

freien Natriumacetats und dem vierfachen Gewichte Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln, welche bei 199° (corr.) schmelzen.

0.0892 g Sbst.: 0.2636 g CO_2 , 0.04635 g H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}_4$. Ber. C 80.97, H 5.21.

Gef. » 80.59, » 5.77.

Nur sehr wenig löslich in organischen Solventien.

Das Anhydrid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}<\text{C}_{10}\text{H}_6>\text{O}$, entsteht sehr leicht durch zehnstündiges Erhitzen des Phenyldinaphtolmethans im zugeschmolzenen Rohre mit etwas mehr als seinem Gewichte Eisessig auf 200° . Nach dem Erkalten hat sich der Körper als sandiges, krystallinisches Pulver abgeschieden. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man kleine, ganz farblose, wohlausgebildete Prismen vom corrigirten Schmelzpunkt 191° . Claisen hat den Schmelzpunkt bei $189-190^{\circ}$, Trzcinski bei $190-191^{\circ}$ beobachtet. Die Identität wurde ferner durch eine Analyse bestätigt.

0.2448 g Sbst.: 0.8120 g CO_2 , 0.1140 g H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 90.50, H 5.03.

Gef. » 90.50, » 5.17.

Wir hoffen, bald über die Oxydation dieser Substanzen berichten zu können.

East London Technical College.

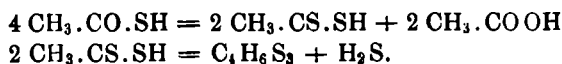
84. Emil Fromm und Georg Mangler: Ueber das sogenannte Aethenyltrisulfid (Tetraäthenylhexasulfid) und einige seiner Derivate.

(Eingegangen am 19. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels)

Bongartz¹⁾ hat beobachtet, dass die Thioessigsäure durch Chlorzink eine eigenthümliche Condensation erleidet. Hierbei entsteht das sogenannte Aethenyltrisulfid, über welches wir einige Beobachtungen gemacht haben. Bei der Bildung dieser Substanz entwickeln sich, wie gleichfalls schon Bongartz beobachtet hat, Ströme von Schwefelwasserstoff und bilden sich erhebliche Quantitäten von Essigsäure. Diese Daten haben den genannten Forscher veranlasst, anzunehmen, dass die Bildung von Aethenyltrisulfid in der folgenden Weise verlaufe. In erster Phase sollte sich die Thioessigsäure in Dithioessigsäure und Essigsäure verwandeln, und in zweiter Phase sollten dann je zwei Moleküle Dithioessigsäure Schwefelwasser-

¹⁾ Diese Berichte 19, 2182 [1886].

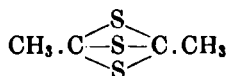
stoff abspalten und zu der neuen Verbindung, dem Aethenyltrisulfid $C_4H_6S_3$ vereinigen:



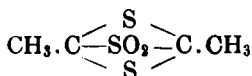
Bei den Untersuchungen, die Bongartz unternommen hat, um die Constitution seiner Verbindung zu ermitteln, hat sich eine nicht gewöhnliche Beständigkeit derselben gegen Aetzkali und Kaliumsulfhydrat selbst bei Temperaturen über 250^0 ergeben.

Bongartz hat ferner¹⁾ sein Sulfid zu einem Sulfon $C_4H_6O_2S_3$ oxydiren können, zu einem Sulfon, in welchem also nur eines der drei Schwefelatome Sauerstoff aufgenommen hat. Weiter hat sich die Oxydation dieser Verbindung nicht führen lassen; ein vollständig oxydirtes Sulfon hat Bongartz nicht erhalten. Diese Daten, insbesondere die Beständigkeit gegen Alkali einerseits und die theilweise Oxydirbarkeit andererseits, führten Bongartz zu den folgenden Constitutionsformeln:

für das Aethenyltrisulfid:



für das Sulfon:



Der Umstand, dass diese Constitutionsformeln eines weiteren Studiums bedürfen, dass insbesondere jegliche Molekular-Gewichtsbestimmung sowohl des Sulfids als auch des Sulfons fehlte, hat uns veranlasst, die Untersuchung dieser Substanzen wieder aufzunehmen.

Wir konnten dies umso leichter unternehmen, als Thioessigsäure in neuerer Zeit fabrikmässig hergestellt und in den Handel gebracht wird, und zwar auf Veranlassung von Schiff und Tarugi²⁾, welche diese Substanz an Stelle des Schwefelwasserstoffs als Reagens für die qualitative Analyse einführen wollen.

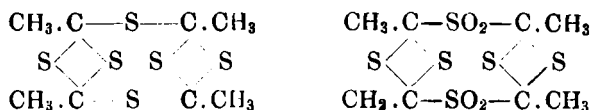
Alle Angaben von Bongartz, sowohl was die Darstellungsmethode des Aethenyltrisulfids anlangt, als auch was dessen Verhalten gegen Reagentien betrifft, als auch das, was Bongartz über die Ueberführung des Sulfids in das Sulfon angegeben hat, können wir durchaus bestätigen. Die Molekulargewichtsbestimmungen sowohl des Sulfids als auch des Sulfons haben indessen ergeben, dass die Formeln beider Verbindungen zu verdoppeln und demnach $C_8H_{12}S_6$ bzw. $C_8H_{12}O_4S_6$ zu schreiben sind.

Berücksichtigt man die von Bongartz beobachtete Bildung von Schwefelwasserstoff und Essigsäure bei der Darstellung des Aethenyltrisulfids, berücksichtigt man ferner dessen eigenthümliches Ver-

¹⁾ Inaug.-Dissert. Aachen 1887.

²⁾ Diese Berichte 27, 8487 [1894]; und 28, 1204 [1895].

halten gegen Alkalien und bei der Oxydation zum Sulfon, so mag man wohl zu folgenden Formeln für das Sulfid und das Sulfon kommen:



Die Formeln würden nicht nur den oben erwähnten Gesichtspunkten entsprechen, sondern sie würden auch eine sehr glaubhafte Erklärung dafür bieten, dass das sogenannte Aethenyltrisulfid (Tetraäthénylhexasulfid) auf seine sechs Schwefelatome nur vier Sauerstoffatome aufnimmt. Nach diesen Formeln würde nur derjenige Sulfid-schwefel oxydirt, welcher sich allein zwischen zwei Kohlenstoffatomen befindet, während diejenigen Schwefelatome, welche sich zu zweit zwischen zwei Kohlenstoffatomen befinden, nicht oxydirt würden.

Man dürfte dann wohl annehmen, dass diese letztgenannten Schwefelatome durch gegenseitige stereometrische Behinderung die Fähigkeit verloren haben, Sauerstoff aufzunehmen.

Wir haben uns ebenso wie Bongartz vergeblich bemüht, unser Sulfon höher zu oxydiren; selbst beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure nimmt das Sulfon keinen Sauerstoff mehr auf. Während aber das Sulfid gegen Alkalien, wie oben gezeigt wurde, ausserordentlich beständig ist, wird das Sulfon schon durch Kochen mit verdünnten Alkalien vollständig zerstört. Die weiteren Versuche zur Aufklärung der Constitution des Sulfids und des Sulfons haben wohl allerlei interessante Thatsachen zu Tage gefördert, uns aber keine Beobachtung geliefert, welche geeignet wäre, die oben aufgestellten Constitutionsformeln zu beweisen oder zu verwerfen. Da indessen durch die oben erwähnten Molekulargewichtsbestimmungen die von Bongartz aufgestellten Formeln als nicht mehr zutreffend erkannt sind, so möge das Sulfid in Zukunft statt Aethenyltrisulfid Tetraäthénylhexasulfid und das Sulfon Tetraäthényldisulfontetra-sulfid genannt werden.

Das Tetraäthénylhexasulfid ist im Ganzen eine wenig reactionsfähige Substanz; es ist nicht nur beständig gegen Kalilauge, sondern wird auch weder von Halogenalkyl noch von Essigsäureanhydrid, noch endlich von Reductionsmitteln angegriffen.

Das Ausbleiben der letztgenannten Reaction ist für die Constitution des Sulfids von besonderem Interesse, da es beweist, dass das Tetraäthénylhexasulfid eine Disulfidbildung nicht enthalten kann.

Chlor und Brom greifen das Sulfid heftig an unter Abspaltung von Halogenwasserstoff und Schwefelhalogenverbindungen; Jod reagirt mit dem Sulfid nur in Gegenwart von Oxydationsmitteln.

Von allen den bei diesen Reactionen erzeugten Producten zeigt nur das durch die Einwirkung von Brom gewonnene Eigenschaften, welche zu weiterer Untersuchung einladen.

Lässt man nämlich Brom im Ueberschuss auf das in Chloroform aufgelöste Tetraäthylhexasulfid einwirken, so entwickelt sich nach kurzer Zeit Bromwasserstoff in Strömen und Bromschwefelverbindungen machen sich durch ihren Geruch bemerkbar.

Nach Beendigung der Reaction enthält die Chloroformlösung ein nicht ganz leicht trennbares Gemenge eines schön krystallisirenden Bromderivates und eines dunkelgefärbten bromhaltigen Körpers.

Die Auffindung und Untersuchung des eben erwähnten krystallisirten Bromderivates haben die Frage nach der Constitution des Tetraäthylhexasulfids keineswegs geklärt, sondern eher noch complicirter gemacht. Sorgfältige Analysen und wiederholte Molekulargewichtsbestimmungen haben uns nämlich gezeigt, dass das Tetraäthylhexasulfid bei der Behandlung mit Brom eine tiefgehende Molekularumlagerung erlitten hat. Aus $C_8H_{12}S_6$ entsteht nämlich durch die Einwirkung von Brom eine neue Verbindung $C_6H_2S_3Br_6$, es werden also bei dieser Reaction einer der vier Essigsäurereste des Tetraäthylsulfids und ausserdem noch drei Schwefelatome abgespalten.

Eine solche Reaction kann man wohl kaum zur Bestimmung der Constitution des Ausgangsmaterials verwenden, denn die Annahme liegt zu nahe, dass bei so tiefgehenden Abspaltungen auch weitgehende Umlagerungen des Rückstandes erfolgen können.

So hat sich also, noch ehe die Frage nach der Constitution des Ausgangsmaterials gelöst ist, eine neue Frage, nämlich die nach der Constitution des Hexabromides $C_6H_2S_3Br_6$ ergeben. Man konnte sich vielleicht vorstellen, dass in dem Hexabromid die drei organischen Reste durch die drei Schwefelatome zu einem Ringe verkettet wären. Diese Vorstellung würde zu einem durch Brom substituirten Trithioacetaldehyd führen. Es wäre zwar nicht ganz ohne Weiteres begreiflich, dass aus einem Derivat der Essigsäure durch Einwirkung von Brom ein Derivat des Acetaldehyds entstehen sollte, indessen dürfte sich, da auch Bromatome mit in das Molekül eintreten, immerhin eine passende Reactionsgleichung finden lassen. Jedenfalls lag es nahe, zu versuchen, entweder durch Bromirung vom Trithioacetaldehyd zu einem identischen Körper zu kommen, oder umgekehrt das Hexabromid durch Reduction mit Wasserstoff in statu nascendi in Trithioacetaldehyd überzuführen. Beide Wege haben zu dem erstrebten Ziele nicht geführt; Brom reagirt zwar heftig auf Trithioacetaldehyd, aber bei dieser Reaction wurde das Hexabromid nicht erhalten. Wasserstoff in statu nascendi spaltet in saurer Lösung aus dem Hexabromid eher Schwefel denn Brom ab und kann in diesem Falle in alkalischer

Lösung zu Constitutionsbestimmungen nicht verwendet werden, da, wie unten gezeigt wird, das Alkali auf das Hexabromid lebhaft einwirkt.

Die grossen Mengen von Bromwasserstoff, welche bei der Einwirkung von Brom auf das Tetraäthylhexasulfid entstehen, konnten die Schuld an der Umlagerung dieser Verbindung tragen. Wenn dies der Fall war, konnte man hoffen, die Reaction, welche zur Bildung des Hexabromids führt, in zwei Phasen zu zerlegen, dadurch, dass man das Tetraäthylhexasulfid zuerst mit starker Halogenwasserstoffsäure behandelte und so umlagerte, und dann erst der Einwirkung von elementarem Brom aussetzte. Ein daraufhin angestellter Versuch hat indessen ergeben, dass gasförmige Salzsäure auch im Verlaufe mehrerer Tage das in Chloroform gelöste Sulfid nicht verändert.

Anilin, Ammoniak, frisch gefälltes Silberoxyd wirken zwar alle auf das Hexabromid bei höheren Temperaturen ein, ohne indessen verwendbare Producte zu liefern. Das Silberoxyd entzieht dem Bromid beim Kochen in alkoholischer Lösung merkwürdigerweise eher Schwefel denn Brom.

Wie bereits gelegentlich erwähnt wurde, wirken die Alkalien ziemlich lebhaft auf das Hexabromid ein, und das genaue Studium dieser Reactionen war es, welches wenigstens zu einer Ansicht über die Formel des Hexabromids geführt hat. Durch die Einwirkung von Alkalien hofften wir, Bromwasserstoff aus dem Hexabromid abzuspalten und so eine oder mehrere Doppelbindungen zu erzeugen. Alle daraufhin angestellten Versuche ergaben dann auch alsbald, dass durch Alkali unter den verschiedensten Bedingungen allerdings ein Theil des Broms aus dem Hexabromid abgespalten wurde. Die Producte indessen, welche bei diesen Reactionen entstehen, schienen zunächst in jedem Falle andere zu sein, bis wir durch sehr eingehende Untersuchung dahinterkamen, dass bei dieser merkwürdigen Reaction die Natur des Lösungsmittels eine sehr wesentliche, die Dauer der Reaction und die Art der Aufarbeitung des Reactionproducts eine nicht unwesentliche Rolle spielen.

Bei allen diesen Reactionen werden durch Alkali aus dem Hexabromid stets nur zwei Bromatome herausgenommen. Es ist uns weder durch Wechsel der Concentration in der Alkalilösung, noch durch Wechsel in der Art des Lösungsmittels, noch durch längere Dauer bei der Einwirkung des Alkalis in irgend einem Falle geglückt, dem Hexabromid mehr als zwei Bromatome zu entziehen. Diese Bromatome treten aber keineswegs etwa mit Wasserstoff vom Nachbarkohlenstoffatome als Bromwasserstoff aus, sondern sie werden merkwürdigerweise durch sauerstoffhaltige Reste ersetzt, welche aus dem zur Lösung verwendeten Mittel stammen. Es ist daher ziemlich gleichgültig, ob man Natriumalkoholat oder Alkohol und Kalilauge zur

Bromentziehung benutzt, aber es ist keineswegs gleichgültig, ob der verwendete Alkohol Methyl- oder Aethyl-Alkohol ist.

Betrachten wir nun zunächst das Product, das durch Kochen des Hexabromids mit Natriummethylat oder Kalilauge in methylalkoholischer Lösung entsteht, so ergeben Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen für dasselbe die Gesamtformel $C_9H_{12}Br_4S_3O_3$.

Man erkennt leicht, dass bei dieser Reaction nicht nur zwei Bromatome durch zwei Methoxylreste ersetzt sind, sondern dass auch noch ein drittes Molekül Methylalkohol an der Bildung der Verbindung theilgenommen hat. Die nächstliegende Annahme war doch wohl die, dass dieses dritte Molekül Methylalkohol nicht eigentlich an der Reaction theilgenommen habe, sondern in die Gesamtverbindung als Krystallmethylalkohol eingetreten sei.

Beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure verliert die Substanz absolut nicht an Gewicht; beim Trocknen im Trockenkasten bei einer Temperatur von 82° blieb das Gewicht der Substanz gleichfalls unverändert; über diese Temperatur hinaus erhitzt, zersetzt sich die Substanz tiefgreifend. Da auf diese Weise die Anwesenheit oder Abwesenheit von Krystallalkohol nicht festzustellen war, wurde die Verbindung in Chloroformlösung längere Zeit gekocht, damit so etwa vorhandener Krystallalkohol verdrängt würde; aber auch auf diese Weise gelang es nicht, eine Verbindung von anderer Zusammensetzung zu erhalten; die aus dem Chloroform wiedergewonnene Verbindung lieferte dieselben analytischen Werthe wie das Ausgangsmaterial. Endlich wurde die Substanz in Aethylalkohol gelöst und in diesem Lösungsmittel längere Zeit erhitzt, in der Erwartung, dass nunmehr anstatt des Methylalkohols ein Molekül Krystalläthylalkohol eintreten sollte; aber auch bei diesem Verfahren wurde keine Erhöhung der Kohlenstoffmenge in der erhaltenen Verbindung gefunden.

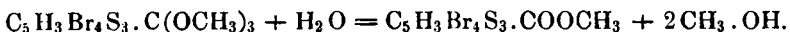
Es ist also auf keine Weise gelungen, nachzuweisen, dass das dritte Molekül Methylalkohol sich als Krystallalkohol in der Verbindung befindet; allerdings ist auch das Gegentheil keineswegs erwiesen.

Man kann sich nur schwer entschliessen, anzunehmen, dass die neue Verbindung in Wirklichkeit drei Methoxylgruppen enthält, denn es ist nicht recht einzusehen, auf welche Weise für zwei austretende Bromatome drei Methoxylgruppen eintreten sollten. Dies wäre allenfalls dann möglich, wenn das Ausgangsmaterial an irgend einer Stelle eine Doppelbindung enthielte, an welche ein Molekül Methylalkohol addirt werden könnte. In Anbetracht dessen, dass dieses Ausgangsmaterial durch Einwirkung von elementarem Brom dargestellt worden ist, ist das Vorhandensein einer Doppelbindung nicht eben wahrscheinlich. Eine solche könnte allenfalls durch die Einwirkung des

Lösungsmittels beim Umkrystallisiren des Rohproductes entstanden sein. Besondere Versuche haben indessen gelehrt, dass ganz reines Hexabromid kein Brom mehr addirt, selbst dann nicht, wenn es mit Brom in Chloroformlösung gekocht wird.

Trotz alledem ist es immer noch wahrscheinlicher, dass die neue Verbindung drei festgebundene Methoxyle enthält, wie auch dieselben in das Molekül eingetreten sein mögen.

Kocht man nämlich diese Trimethoxylverbindung nur kurze Zeit mit einer geringen Menge verdünnter Mineralsäure, so verliert sie glatt zwei Methylgruppen und geht in eine Verbindung $C_7H_6Br_4S_3O_2$ über, welche sich wie der Methylester einer Monocarbonsäure verhält. Dieselbe Umsetzung erreicht man auch durch langes Kochen der Trimethoxylverbindung in alkalischer Lösung. Diese Reaction macht fast den Eindruck, als wenn es sich bei der Trimethoxylverbindung um den Orthoester einer Monocarbonsäure handle, welcher durch verdünnte Säuren zum normalen Ester verseift wird



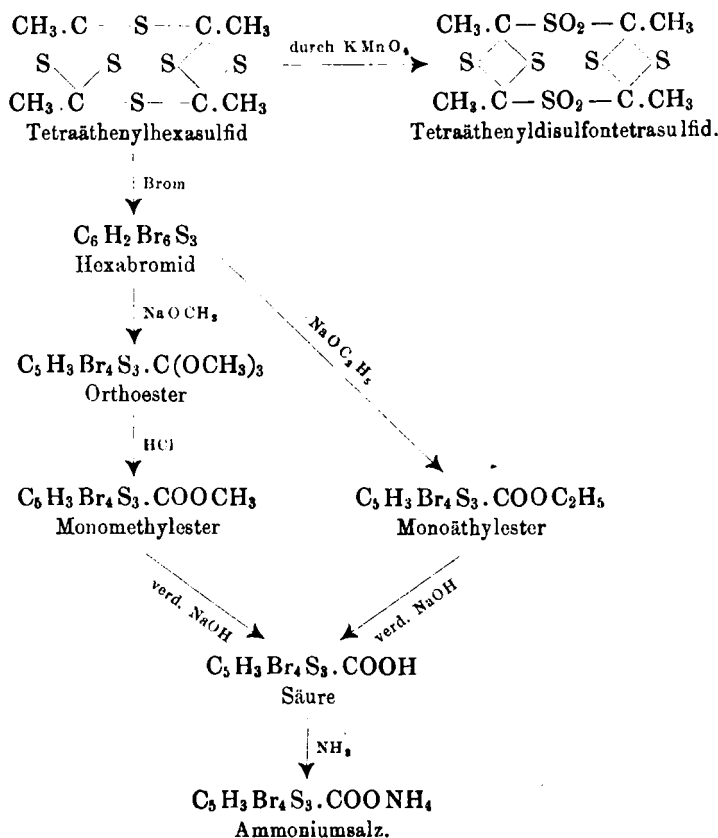
Der auf diese Weise dargestellte normale Monomethylester entspricht nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung durchaus der Formel $C_7H_6Br_4S_3O_2$, ist wesentlich beständiger als die vorher erwähnte Trimethoxylverbindung (Orthoester), wird aber doch durch Kochen mit verdünntem Alkali verseift. Man erhält bei der Verseifung das Salz einer Säure $C_5H_3Br_4S_3 \cdot COOH$ und aus diesem durch Mineralsäuren die Säure selbst. Sowohl die Säure selbst, als auch ihr Ammoniumsalz krystallisiren gut; Letzteres eignet sich besonders zur Charakterisirung der neuen Säure. Die anderen Salze, welche dargestellt wurden, sind wenig charakteristisch, unlöslich und daher schwer zu reinigen. Dass in der letztgenannten Verbindung in der That eine Carbonsäure vorliegt, scheint durch die folgenden Beobachtungen erwiesen zu sein. Erstens wird ihr Ammoniumsalz schon durch kalte, verdünnte Salzsäure in alkoholischer Lösung sofort zerlegt. Zweitens wird die Säure durch kalte, verdünnte Sodalösung langsam in das Natriumsalz verwandelt; eine Lösung tritt allerdings nicht ein, da sich sofort anstatt der Säure das Natriumsalz ausscheidet. Endlich ist es nicht gelungen, das eigens dargestellte Natriumsalz durch Kohlensäure zu spalten.

Nach dem Verlaufe dieser Alkalispaltungen in methylalkoholischer Lösung sollte man erwarten, dass man auch in äthylalkoholischer Lösung in erster Phase einen Orthoester, in diesem Falle den Triäthylester erhalten sollte. Dies ist indessen keineswegs der Fall. Selbst bei Anwendung wasserfreien Alkohols, hoher Concentration, ja Vermeidung alles Umkrystallisirens, gelangt man sofort auch ohne Zusatz von Säure zur Monoäthylverbindung. Die Reaction ist also

unter keinen Bedingungen bei der ersten Phase festzuhalten gewesen. Man darf wohl annehmen, dass auch hier zunächst der Triäthylester entsteht, dass dieser aber noch leichter verseift wird als der Trimethylester; denn man erhält hier stets sofort den Monoäthylester: $C_5H_3Br_4S_2.COO_2H_5$.

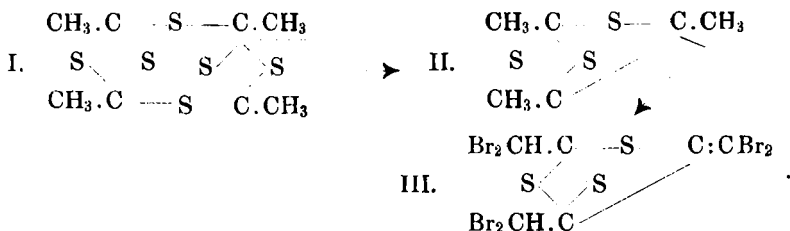
Wie der Monomethylester kann auch der Monoäthylester durch alkoholisches Alkali verseift werden. Man erhält hier dieselbe Säure wie aus dem Monomethylester. Analyse, Schmelzpunkt und Ammoniumsalz beweisen die Identität mit der auf anderem Wege erhaltenen Säure.

Zur besseren Uebersicht seien die eben beschriebenen Umwandlungen in einer Tabelle vereinigt:



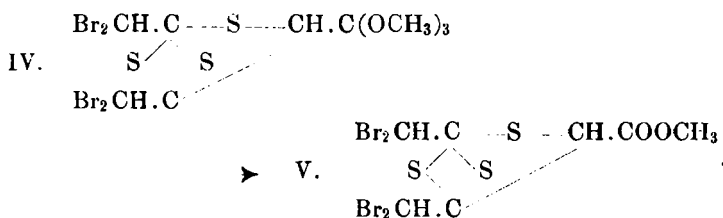
Wenn man versucht, die oben beschriebenen Vorgänge durch Constitutionsformeln zu erläutern, so erscheint wohl die folgende Erklärung immerhin als die wahrscheinlichste:

Bei der Bromirung wird das Molekül des Tetraäthénylhexasulfids im Sinne des Schemas I gespalten, wobei die drei Schwefelatome und der eine Aethenylrest verloren gehen und in dem übrigen Rest eine neue Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen eintritt (II). Dieser Rest wird durch weiteres Brom substituiert und oxydirt, sodass das Hexabromid III entsteht.



Der Formel III widerspricht allerdings scheinbar die Beobachtung, dass das Hexabromid auch im reinsten Zustande mit Brom nicht mehr reagirt, da doch in der Formel sich eine Doppelbindung befindet. Wenn man aber bedenkt, wie schwer ungesättigte Verbindungen von höherem Molekül, wie z. B. die Oelsäure, Halogen addiren, so erscheint es vielleicht erklärlich, dass eine Substanz von so hohem Molekül wie das Hexabromid, welche zudem noch mit sechs Bromatomen und drei Schwefelatomen belastet ist, eine Doppelbindung besitzen könnte, welche Halogen eben nicht mehr addirt.

Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat und Alkohol würden dann die beiden Bromatome, welche in der Nähe der doppelten Bindung sitzen, durch Alkohol ersetzt und ausserdem an die Doppelbindung Alkohol addirt, sodass der Orthoester IV entsteht, welcher mehr oder minder leicht in den normalen Ester V übergeht.



Selbstverständlich können diese Formeln nur vermuthungsweise aufgestellt werden.

Beschreibung der Versuche.

Tetraäthénylhexasulfid, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_6$.

Man versetzt 100 g reine Thioessigsäure mit 35 g geschmolzenem Chlorzink in einem sehr geräumigen Gefäss und lässt etwa 18 Stdn. stehen. Das Ganze erhitzt sich, entwickelt Schwefelwasserstoff und

erstarrt schliesslich krystallinisch. Nun wäscht man das Product mit salzsäurehaltigem Wasser zur Entfernung aller Zinkverbindungen und übergiesst den Rückstand mit etwas Alkohol. Hierdurch gehen fast alle Verunreinigungen in Lösung, während das Sulfid beinahe rein zurückbleibt. Es genügt, das Sulfid aus viel Alkohol umzukrystallisiren oder dasselbe im Chloroform zu lösen und durch Alkohol zu fällen, um reines krystallisirtes Sulfid in einer Ausbeute von 33 pCt. zu erhalten. Das Tetraäthylenhexasulfid schmilzt bei 224–225°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Petroläther. Das Molekulargewicht dieser Verbindung wurde durch Gefrierpunktserniedrigung in Naphthalin bestimmt¹⁾:

$C_8H_{12}S_6$. Mol.-Gew. ber. 300, gef. 304.

$C_8H_{12}S_6$. Ber. C 32.0, H 4.0, S 64.0,
Gef. » 32.18, 32.14, » 4.21, 4.15, » 63.91, 63.98.

Tetraäthyldisulfontetrasulfid, $C_8H_{12}O_4S_6$.

Man löst das Sulfid in wenig Benzol und schüttelt diese Lösung mit 5-procentiger Permanganatlösung unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, indem man Permanganat und Schwefelsäure solange hinzufügt bis die Rothfärbung einige Zeit bestehen bleibt. Dieser Punkt wird ungefähr nach dem Verbrauch von 25 g des Oxydationsmittels erreicht. Jetzt entfärbt man mit etwas schwefliger Säure, erhitzt zum Sieden, filtrirt ab und zieht den Braunstein mehrmals mit siedendem alkoholhaltigem Wasser aus. Aus den vereinigten, eventuell concentrirten Filtraten krystallisirt das Sulfon, verunreinigt durch etwas Sulfid, aus. Von dieser Verunreinigung kann man das Sulfon am besten dadurch befreien, dass man es in concentrirter Salpetersäure löst und durch Wasser wieder ausfällt. Das Tetraäthyldisulfontetrasulfid krystallisirt aus Wasser, zersetzt sich unter Schwärzung über 250° und ist schwer in allen Mitteln, ausser Chloroform und Aceton, löslich.

$C_8H_{12}O_4S_6$. Mol.-Gew. ber. 364, gef. 362.

$C_8H_{12}O_4S_6$. Ber. C 26.37, H 3.29, S 52.74,
Gef. » 26.16, » 3.43, » 53.07, 52.78.

Chromsäure in Eisessiglösung greift das Sulfon nicht an. Auch durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird das Sulfon nicht höher oxydirt. Ein bei diesem Verfahren zurückgewonnenes Product zeigte alle für das Ausgangsmaterial berechneten Werthe:

$C_8H_{12}O_4S_6$. Mol.-Gew. ber. 364, gef. 357.

¹⁾ Diese und alle folgenden Molekulargewichtsbestimmungen wurden ausgeführt nach Baumann und Fromm, diese Berichte 24, 1431 [1891], und v. Miller und Kiliani, Kurz. Lehrb. d. Analyt. Chem., 4. Aufl., S. 586.

$C_8H_{12}O_4S_8$. Ber. C 26.37, H 3.29,
Gef. » 26.77, » 3.52.

Hexabromtrisulfid $C_6H_2S_3Br_6$.

30 g Tetraäthylenhexasulfid werden in 300 g Chloroform gelöst und in der Kälte nach und nach in kleinen Portionen mit 192 g Brom, der auf 12 Wasserstoffatome berechneten Menge, vermischt. Die Reaction beginnt gleich zu Anfang, wobei merkliche Erwärmung stattfindet und Bromwasserstoff in Strömen entweicht. Die Wärmeentwicklung scheint günstigen Einfluss auf die Reaction zu üben und darf deshalb nicht durch Eiskühlung gehindert werden; denn Versuche, unter Eiskühlung zu operiren, ergaben geringere Ausbeute und unreineres Product. Nach ca. 10-stündigem Stehen ist die Hauptreaction beendigt, und es beginnt die Ausscheidung schwarzbrauner Flocken. Dieser Punkt ist der geeignetste Moment, mit der Einwirkung abzubauen. Man filtrirt schnell und schüttelt nun zur Entfernung überschüssigen Broms und Bromwasserstoffs wiederholt mit grossen Mengen Wasser aus. Nach und nach scheiden sich dabei Krystallnadeln aus, welche durch Zusatz von Alkohol vermehrt werden. Nun saugt man scharf ab und wäscht mit wenig Chloroform nach, wodurch die scharfriechenden Verunreinigungen, welche wohl Schwefelbromide enthalten, entfernt werden.

Der Rückstand ist ein Gemenge des Hexabromtrisulfids mit einer amorphen braunen Substanz, welches man durch wiederholtes Lösen in Chloroform und fractionirtes Fällern mit Alkohol trennt. Zuletzt wird das Hexabromtrisulfid aus Alkohol unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisirt und stellt dann sehr voluminöse, lange, seidenglänzende, weisse Nadeln dar, welche in Wasser unlöslich sind, sich auch in siedendem Alkohol nur wenig (1:700) lösen, dagegen in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind. Aus 30 g des Sulfids erhält man von 35–38 g Hexabromtrisulfid.

$C_6H_2S_3Br_6$. Mol.-Gew. ber. 650, gef. 644 u. 647.

$C_6H_2S_3Br_6$. Ber. C 11.07, H 0.3, S 14.76, Br 73.84;
Gef. » 11.30, 11.19, » 0.75, 0.59, » 14.55, 14.69, » 73.60, 73.98.

Spaltungsversuche mit Alkalien.

Orthotrimethylester, $C_3H_3Br_4S_3.C(OCH_3)_3$.

Man löst 2 g Natrium in 300 ccm Methylalkohol (oder 5 g Kalilauge in derselben Menge des Lösungsmittels), suspendirt in dieser Lösung 10 g Hexabromtrisulfid und kocht unter Rückfluss bis zur klaren Lösung, was ungefähr 43 Minuten in Anspruch nimmt. Wenn nöthig, wird von einer kleinen Verunreinigung abfiltrirt. Aus der erkaltenden Flüssigkeit krystallisirt der Orthoester; eine kleine Menge desselben kann durch Versetzen der Mutterlauge mit Wasser

gewonnen werden. Beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol muss man sich besonders davon überzeugen, dass das Lösungsmittel absolut säurefrei ist; ausserdem muss längeres Kochen vermieden werden, weil sonst Verseifung eintritt. Ist häufigeres Krystallisiren erforderlich, so thut man besser, in Chloroform zu lösen, mit Blutkohle zu entfärben und mit Alkohol zu fällen. Der Orthoester bildet tafelförmige Krystalle vom Schmp. 125—126° und verpufft bei höherem Erhitzen auf dem Platinblech unter Hinterlassung einer sehr voluminösen, sehr schwer verbrennlichen Kohle.

$C_9H_{12}O_3S_3Br_4$. Mol.-Gew. ber. 584, gef. 551.

$C_9H_{12}O_3S_3Br_4$.

Ber. C 18.49, H 2.05, Br 54.79, S 16.43.

Gef. » 18.71, 18.36, » 2.29, 1.88, » 54.75, 54.84, » 16.58, 16.15.

Versuche, Krystallalkohol im Orthoester nachzuweisen.

1 g Orthoester verlor selbst bei längerem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure nichts an Gewicht; ebenso nahm die Substanz auch im Trockenkasten bis auf 82° erhitzt nicht an Gewicht ab und über 82° erhitzt trat Zersetzung ein.

3 g Orthoester wurden in ca. 100 ccm Chloroform gelöst, $\frac{1}{4}$ Std. lang unter Ersatz des verdampfenden Chloroforms im Sieden erhalten und dann freiwilliger Verdunstung überlassen. Schmelzpunkt und Analyse erwiesen die Identität mit dem Ausgangsmaterial.

$C_9H_{12}O_3S_3Br_4$. Ber. C 18.49, H 2.05, Br. 54.79, S 16.43.

Gef. » 18.84, » 2.00, » 55.07, » 16.20.

1 g Orthoester kochten wir längere Zeit mit Aethylalkohol, in der Hoffnung, dass in diesem Falle ein Molekül Aethylalkohol für den Krystallmethylalkohol eintreten sollte; die Krystalle, welche sich nach dem Erkalten ausschieden, erwiesen sich indessen durch Schmelzpunkt und Analyse als unveränderter Orthoester.

$C_9H_{12}O_3S_3Br_4$. Ber. C 18.49, H 2.05, Br 54.79, S 16.43.

Gef. » 18.43, » 2.12, » 55.17, » 16.08.

Monomethylester $C_5H_3Br_4S_3.COOCH_3$.

10 g Orthoester werden in 200 ccm Methylalkohol gelöst, mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt und ca. $\frac{1}{4}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten scheiden sich kleine glänzende Krystallnadeln ab, die aus Methylalkohol umkrystallisirt werden, bei 146—147° schmelzen und wenig über den Schmelzpunkt erhitzt sich zersetzen.

$C_7H_5O_2S_3Br_4$. Mol.-Gew. ber. 538, gef. 540.

$C_7H_5O_2S_3Br_4$.

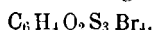
Ber. C 15.61, H 1.12, Br 59.48, S 17.84.

Gef. » 15.46, 15.79, » 1.52, 1.62, » 59.34, 59.52, » 17.62, 17.71.

Säure $C_5H_3S_3Br_4 \cdot COOH$.

Die Säure kann dargestellt werden, erstens durch kurzes Erwärmen des Monomethylesters mit Natriumäthylat, zweitens durch längeres Kochen des Orthoesters mit Natriumäthylat und drittens durch sehr langes Kochen des Hexabromtrisulfids mit Cyankalium in methylalkoholischer Lösung. Die erste Methode ist weitaus die beste; man hört in diesem Falle mit dem Erwärmen auf, sobald klare Lösung eingetreten ist und ein secundäres Product in Form eines braunen Pulvers sich abzuscheiden beginnt. Nach dem Erkalten säuert man die Lösung an, fällt mit Wasser und filtrirt. Der Filterrückstand wird mit wenig Wasser gewaschen, aus Methylalkohol oder aus Wasser umkrystallisirt und bei niedriger Temperatur getrocknet, da sich die Substanz bei Temperaturerhöhung leicht zersetzt. So erhält man lange spitzige Nadeln, die sich bei langsamem Erhitzen schon bei 130° zu zersetzen beginnen, bei raschem Erhitzen bei 162° schmelzen und verpuffen.

Von den im Folgenden gegebenen Analysen sind die mit I bezeichneten mit einer nach der ersten Methode dargestellten Substanz, die mit II bezeichneten mit solcher, die nach der zweiten und die mit III bezeichneten mit solcher, die nach der dritten Methode dargestellt ist, angestellt.



| | | | | | | | |
|----------|---------------|---|-------------|----|---------------|---|---------------|
| Ber. C | 13.74, | H | 0.76, | Br | 61.06, | S | 18.32. |
| I Gef. » | 13.56, 13.29, | » | 1.05, 0.97, | » | 60.93, 60.99, | • | 18.39, 18.22. |
| II » | — | — | — | — | 61.02, | — | 17.96. — |
| III » | 14.02, | — | 0.97, | — | 61.04, | — | 18.16. — |

Ammoniumsalz der Säure $C_5H_3Br_4S_3 \cdot COONH_4$.

5 g reine Säure werden mit 400 g Wasser und überschüssigem Ammoniak bis zur klaren Lösung gekocht. Beim Erkalten scheiden sich feine Nadelchen ab, die, aus Wasser umkrystallisirt, zwischen 193° und 194° schmelzen. Das Ammoniumsalz ist ausserordentlich leicht in Aethylalkohol löslich und kann kaum durch Zusatz von Wasser daraus gefällt werden.

| | | | | | | | | | |
|------------------------------|--------|---|-------|-----|--------|---|--------|---|-------|
| $C_5H_7O_2NS_3Br_4$. Ber. C | 13.31, | H | 1.29, | Br. | 59.15, | S | 17.74, | N | 2.58. |
| Gef. » | 13.52, | » | 1.34, | » | 59.37, | » | 17.61, | » | 2.46. |

Monoäthylester, $C_5H_3Br_4S_3 \cdot COOC_2H_5$.

1 g metallisches Natrium wird in 150 ccm Aethylalkohol gelöst, in dieser Lösung 5 g Hexabromtrisulfid suspendirt und das Ganze unter Rückfluss bis zur klaren Lösung gekocht, dann mit wenig verdünnter Mineralsäure angesäuert, abermals einige Minuten erhitzt und dann mit Wasser gefällt. Zur Entfernung nebenbei ent-

standener Säure wird der Niederschlag mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Der Monoäthylester krystallisirt aus Alkohol in voluminösen Nadelbüscheln und schmilzt bei 115—116°.

$C_8H_8O_2S_3Br_4$. Mol.-Gew. ber. 552, gef. 546.

$C_8H_8O_2S_3Br_4$.

Ber. C 17.39, H 1.45, Br 57.97, S 17.39.

Gef. » 17.26, 17.25, » 1.46, 1.70, » 57.96, 57.86, » 17.53, 17.43.

Die Versuche, zu dem Triäthylester $C_{12}H_{14}O_3S_3Br_4$ zu gelangen, sind sämmtlich fehlgeschlagen, da stets nur Monoäthylester gebildet wurde:

Versuch: 5 g Hexabromtrisulfid wurden mit 200 g Aethylalkohol und entsprechender Menge Natriumäthylat unter Rückfluss bis zur klaren Lösung gekocht, was ungefähr in $\frac{1}{2}$ Std. ermöglicht ist. Die braune Lösung wird dann filtrirt und im Vacuum zur Trockne gebracht, mit Wasser zur Entfernung von freiem Alkali und Bromkalium gewaschen und bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 115—116°.

Beim 2. Versuch wurde wie beim ersten verfahren, das Endproduct aber nur einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analysen I entsprechen dem ersten Versuch, die II dem 2. Versuch.

Triäthylester. Ber. C 23.00, H 2.87, Br 51.12, S 15.83.

I Gef. » 17.07, » 1.47, » 57.91, » 17.67.

II » » — » — » 58.08, » 17.59.

Monoäthylester Ber. » 17.39, » 1.45, » 57.97, » 17.39.

Säure $C_3H_3Br_4S_3.COOH$ aus dem Aethylester.

5 g Monoäthylester werden in 100 ccm Alkohol, in welchem 0.22 g Natrium gelöst sind, bis zur eintretenden Trübung erwärmt; darauf wird die Lösung angesäuert und mit Wasser versetzt. Der dabei ausfallende käsigc Niederschlag wird am besten aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Blutkohle umkrystallisirt. Die Säure ist identisch mit der aus dem Monomethylester erhaltenen. Sie schmilzt wie diese bei 162° und liefert das charakteristische Ammoniumsalz:

$C_6H_7O_2NS_3Br_4$. Ber. C 13.31, H 1.29, Br. 59.15, S 17.74,

Gef. » 13.52, » 1.16, » 59.19, » 17.74.

Freiburg i. Br., Januar 1901. Chem. Universitäts-Laboratorium der Medicinischen Facultät.