcher

6 Methylgruppen in das Trisulfon eingeführt werden können, in Uebereinstimmung. Verschiedene Versuche, die darauf hinzielten, durch Einwirkung der für ein Wasserstoffatom berechneten Menge Jodmethyl und Natronhydrat zu einem Monomethyltrimethyldisulfonsulfid zu gelangen, schlugen stets fehl, da die Reaction in jedem Falle zum Ersatz beider Wasserstoffatome führte, indem neben Dimethyltrimethyldisulfonsulfid unverändertes Disulfonsulfid zurückgebildet wurde. Aus Eisessig wiederholt umkrystallisirt stellt das Dimethylsubstitutionsproduct feine glasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 319° dar.

Die Analyse bestätigte den Eintritt von zwei Methylgruppen in das Disulfonsulfid:

- I. 0.2028 g dieser Substanz gaben 0.1932 g Kohlensäure = 25.98 pCt. Kohlenstoff und 0.0798 g Wasser = 4.37 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.1875 g gaben 0.5682 g Baryumsulfat = 41.61 pCt. Schwefel.
 III. 0.1860 g gaben 0.5652 g Baryumsulfat = 41.73 pCt. Schwefel.

| Ber. für $C_3H_4(CH_3)_2S_3O_4$ | | | Gefunden | | |
|---------------------------------|-----|--------|----------|-------|-------|
| | | | I. | II. | III. |
| C_5 | 60 | 26.09 | 25.98 | — | — |
| H_{10} | 10 | 4.35 | 4.37 | — | — |
| S_3 | 96 | 41.74 | — | 41.61 | 41.73 |
| O_4 | 64 | 27.82 | — | — | — |
| | 230 | 100.00 | | | |

In heissem Wasser ist das Dimethyltrimethyldisulfonsulfid schwer löslich, leichter in verdünnter Essigsäure bei Siedetemperatur. Auch von Alkohol oder Benzol wird es reichlich beim Erhitzen gelöst. Durch Eintritt zweier Methylgruppen in das alkalilösliche Disulfonsulfid, die sich an demselben Kohlenstoffatom befinden, ist das Dimethylsubstitutionsproduct eine neutrale Verbindung geworden und dementsprechend in Alkalien unlöslich. Lässt man auf seine heisse essigsäure Lösung Brom einwirken, so tritt keine Substitution der noch vorhandenen, nicht sauren Wasserstoffatome ein, das Dimethyldisulfonsulfid krystallisirt unverändert wieder aus. Diese Thatsache ist deshalb hervorzuheben, weil seine Muttersubstanz, das Disulfonsulfid, ein abweichendes Verhalten zeigt, wie später dargelegt werden wird.

Mit verdünnter Schwefelsäure angerieben und mittels 5 pCt. Kaliumpermanganatlösung der Oxydation unterworfen geht das Dimethyldisulfonsulfid unter Sauerstoffaufnahme über in

Das Dimethyltrimethylentrisulfon, $C_3H_4(CH_3)_2S_3O_6$.

Allein die Oxydation geht ähnlich wie vom Disulfonsulfid zum Trisulfon nicht in glatter Weise von Statten. Während in der Kälte nur eine geringe Einwirkung zu beobachten ist, tritt beim Erwärmen Kohlensäureentwicklung auf, die auf eine theilweise Zerstörung der

Substanz hindeutet. Nach Ueberführung des Braunsteins durch schweflige Säure in das Mangandithionat bleibt das Oxydationsproduct, dem geringe Mengen unveränderter Substanz beigemengt sind, zurück, die auf Grund der Unlöslichkeit des Dimethyldisulfonsulfids in kalter Natronlauge leicht von einander zu trennen sind. Durch Ausfällen mit Salzsäure aus der alkalischen Lösung und wiederholtes UmkrySTALLISIREN aus Eisessig erhält man das Dimethyltrimethylentrisulfon in derben Nadeln leicht rein.

- I. 0.1935 g Substanz ergaben 0.1615 g Kohlensäure = 22.76 pCt. Kohlenstoff und 0.0658 g Wasser = 3.78 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.1320 g Substanz gaben 0.3540 g Barymsulfat = 36.82 pCt. Schwefel.

| Ber. für $C_3H_4(CH_3)_2S_3O_6$ | | | Gefunden | |
|---------------------------------|-----|--------|----------|-------|
| | | | I. | II. |
| C ₅ | 60 | 22.9 | 22.76 | — |
| H ₁₀ | 10 | 3.82 | 3.78 | — |
| S ₃ | 96 | 36.64 | — | 36.82 |
| O ₆ | 96 | 36.64 | — | — |
| | 262 | 100.00 | | |

In heissem Wasser, Aether, Benzol und Chloroform ist es nur sehr schwer löslich, etwas leichter dagegen in siedendem Alkohol und Eisessig.

Durch den Eintritt von zwei Sauerstoffatomen in das Dimethyldisulfonsulfid ist sowohl eine Erhöhung des Schmelzpunktes, als auch eine Aenderung in dem Verhalten gegen Alkalien, Halogene und Halogenalkyle bewirkt. Das Dimethyltrimethylentrisulfon ist bei 340° noch nicht geschmolzen und erleidet über diese Temperatur hinaus erhitzt Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen. Da die neu entstandenen Sulfurylgruppe im Verein mit den schon vorhandenen auf die 4 Wasserstoffatome einen acidifizirenden Einfluss ausübt, so ist dieser Körper in Alkalien löslich und wird als Derivat des Trimethylendisulfons durch diese auch beim längeren Kochen nicht angegriffen. Bemerkenswerth und in Uebereinstimmung mit den früher gemachten Erfahrungen ist die Leichtigkeit, mit welcher 4 Methylgruppen an Stelle der sauren Wasserstoffatome eingeführt werden können. Ueberschüssiges Jodmethyl reagirt mit einer stark alkalischen Lösung des Dimethyltrisulfons, der etwas Alkohol zugesetzt ist, schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen. Das Product dieser Einwirkung ist, wie zu erwarten war, das Hexamethyltrimethylensulfon vom Schmelzpunkt 302°, das schon früher auf anderen Wegen gewonnen wurde. ¹⁾ ²⁾ Ebenfalls leicht gelingt der Ersatz der 4 Wasserstoffatome durch Brom unter Bildung des:

¹⁾ Baumann und Fromm, loc. cit.

²⁾ Baumann und Camps, loc. cit.

Dimethyltetrabromtrimethylentrisulfon, $C_3Br_4(CH_3)_2S_3O_6$.

Diese Substanz wird erhalten, indem man entweder das Dimethyltrimethylentrisulfon in viel heissem Wasser mit Hülfe von etwas Eisessig löst und Bromwasser im Ueberschuss hinzuffügt oder das mit Wasser feinzerriebene Sulfon bei Gegenwart des directen Sonnenlichtes und Anwendung von Wärme der Einwirkung von Bromwasser aussetzt. Aehnlich wie bei der Darstellung der Halogenderivate des Trimethylentrisulfons geht die Einwirkung nicht glatt vor sich, sondern ist von Nebenreactionen begleitet, von denen die Bildung von Schwefelsäure die hauptsächlichste ist und die namentlich von der Erwärmung abhängig zu sein scheint. Das amorph erhaltene, weisse Bromproduct ist in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig schwer löslich und bildet aus diesem umkrystallisirt feine Nadeln, die bei 231° unter Aufschäumen zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen, die reichlich Bromdämpfe abgibt.

0.2215 g dieser Substanz gaben 0.2873 g Bromsilber = 55.18 pCt. Brom und 0.2641 g Baryumsulfat = 16.4 pCt. Schwefel.

| Ber. für $C(CH_3)_2Br_4S_3O_6$ | | Gefunden |
|--------------------------------|-------|------------|
| Br | 55.36 | 55.18 pCt. |
| S | 16.51 | 16.40 „ |

Gegen Ammoniak und Alkalien ist das Tetrabromid wenig beständig, schon beim gelinden Erwärmen, schneller beim einmaligen Aufkochen mit Natronlauge findet unter Bildung von Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure ein gänzlicher Zerfall des Moleküls statt. Ueberhaupt zeigt es eine grosse Neigung, Brom abzuspalten, die sich schon beim Umkrystallisiren des Bromids aus Eisessig und beim Erwärmen mit Alkohol, der zu Aldehyd oxydirt wird, geltend macht.

Die Aethylderivate des Trimethylendisulfonsulfids.

Bei den Alkylirungsversuchen, die in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben sind, wurde gezeigt, dass bei der Einwirkung von Aethyljodid auf das Trimethylentrisulfon in stark alkalischer Lösung ein auffallend langsamer Reactionsverlauf im Gegensatz zu der des Methyljodids, zum Ausdruck kommt. In ganz analoger Weise lässt sich diese Beobachtung auch bei dem Trimethylendisulfonsulfid machen.

Das Monoäthyltrimethylendisulfonsulfid, $(C_3H_5(C_2H_5)S_3O_4)$.

Wird eine stark alkalische Disulfonsulfidlösung, der etwas Alkohol zugesetzt ist, mit einem grossen Ueberschuss von Jodäthyl in Druckflaschen auf 100° erhitzt, so ist die Reaction erst nach Verlauf von 3 Stunden mit dem Eintritt von nur einer Aethylgruppe beendet.

Das gelbgefärbte, krystallinische Reactionsproduct wird von den alkalischen sulfidartig riechenden Mutterlaugen durch Absaugen und Nachwaschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser befreit und wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt.

Dass die Reaction keineswegs so glatt wie bei der Gewinnung des Dimethyltrimethyldisulfonsulfids verläuft, dafür sprechen der sulfidartige Geruch der Mutterlaugen, der namentlich beim Ansäuern derselben mit Salzsäure unangenehm bemerkbar wird und der Nachweis grösserer Mengen Schwefelsäure. Es scheint namentlich die Gegenwart des Jodäthyls im Verein mit der überschüssigen Natronlauge die Verseifbarkeit der gebildeten Substanzen wesentlich zu begünstigen, eine Vermuthung, auf die schon Baumann¹⁾ bei Substitutionsversuchen verschiedener Sulfone mit Jodalkyl hingewiesen hat.

Das aus Eisessig in schönen glänzenden Nadeln erhaltene Monoäthyltrimethyldisulfonsulfid schmilzt bei 280° , ist in heissem Wasser schwer, leichter in Benzol und Aether bei Siedehitze löslich. Von siedendem Alkohol und Eisessig wird es ziemlich gut aufgenommen und es eignet sich vornehmlich das letztgenannte Lösungsmittel zu seiner Reindarstellung.

Gegen concentrirte Schwefelsäure ist es wie alle Disulfonsulfidabkömmlinge nicht beständig, ebenso wird es durch kochende Salpetersäure zum grossen Theil unter Bildung von Schwefelsäure oxydirt. Da in ihm noch ein saures Wasserstoffatom enthalten ist, löst es sich in kochender Natronlauge auf, krystallisirt aber in zolllangen Nadeln vom Schmelzpunkt 280° beim Erkalten der Flüssigkeit langsam wieder aus. Der saure Charakter des Trimethyldisulfonsulfids ist durch den Eintritt einer Aethylgruppe sehr abgeschwächt.

0.1993 g dieser Substanz gaben 0.1910 g Kohlensäure = 26.13 pCt. Kohlenstoff und 0.0767 g Wasser = 4.28 pCt. Wasserstoff.

0.1765 g dieser Substanz gaben 0.5376 g Baryumsulfat = 41.83 pCt. Schwefel.

| Ber. für $C_3H_5(C_2H_5)_2S_3O_4$ | | | Gefunden |
|-----------------------------------|----|-------|------------|
| C ₅ | 60 | 26.09 | 26.13 pCt. |
| H ₁₀ | 10 | 4.35 | 4.28 „ |
| S ₃ | 96 | 41.74 | 41.83 „ |
| O ₄ | 64 | 27.82 | — „ |
| 230 | | | 100.00. |

Die Substitution des sauren Wasserstoffatoms dieses Körpers durch Brom führt zum

Monoäthylbromtrimethyldisulfonsulfid, $C_3H_4Br(C_2H_5)_2S_3O_4$.

Zu seiner Darstellung lässt man überschüssiges Bromwasser auf fein geschlemmtes Aethyldisulfonsulfid im Sonnenlicht und unter Er-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1873.

wärmung einwirken oder man versetzt eine heisse wässerige Lösung des äthylirten Disulfonsulfids mit Bromwasser bis zur dauernden Gelbfärbung.

Aus Eisessig umkrystallisirt, bildet das Bromid feine zu Rosetten vereinigte Nadeln, die bei 204° zu einer röthlichen Flüssigkeit schmelzen, die Brom abscheidet. Auffallender Weise gelingt es nicht, diesen Körper durch Bromirung einer heissen essigsäuren Lösung des Aethyl-disulfonsulfids zu erhalten, beim Erkalten der Lösung krystallisirt die unveränderte Substanz vom Schmelzpunkt 280° wieder aus. Bei allen diesen Versuchen findet ähnlich, wie es bei der Darstellung der schon beschriebenen Halogenproducte erwähnt wurde, unter Bildung von Schwefelsäure, Bromwasserstoffsäure und Kohlensäure eine theilweise Zerstörung der Substanzen statt.

Durch Ammoniak und Alkalien wird das Bromid gleichfalls unter Bildung jener Zersetzungsproducte gespalten.

0.2134 g dieser Substanz gaben 0.1293 g Bromsilber = 25.78 pCt. Brom und 0.4841 g Baryumsulfat = 31.15 pCt. Schwefel.

| Ber. für $C_3H_4Br(C_2H_5)_3S_3O_4$ | Gefunden |
|-------------------------------------|------------|
| Br 25.89 | 25.78 pCt. |
| S 31.07 | 31.15 » |

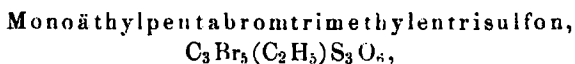
Das Monoäthyltrimethylentrisulfon, $C_3H_5(C_2H_5)_3S_3O_6$, wird durch langsame Einwirkung von 5 pCt. Kaliumpermanganatlösung auf das Monoäthyltrimethylendisulfonsulfid, das mit verdünnter Schwefelsäure fein angerieben ist, erhalten. Die Reaction wird zweckmässig durch gelindes Erwärmen der Flüssigkeit unterstützt. Die Oxydation erfolgt weit leichter als die des Dimethyldisulfonsulfids und ist in geringerem Maasse von störenden Nebenreactionen begleitet. Nachdem der Braunstein durch schweflige Säure entfernt ist, bleibt das Oxydationsproduct neben geringen Mengen unoxydirter Substanz, die vermöge der Löslichkeit des ersteren in kalter Natronlauge leicht von einander zu trennen sind. Hieraus durch Salzsäure abgeschieden und wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt, bildet das Monoäthyltrimethylentrisulfon feine verfilzte seidenartig glänzende Nadeln, die in Alkohol bei Siedehitze und in heissem Wasser nur schwer löslich sind.

0.1846 g dieser Substanz lieferte 0.1568 g Kohlensäure = 23.12 pCt. Kohlenstoff und 0.0655 g Wasser = 3.94 pCt. Wasserstoff.

| Ber. für $C_3H_5(C_2H_5)_3S_3O_6$ | Gefunden |
|-----------------------------------|------------|
| C 22.9 | 23.12 pCt. |
| H 3.82 | 3.94 » |
| S 36.64 | — » |
| O 36.64 | — » |

Durch den Eintritt zweier Sauerstoffatome in das Monoäthyldisulfonsulfid hat ähnlich wie bei der Oxydation des Dimethylidisulfonsulfids zu dessen Trisulfon eine Erhöhung des Schmelzpunktes stattgefunden, der erst jenseits 340° liegt. Eine weitere Folge der Sauerstoffnahme und der Entstehung einer neuen Sulfurylgruppe ist die, dass 4 weitere Wasserstoffatome saure Eigenschaften erhalten haben. Das Monoäthyltrimethylentrisulfon ist in Alkalien leicht löslich, gegen concentrirte Schwefelsäure beständig und enthält 5 durch Halogene und Alkyle substituierbare Wasserstoffatome.

Lässt man auf dieses Trisulfon oder auf seine wässrige heisse Lösung, der etwas Essigsäure zugesetzt ist, Bromwasser einwirken, so entsteht das



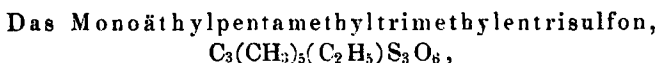
als weisse amorphe Masse, die in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer, leichter in Eisessig unter geringer Zersetzung löslich ist.

Aus dieser Lösung krystallisirt es in feinen Nadeln, die bei 221° schmelzen, indem sie unter Aufschäumen Zersetzung erleiden.

0.1140 g Substanz gaben 0.1630 g Bromsilber = 60.84 pCt. Brom und 0.1237 g Bariumsulfat = 14.88 Schwefel.

| Ber. für $C_3Br_5(C_2H_5)S_3O_6$ | | Gefunden |
|----------------------------------|-------|------------|
| Br | 60.88 | 60.84 pCt. |
| S | 14.65 | 14.88 " |

Gegen Ammoniak und Alkalien ist es wie alle beschriebenen Bromsubstitutionsproducte nicht beständig, schon beim geringen Erwärmen tritt unter Bildung von Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure ein gänzlicher Zerfall des Moleküls ein.



entsteht in guter Ausbeute dadurch, dass man eine stark alkalische Lösung des Monoäthyltrimethylentrisulfons, der etwas Alkohol zugesetzt ist, mit überschüssigem Jodmethyl in Druckflaschen kurze Zeit auf 100° erhitzt. Das krystallinische Reactionsproduct, dem die unvollständig methyilirten Substanzen durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge leicht entzogen werden können, wird aus Alkohol, dem etwas Benzol zugefügt ist, umkrystallisirt und bildet derbe Nadeln, die bei 241° schmelzen und in Eisessig, Aether und Chloroform, nicht aber in Wasser löslich sind.

I. 0.1873 g dieser Substanz gaben 0.2488 g Kohlensäure = 36.23 pCt. Kohlenstoff und 0.0104 g Wasser = 6.16 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1432 g dieser Substanz gaben 0.5019 Bariumsulfat = 28.96 pCt. Schwefel.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|----------|-----------|-------------------------------|----------|---------|
| | für | $C_3(CH_3)_5(C_2H_5)_2S_3O_6$ | I. | II. |
| C_{10} | 120 | 36.14 | 36.23 | — pCt. |
| H_{20} | 20 | 6.02 | 6.16 | — „ |
| S_3 | 96 | 28.91 | — | 28.96 „ |
| O_6 | 96 | 28.91 | — | — „ |
| | 332 | 99.98 | | |

Wie alle übrigen alkylirten Trisulfonderivate ist es beim Kochen mit Alkalien, in denen es unlöslich ist, sehr beständig, von heisser concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Zersetzung gelöst und krystallisirt beim Erkalten wieder aus.

Die Halogenderivate des Trimethyendisulfonsulfids.

Da die sauren Wasserstoffatome des Trimethyltrisulfons sich gegen Halogene sehr reactionsfähig erwiesen hatten, liess sich ein entsprechendes Verhalten auch vom Trimethyendisulfonsulfid erwarten. Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch nicht allzu bestätigt, sondern es konnte weiter festgestellt werden, dass auch die 4 Wasserstoffatome des Disulfonsulfids, welche vermöge ihrer Stellung im Molekül einen sauren Character nicht zeigen, durch Brom substituierbar sind. Hierdurch unterscheidet sich das Disulfonsulfid nicht unwesentlich von seinen alkylirten Abkömmlingen, bei denen ein derartiges Verhalten nicht beobachtet werden konnte.

Das Dibromtrimethyendisulfonsulfid, $C_2H_4Br_2S_2O_4$, entsteht durch Eintragen von überschüssigen Brom in eine heisse gesättigte Lösung des Disulfonsulfids in 90 pCt. Essigsäure. Da das Bromsubstitutionsproduct von dem heissen Lösungsmittel aufgenommen wird, so tritt eine sofortige Abscheidung desselben nicht ein. Erst nach Verlauf von etwa 12 Stunden krystallisirt es in kurzen dicken glasglänzenden Prismen in grosser Reinheit fast vollständig aus. Sucht man die Auflösung des Disulfonsulfids in der 90 pCt. Essigsäure, die nur schwer erfolgt, durch Wasserzusatz zu unterstützen, so erhält man bei nachfolgender Bromirung ein Gemenge dieses Körpers und des weiter unten zu beschreibenden Hexabromids, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Essigsäure leicht trennen lassen. Das Dibromtrimethyendisulfonsulfid ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Benzol, Aether, etwas leichter in heissem Eisessig.

Von Alkohol wird es beim Erwärmen nur in geringer Menge aufgenommen, zugleich findet unter Bromabspaltung Aldehydbildung statt. Im Schmelzröhrchen ist es bei 330° noch nicht geschmolzen, bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Aufschäumen zu einer dunklen Masse, die reichlich Bromdämpfe abgibt.

0.1578 g dieser Substanz gaben 0.1654 g Bromsilber = 44.54 pCt. Brom und 0.3072 g Baryumsulfat = 26.73 pCt. Schwefel.

| Ber. für $C_3H_4Br_2S_3O_4$ | | Gefunden |
|-----------------------------|-------|------------|
| Br | 44.45 | 44.54 pCt. |
| S | 26.66 | 26.73 » |

Durch Zusatz von Brom zu der mit verdünnter Essigsäure erwärmten, fein zerriebenen Substanz kann man diese in das Hexabromid verwandeln.

Das Hexabromtrimethylenedisulfonsulfid, $(C_3Br_6S_3O_4)$, lässt sich leicht gewinnen, wenn man auf eine bei 30—40° gesättigte wässrige Disulfonsulfidlösung überschüssiges Bromwasser einwirken lässt. Da das Disulfonsulfid in verdünnter Essigsäure beim Erhitzen weit leichter löslich ist als in heissem Wasser, so kann man zweckmässig eine solche Lösung zur Bromirung verwenden, ohne dass man dabei Gefahr läuft, ein Gemenge der beiden Bromsubstitutionsproducte zu erhalten. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Reactionsproduct wird erst aus verdünnter Essigsäure, in welcher es gut löslich ist und dann aus Eisessig umkrystallisirt, wobei geringe Bromabspaltung auftritt. Es bildet perlmutterglänzende, gelbliche Blättchen, die bei 132° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen, welche, höher erhitzt, unter Bromabgabe Zersetzung erleidet.

- I. 0.2570 g dieser Substanz gaben 0.4290 g Bromsilber = 71.01 pCt. Brom und 0.2681 g Baryumsulfat = 14.32 pCt. Schwefel.
- II. 0.2255 g dieser Substanz gaben 0.3765 g Bromsilber = 71.04 pCt. Brom und 0.2355 g Baryumsulfat = 14.34 pCt. Schwefel.

| Ber. für $C_3Br_6S_3O_4$ | | Gefunden | |
|--------------------------|-------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| Br | 71.07 | 71.01 | 71.04 pCt. |
| S | 14.20 | 14.32 | 14.34 » |

Das Hexabromid ist in sehr verdünnter Essigsäure schwer löslich, leichter in heissem Eisessig, von Benzol wird es ebenfalls leicht aufgenommen. Beim Erwärmen mit Alkohol führt es diesen in Aldehyd über, indem es selbst eine tiefergehende Zersetzung erleidet. Erhitzt man es längere Zeit mit Eisessig, so wird Brom abgespalten und aus der erkaltenden Flüssigkeit krystallisirt das Dibromtrimethylenedisulfonsulfid in glänzenden Prismen neben unveränderter Substanz vom Schmelzpunkt 132° aus. Gegen Alkalien verhält es sich wie das Dibromid: es wird schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen, vollständig verseift.

Freiburg i/B. Prof. E. Baumann's Laboratorium.