

fällen mit Äther und nochmaliges Umlösen in dicköliger Form gewinnen, verhalten sich beim Behandeln mit Silberoxyd und Spalten der zugehörigen Ammoniumbasen ganz gleich. Die quartären Hydroxyde bleiben nach dem Verdampfen des Wassers in sirupöser Form zurück und zersetzen sich beim Erhitzen, das man am besten im Vakuum vornimmt, unter sehr lästigem Schäumen, jedoch ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Die säure-löslichen Teile des Destillats stellen in beiden Fällen Gemische dar, die sich leicht durch fraktionierte Destillation trennen lassen. Der größere Teil (entsprechend fast 60% des Ausgangsmaterials) siedet unter 12 mm bei 50—70° (Hauptmenge 60°), der kleinere (entsprechend nicht ganz 20% des Ausgangsmaterials) um 160°. Der höher siedende Teil erweist sich als durch Methylalkohol-Abspaltung gebildeter A- und B-Kopellidyl-heptylalkohol, der niedriger siedende als A- resp. B-N-Methyl-kopellidin. Beide Basen, die nebst einigen anderen Kopellidin-Derivaten demnächst genauer beschrieben werden sollen, zeigen beim Rektifizieren unter gewöhnlichem Druck denselben Sdp. 165—166°, denselben ganz an Kopellidin erinnernden Geruch und unterscheiden sich der Erwartung zufolge voneinander nur ein wenig in ihren Dichten. Der säure-unlösliche Teil der Spaltung wurde wie beim Arbeiten mit Dimethylamino-heptylalkohol isoliert. Die Ausbeute entspricht fast ganz der des N-Methyl-kopellidins, falls man durch Einschalten einer sehr gut gekühlten Vorlage beim Destillieren für eine gute Kondensation des leicht flüchtigen Amyl-äthylenoxyds sorgt. Wir identifizierten es bei mehreren Versuchen teils als solches, teils indem wir die Produkte der Spaltung der Einwirkung konz. Salzsäure unterwarfen und das α -Oxy-heptylchlorid isolierten.

297. O. Hinsberg: Über Trimethylen-trisulfide.

(Eingegangen am 14. Juni 1923.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ haben Fromm und Schultis in Konsequenz einer kritischen Nacharbeit meiner Abhandlungen über Tri-thioformaldehyd²⁾ die Existenz des dort beschriebenen β -Trimethylen-trisulfids bestritten. Ich kann in der Hauptsache die Resultate der beiden Autoren nicht bestätigen, wie aus Folgendem hervorgeht.

α -Trimethylen-trisulfid (Schmp. 216°).

Nach der Angabe von Fromm und Schultis ist das Rohprodukt der Einwirkung von HCl und H₂S auf Formaldehyd, in der Folge kurz »Rohprodukt« genannt, obschon es denselben Schmp. 216° hat wie der reine umkrystallisierte Tri-thioformaldehyd, von diesem verschieden; denn das Rohprodukt geht beim Stehenlassen mit jodhaltiger konz. Jodwasserstoffsäure in den β -Tri-thioformaldehyd (Schmp. 247°) über, während, nach Versuchen der beiden Autoren, der reine Tri-thioformaldehyd von dem Reagens nicht umgelagert wird. Diese Angabe Fromms ist richtig. Nicht einverstanden bin ich mit seiner Annahme, das Rohprodukt bestehe aus einer Verbindung von der Formel C₆H₁₂S₇ oder aus einer noch höher molekularen Verbindung. Substanzen dieser Art müßten wohl andere Eigenschaften haben, wie sie das Rohprodukt aufweist.

¹⁾ B. 56, 937 [1923].

²⁾ J. pr. [2] 88, 53, 800; 89, 547; 85, 337.

Nach meinen Beobachtungen ist das Rohprodukt eine krystallisierte Verbindung³⁾, welche mit Bleioxyd-Natronlauge in der Wärme eine schwache Schwarzfärbung gibt, wahrscheinlich von einer kleinen Menge freien Schwefels herrührend. Bei der Oxydation mit H_2O_2 bei Gegenwart von Eisessig entsteht in glatter Reaktion Trimethylen-trisulfoxyd. Diese Reaktion ist wohl entscheidend für die Formel des Rohprodukts. Es besteht, abgesehen von geringen Verunreinigungen, aus einer Verbindung $[\text{CH}_2\text{S}]_3$, vom Schmp. 216° , welche dem reinen umkrystallisierten Tri-thioformaldehyd, gleichfalls bei 216° schmelzend, nahe steht, sich aber von ihm durch sein Verhalten gegen braune Jodwasserstoffsäure unterscheidet. Ob die Krystallform des Rohprodukts mit der des reinen Tri-thioformaldehyds übereinstimmt, soll noch untersucht werden.

Um zu entscheiden, ob die kleine Menge Schwefel, welche das Rohprodukt wahrscheinlich enthält, einen Einfluß auf die Umwandlung durch konz. HJ hat, wurde reiner Tri-thioformaldehyd mit wenig Schwefel und konz. brauner Jodwasserstoffsäure stehen gelassen. Nach 8 Tagen war noch keine Umlagerung erfolgt.

Trimethylen-trisulfoxyd, $[\text{CH}_2\text{SO}]_3$.

Sowohl das Rohprodukt, wie der umkrystallisierte »reine« Tri-thioformaldehyd gehen bei der Behandlung mit Hydroperoxyd und Eisessig in der früher von mir angegebenen Weise⁴⁾ in das gleiche Trisulfoxyd über. Schon die bei der Oxydation direkt erhaltenen Produkte lassen sich in Schmp. und Krystallform kaum unterscheiden, und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser erhält man vollständig identische Verbindungen. Die Angabe Fromms, daß sich bei der Oxydation des Rohprodukts zunächst ein hochmolekularer, vom Trisulfoxyd verschiedener Körper bilde, kann ich nicht bestätigen. Über das Verhalten des Trisulfoxyds bei höherer Temperatur kann folgende neue Beobachtung mitgeteilt werden.

Trocknet man die durch Krystallisation aus Wasser erhaltenen voluminösen, feinen Nadeln mehrere Wochen lang im Exsiccator, so schmelzen sie bei 290° unter Zersetzung und vorhergehender schwacher Braunfärbung. Aus Wasser umkrystallisierte Substanz, welche an der Luft oder nur kurze Zeit im Exsiccator getrocknet ist, zeigt im Schmelzröhrchen das früher von mir angegebene Verhalten. Sie bräunt sich bei 230° stark und schmilzt bei 270° unter starker Zersetzung. Ohne Zweifel wirkt die kleine Menge Wasser, welche in solchen Präparaten noch vorhanden ist, bei höherer Temperatur (über 200°) zersetzend auf das Sulfoxyd ein und modifiziert hierdurch die Schmelzerscheinung.

β -Tri-thioformaldehyd (Schmp. 247°).

Sowohl das aus dem Rohprodukt, wie aus dem reinen Tri-thioformaldehyd vom Schmp. 216° hergestellte Trisulfoxyd wird durch mehrtägiges

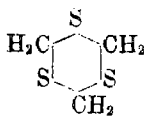
³⁾ Meine Angaben beziehen sich auf ein Rohprodukt, welches sich aus der Zeit der Ausarbeitung und Veröffentlichung meiner Abhandlungen über Tri-thioformaldehyd im J. pr. erhalten hatte. Ich habe damals, wie Fromm richtig vermutet, stets mit Rohprodukt (einem Handelsprodukt) gearbeitet. Daß Fromms Rohprodukt im wesentlichen mit meinem übereinstimmt, geht daraus hervor, daß beide Produkte durch konz. HJ in die bei 247° schmelzende Verbindung übergeführt werden.

⁴⁾ J. pr. [2] 85, 339.

Stehen mit konz. brauner Jodwasserstoffsäure (D. 1.96) glatt zu β -Tri-thioformaldehyd (Schmp. 247°) reduziert. Die entgegenstehende Angabe Fromms ist unrichtig. Der so dargestellte labile Tri-thioformaldehyd bildet gut ausgebildete, kleine Prismen von schwach gelber Farbe. Er gibt beim Erwärmen mit Bleioxyd-Natronlauge keine Färbung⁵⁾. Über seine Zusammensetzung kann nach den bisher vorliegenden Analysen kein Zweifel herrschen. Ich führe meine Analyse aus dem Jahr 1913 neben den von Fromm und Schultis neuerdings angegebenen Analysenzahlen an.

[CH ₂ S] ₃ .	Ber. C 26.09,	H 4.35,	S 69.56.
Hinsberg:	Gef. » 26.35,	» 4.46.	
Fromm:	» » 26.2, 26.52,	» 4.35, 4.11,	» 69.7.

Die Analysen von Fromm und Schultis stimmen bei weitem besser für die einfache Zusammensetzung CH₂S, wie für die, von den Autoren angenommene Verbindung von der Formel (CH₂S)₃₀ + H₂S (Ber. C 25.43, H 4.41). Auch über die Molekulargröße des β -Tri-thioformaldehyds besteht kein Zweifel. Er geht beim Umkrystallisieren in die stabile Modifikation vom Schmp. 216° über. Derartig leicht verlaufende Umlagerungen sind erfahrungsgemäß nicht mit einer Änderung des Molekulargewichts und der Struktur verbunden. Ich führe, um bei den Schwefelverbindungen zu bleiben, den Übergang von β - in α -Di-thioacetanilid⁶⁾ und von α - in β -Acetanilid-disulfoxyd⁷⁾ an. Da dem stabilen Tri-thioformaldehyd die nebenstehende Strukturformel zukommt, muß die labile Modifikation die gleiche Struktur besitzen.



Zusammenfassend läßt sich Folgendes sagen: β -Tri-thioformaldehyd (Schmp. 247°) ist eine gut charakterisierte chemische Verbindung, welche beim Erwärmen mit Lösungsmitteln in die stabile α -Form vom Schmp. 216° übergeht. Anscheinend existiert noch eine zweite labile Form des Tri-thioformaldehyds, welche ebenfalls bei 216° schmilzt und sich beim Behandeln mit Lösungsmitteln in die stabile, bei 216° schmelzende Form verwandelt. Die Theorie des Schwefelatoms steht mit diesen Erscheinungen nicht in Widerspruch, nach ihr sind vier raumisomere Tri-thioformaldehyde möglich.

Auf den zweiten Teil der Abhandlung von Fromm und Schultis hoffe ich später zurückkommen zu können.

⁵⁾ Die entgegenstehende Angabe Fromms rührt wohl daher, daß er bei der Herstellung des labilen Tri-thioformaldehyds vom Rohprodukt ausging. Die so hergestellte Verbindung kann sehr wohl, da das Ausgangsmaterial nicht chemisch rein ist (siehe oben), kleine Mengen von Verunreinigungen enthalten, die Veranlassung zu der Färbung mit Bleioxyd-Natronlauge geben.

⁶⁾ B. 39, 2427 [1906], 41, 626 [1908].

⁷⁾ B. 42, 1283 [1909].