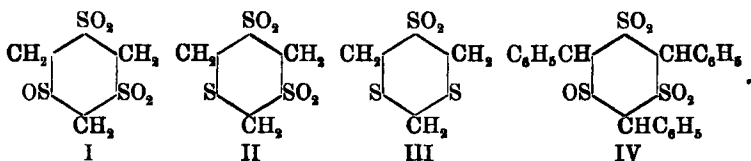


Über Trimethylentrisulfid und seine Oxyde (Nachtrag);

von

O. Hinsberg.

In einer vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift veröffentlichten Abhandlung¹⁾ habe ich unter anderem ein Pentoxyd des Trimethylentrisulfids (Formel I) beschrieben.



Eine Nachprüfung der damals angestellten Versuche hat ergeben, daß sie mit einer Fehlerquelle behaftet sind. Das erwähnte Pentoxyd wurde durch Kochen eines Handelsproduktes von Trimethylentrisulfid mit starker, wäßriger Hydroperoxydlösung erhalten. Dieses Trisulfid enthält als Nebenprodukt eine anscheinend amorphe Verbindung, welche als eigentliche Quelle des angeblichen Pentoxyds zu betrachten ist, denn es entsteht nicht, wenn man von reinem umkrystallisierten Trimethylentrisulfid (α - oder β -Form) ausgeht.

Es muß hiernach als zweifelhaft bezeichnet werden, ob wirklich eine Verbindung von der Form I vorliegt und die a. a. O. beschriebene Substanz ist vorderhand mit einem Fragezeichen zu versehen.

Es hat sich nun weiter gezeigt, daß eine Verbindung, welcher unzweifelhaft die Formel I zukommt, entsteht, wenn man Trimethylentrisulfoxyd bei Gegenwart von Eisessig mit H_2O_2 weiter oxydiert.

Trimethylendisulfonsulfoxyd (I).

5 g Trimethylentrisulfoxyd oder die entsprechende Menge Trimethylentrisulfid werden mit 10 bzw. 20 ccm Hydroperoxyd (30 Prozent.) und 30—50 ccm Eisessig einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt; man fügt dann aufs neue einige Kubikzentimeter Hydroperoxyd hinzu und setzt das Erwärmen noch kurze Zeit fort. Der im Kölbchen befindliche Niederschlag wird heiß filtriert, mit heißem Eisessig und dann einigemal mit Wasser ausgewaschen und schließlich mit heißem

¹⁾ Dies. Journ. [2] 88, 54 (1913).

Wasser ausgekocht. Der aus Pentoxyd bestehende Rückstand ist ein krystallinisches Pulver, in Wasser und den üblichen organ. Lösungsmitteln kaum löslich und sich erst bei hoher Temperatur (über 280°) zersetzend. Ausbeute 4,5 g aus 5 g Trisulfoxyd. Von Mineralsäuren wird die Verbindung nicht aufgenommen, wohl aber — unter Salzbildung — von Alkalilauge. Beim kurzen Aufkochen bleibt die natronalkalische Lösung unverändert, kocht man sie aber längere Zeit (etwa 10 Minuten lang), so tritt völlige Zersetzung ein, denn durch Salzsäure wird dann kein Pentoxyd mehr gefällt, sondern nur wenig amorphe, gelbliche Flocken; zugleich tritt der Geruch nach Mercaptan auf.

Durch dies Verhalten wird bewiesen, daß das Pentoxyd im wesentlichen einheitlich und nicht etwa ein Gemisch von Trimethylentrisulfon und einem Tetroxyd ist; ein solches Gemisch dürfte beim Kochen mit Natronlauge nicht vollständig zersetzt werden, da das Trisulfon durch kochende Natronlauge nicht angegriffen wird. Hierbei mag bemerkt werden, daß ein Abkömmling des Trimethylentrisulfids, der γ -Trithiobenzaldehyd, bei der energischen Behandlung mit Hydroperoxyd bei Gegenwart von Eisessig ebenfalls nur bis zum Pentoxyd oxydiert wird.¹⁾

Verhalten gegen Jodwasserstoff. Übergießt man das fein gepulverte Pentoxyd mit konz. JH (1,96) im Überschuß, so tritt im Verlauf einiger Tage Reduktion des Pentoxyds ein. Dabei sollte, nach der Regel, daß Sulfongruppen nur äußerst schwer reduzierbar sind, Sulfoxydgruppen aber leicht, ausschließlich Trimethylendisulfonsulfid (II) entstehen. Der Versuch hat aber ergeben, daß neben dieser Verbindung nicht unbeträchtliche Mengen des Monosulfons (III) entstehen.

Dieser Befund läßt sich am einfachsten durch die Annahme erklären, das zur Verwendung gekommene Pentoxyd sei nicht ganz einheitlich gewesen, sondern habe etwas Tetroxyd (Disulfoxydsulfon) enthalten. Letzteres hätte dann beim Behandeln mit JH unter Reduktion der beiden SO-Gruppen das Monosulfon ergeben.²⁾

Es wäre aber auch möglich, daß die Verhältnisse hier wie beim Trithiobenzaldehydpentoxyl (IV) liegen, für welches ich kürzlich die Reduzierbarkeit der SO_2 -Gruppen nachgewiesen habe.³⁾ Eine sichere Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten konnte bisher nicht getroffen werden.

¹⁾ Hinsberg, dies. Journ. [2] 88, 807 (1913).

²⁾ Ein Gehalt von 10–20% Tetroxyd im Pentoxyd läßt sich analytisch kaum nachweisen. Die bei der Reduktion erhaltenen Ausbeuten an Monosulfon entsprechen etwa diesem Verhältnis.

³⁾ A. a. O.

0,1372 g gaben 0,0835 g CO_2 und 0,0336 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}_3\text{O}_5$:

C	16,51
H	2,72

Gefunden:

16,59 %
2,72 „

Trimethylendisulfidsulfon (III).

2 g Trimethylentrisulfidpentoxyd werden, fein zerrieben, mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (1,96) übergossen und etwa eine Woche lang unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen. Man verdünnt dann mit viel Wasser, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn sorgfältig mit Wasser aus. Er ist, im Gegensatz zum Ausgangsmaterial, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, wodurch zugleich bewiesen wird, daß es kein Trisulfon enthielt, denn letzteres wird durch konz. HJ nicht verändert und müßte sich also im Reaktionsprodukt als unlöslicher Bestandteil vorfinden.

Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge geht der Niederschlag ganz in Lösung und scheidet dann bei der Abkühlung das Monosulfon ab, während das Disulfon als Natronsalz in Lösung bleibt; es kann durch Salzsäure ausgefällt werden und zeigt alle Eigenschaften der zuerst von Camps¹⁾ beschriebenen Verbindung.

Das durch Filtration abgetrennte Monosulfon läßt sich durch Krystallisation aus heißem Wasser reinigen. Es schmilzt bei 218° und ist ziemlich leicht löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser; von Alkohol und Benzol wird es auch in der Wärme schwer aufgenommen. Es ist, wie schon erwähnt, nicht zur Salzbildung befähigt und bestätigt somit die Regel, nach welcher ausgesprochen saure Eigenschaften erst bei den Disulfonen auftreten.

0,1717 g (im Vakuum getrock.) gaben 0,1344 g CO_2 und 0,054 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}_3\text{O}_3$:

C	21,18
H	3,53

Gefunden:

21,34 %
3,49 „

Isomeres Trimethylentrisulfoxyd, $(\text{CH}_2\text{S})_3\text{O}_3$.

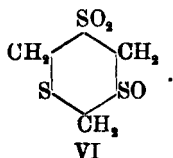
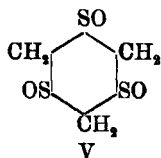
Nimmt man die Oxydation von Trimethylentrisulfid mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur vor, so erhält man, wie früher gezeigt wurde²⁾, als Hauptprodukt das Trimethylentrisulfoxyd; als Nebenprodukt entsteht dabei eine in Wasser und den organischen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Verbindung, welche bisher nicht analysiert worden ist. Dies ist jetzt nachgeholt worden und dabei hat sich ergeben, daß nicht, wie ich bisher annahm, ein Pentoxyd³⁾,

¹⁾ Ber. 25, 248.

²⁾ Dies. Journ. [2] 85, 339.

³⁾ Dies. Journ. [2] 88, 55.

sondern ein neues Trioxyd des Trimethylentrisulfids vorliegt. Da die Verbindung durch konz. JH außerordentlich leicht zum β -Trisulfid reduziert wird, darf man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß ein mit dem bisher beschriebenen Trisulfoxyd (V) strukturidentischer (durch S-Isomerie mit ihm verknüpfter) Körper vorliegt und nicht etwa ein Sulfonsulfoxyd von der Formel VI¹⁾.



Das Isotrisulfoxyd bleibt, wie bereits angegeben, beim Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes von Trimethylentrisulfid und Hydroperoxyd aus Wasser als sehr schwerlösliches krystallinisches Pulver zurück.²⁾ Es wird zur vollständigen Reinigung wiederholt mit heißem Wasser, sodann mit Benzol und Eisessig und schließlich wieder mit Wasser ausgekocht. Ausbeute bei zwei Versuchen 6% und 3% vom angewandten Sulfid. Die Verbindung besteht aus sehr feinen, farblosen Nadelchen, welche sich bei ca. 260° bräunen und bei 280° ganz zersetzt sind. Sie verhält sich im allgemeinen wie das gewöhnliche Trisulfoxyd, so gibt sie beim Kochen mit Natronlauge eine gelbrote Lösung und beim längeren Erwärmen mit Salzsäure ein farbloses Öl. Beim Stehenlassen mit konz. JH wird sie, wie schon erwähnt, in β -Trimethylentrisulfid übergeführt. Es ist aber nicht gelungen, das Isotrisulfoxyd in das gewöhnliche Trisulfoxyd umzuwandeln; weder die Behandlung mit Säuren, noch mit Alkalien (auch Natriumäthylat) führte zum Ziele.

Die Analyse ergab für die hier angenommene Formel recht gut stimmende Zahlen; da die Analysenzahlen für ein Tetroxyd (Disulfoxydsulfon) aber nicht allzustark von den für das Trioxyd verlangten abweichen, konnten noch Zweifel an der Zusammensetzung der Substanz gehegt werden. Für die Trioxydformel spricht aber die leichte und vollständige Überführbarkeit der Verbindung in Trisulfid vermittelst Jodwasserstoffsäure; ferner spricht für sie der Umstand, daß gewöhnliches Trimethylentrisulfoxyd beim Stehenlassen mit Eisessig und Hydroperoxyd keine Spur der neuen Verbindung liefert, wie es doch der Fall sein müßte, wenn sie wirklich ein Tetroxyd wäre.

¹⁾ Allerdings ist dieser Schluß nicht zwingend, denn wie beim Triäthylaldehydpentoxyd gezeigt wurde, ist die Reduzierbarkeit der Sulfongruppe (bei Sulfoxydsulfonen) wenn auch schwierig und ausnahmsweise möglich.

²⁾ Dies. Journ. [2] 85, 337; vgl. auch 88, 54.

0,17 g (im Vakuum getrock.) gaben 0,118 g CO₂ und 0,0585 g H₂O.

Ber. für C ₃ H ₈ S ₃ O ₃ :		Ber. für C ₃ H ₈ S ₃ O ₄ :		Gefunden:
C	19,35	C	17,82	18,93 %
H	3,23	H	2,97	3,82 „

Verhalten des β -Trimethylentrisulfids beim Umkrystallisieren.

Erwärmt man einige Gramm α -Trithioformaldehyd mit konz. Jodwasserstoffsäure (1,96) im geschlossenen Rohr etwa 1 Stunde lang im siedenden Wasserbad, so tritt dieselbe Umwandlung ein, welche bei Zimmertemperatur beobachtet wurde¹⁾; es entsteht β -Trithioformaldehyd. Als Nebenprodukt wird eine in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Verbindung erhalten, die noch nicht näher untersucht worden ist.

Das auf diese Weise hergestellte β -Trisulfid läßt sich, ohne Veränderung zu erleiden, aus Benzol oder Chloroform umkrystallisieren; zeigt sich also in diesem Punkte von dem bei Zimmertemperatur bereiteten verschieden, denn dieses geht, wie ich früher gezeigt habe, beim Umkrystallisieren in die α -Verbindung über. Fügt man dem obigen Präparat aber vor dem Umkrystallisieren ein Körnchen der α -Verbindung bei, so erhält man nachher ein Gemisch von α - und β -Trisulfid, welches beim nochmaligen Umkrystallisieren ganz in die α -Verbindung übergeht.

Zur Einleitung der Umwandlung von β - in α -Verbindung ist demnach das Vorhandensein einer sehr kleinen Menge der letzteren notwendig; das bei Zimmertemperatur hergestellte Präparat von β -Trithioformaldehyd enthält diese offenbar von vornherein.

Es handelt sich, wie ich schon früher hervorgehoben habe²⁾, bei dem beregten Übergang nicht um eine Änderung der Krystallstruktur, also einen lediglich physikalischen Vorgang, sondern um eine chemische Umänderung, wie u. a. daraus hervorgeht, daß sich α - und β -Trithioformaldehyd beim Schmelzpunkt des letzteren — 247° — chemisch verschieden verhalten.

Zum Schluß sei noch eine Zusammenstellung der bisher bekannten Oxyde des Trimethylentrisulfids gegeben.

Trimethylendisulfoxydsulfid (Zers.-P. ungef. 210°).

Trimethylendisulfidsulfon (Schmp. 218°).

Trimethylentrisulfoxyd (zersetzt sich bei 235°—270°).

Isotrimethylentrisulfoxyd (zersetzt sich bei 260°—280°).

Trimethylendisulfonsulfid (Schmp. über 340°).

Trimethylendisulfonsulfoxyd (Schmp. über 280°).

Trimethylentrisulfon (Schmp. über 340°).

¹⁾ Dies. Journ. [2] 88, 51.

²⁾ A. a. O.