

**539. E. Baumann und M. Klett: Ueber Stilben,  
Thionessal und Tolallylsulfür.**

(Eingegangen am 26. October.)

Der polymere Thiobenzaldehyd —  $(C_7H_6S)_{10}$  oder  $(C_7H_6S)_{12}$ <sup>1)</sup> liefert bei der trockenen Destillation, wie Laurent<sup>2)</sup> gezeigt hat, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff reichliche Mengen von Stilben ( $C_{14}H_{12}$ ) und daneben Thionessal ( $C_{28}H_{20}S$ ).

Märcker<sup>3)</sup> erhielt dieselben Körper, als er Benzylsulfid und Benzylidisulfid der trockenen Destillation unterwarf, ausserdem einen dritten Körper, welchem er den Namen Tolallylsulfür gab und die Formel  $C_{14}H_{10}S$  zuschrieb. Dieselben Producte erhielt Fleischer<sup>4)</sup> bei der Destillation eines Körpers, welcher früher als Benzylidensulfid angesehen wurde, in Wirklichkeit aber nichts anderes als Benzylidisulfid ist<sup>5)</sup>.

Klinger<sup>6)</sup> fand, dass beim Erhitzen des von ihm entdeckten  $\beta$ -Trithiobenzaldehyds mit metallischem Kupfer nur Stilben, und zwar in guter Ausbeute, erhalten wird.

Dorn<sup>7)</sup> beobachtete, dass der Schwefel im Thionessal und im Tolallylsulfür so fest gebunden ist, dass diese Körper über glühendes Eisen oder Kupfer fast unverändert destillirt werden können, und zeigte ferner, dass das Tolallylsulfür mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium in Oxylepiden  $C_{28}H_{20}O_2$  umgewandelt werden kann. Um die Beziehungen des Tolallylsulfürs zum Oxylepiden und zum Thionessal zum Ausdrucke zu bringen, glaubte Dorn, die Märcker'sche Formel des Tolallylsulfürs verdoppeln zu müssen. Dieser Auffassung, welche den Zusammenhang der 3 Körper durch folgende Formeln:  $C_{28}H_{20}S$  Thionessal,  $C_{28}H_{20}S_2$  Tolallylsulfür,  $C_{28}H_{20}O_2$  Oxylepiden, bezeichnet, ist unter Anderen auch Beilstein beigetreten<sup>8)</sup>.

Einige Jahre später untersuchte Forst<sup>9)</sup> die Bedingungen der Entstehung von Stilben, Thionessal und Tolallylsulfür aus dem Benzylsulfid, und fand, dass dieselben Producte auch beim Erhitzen von

<sup>1)</sup> Baumann und Fromm, diese Berichte XXIV, 1435.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 38. 320. Die von Laurent bei dieser Zersetzung angenommene Bildung von Schwefelkohlenstoff findet, wie Fleischer (Ann. Chem. Pharm. 144, 192) zeigte, in Wirklichkeit nicht statt.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 136, 94.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 140, 239.

<sup>5)</sup> Klinger, diese Berichte XV, 862.

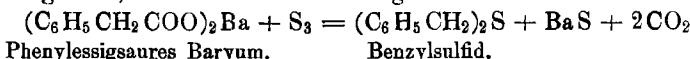
<sup>6)</sup> Diese Berichte X, 1878.

<sup>7)</sup> Ann. Chem. Pharm. 153, 352.

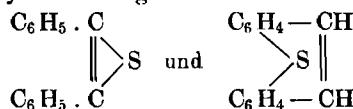
<sup>8)</sup> Beilstein, Org. Chem. II. Aufl. 3, 116.

<sup>9)</sup> Ann. Chem. Pharm. 178, 370.

phenylessigsaurem Baryum mit Schwefel gebildet werden. Man wird mit der Annahme nicht fehlgehen, wenn man auch die zuletzt genannte Entstehungsweise von Stilben, Thionessal und Tolallylsulfür auf die zuerst erfolgte Bildung von Benzylsulfid (oder Benzyldisulfid) zurückgeführt, im Sinne der Gleichung:



Forst bemerkte gegen die von Dorn aufgestellte Formel des Tolallylsulfürs mit Recht, dass ein Körper von der Zusammensetzung  $C_{28}H_{20}S_2$  nicht wohl bei ca.  $360^{\circ}$  unzersetzt sieden könne, und spricht sich deshalb für die ältere Formel  $C_{14}H_{10}S$  aus. Bezüglich der Constitution des Tolallylsulfürs zog Forst die beiden Formeln:



in Betracht, konnte aber zu einer Entscheidung über die Zulässigkeit der einen oder der anderen nicht gelangen.

Neuerdings hat J. H. Ziegler<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Phenyllessigsäure mit Schwefel einen Körper erhalten, welchen er als Tetraphenylthiophen (Schmp. 181—182°) beschreibt. Ziegler hat dabei offenbar übersehen, dass sein Tetraphenylthiophen nichts anderes als das längst bekannte Thionessal (Schmp. 184°) ist, und kannte auch nicht die Arbeit von Forst (l. c.), welcher schon im Jahre 1875 bei der Destillation von phenylessigaurem Baryum nicht nur Thionessal, sondern auch Tolallylsulfür erhalten hatte. Bemerkenswerth ist indessen, dass Ziegler das von ihm erhaltene Product ohne Weiteres als Tetraphenylthiophen anspricht, während die Constitution des Thionessals bis dahin unbekannt war. Anhaltspunkte dafür, dass letzteres als Tetraphenylthiophen anzusehen sei, ergaben zwar die Untersuchungen von Japp und Klingemann<sup>2)</sup>, nach welchen das dem Thionessal analog zusammengesetzte Lepiden mit Tetraphenylfuran identisch ist, indessen liegen Aeusserungen oder Untersuchungen über diese Frage, so weit uns bekannt wurde, nicht vor.

Um über die Beziehungen von Stilben, Thionessal und Tolallylsulfür eine weitere Aufklärung zu gewinnen, suchten wir zunächst die Bedingungen der Abspaltung des Stilbens aus den Thioaldehyden der aromatischen Reihe genauer zu ermitteln.

#### 1) Bildung des Stilbens aus den Thiobenzaldehyden.

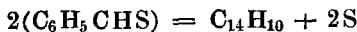
Bis jetzt liegen hierüber nur die oben angeführten Erfahrungen von Laurent und von Klinger vor, welche die Abspaltung des

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2473.

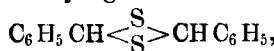
<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 2932 und XXII, 2880.

Stilbens bei einer sehr hohen Temperatur erzielt hatten. Für unseren Zweck war es von Interesse, die Zersetzung der Thiobenzaldehyde bei einer möglichst niederen Temperatur zu verfolgen. Dabei zeigte sich, dass unter gewissen Bedingungen der Zerfall der Thioaldehyde, wenn auch nicht quantitativ, so doch glatt, d. h. ohne Nebenprodukte in Stilben und freien Schwefel erfolgt. Diese Beobachtung, über welche eine kurze Veröffentlichung von Baumann und Fromm<sup>1)</sup> schon vorliegt, ist von wesentlicher Bedeutung für das Verständniss der anderen Körper, welche bei der Zersetzung der Thioaldehyde auftreten können. Mit ihr im Einklange steht die kurz nachher erfolgte Mittheilung von Barbaglia und Marquardt<sup>2)</sup>, welche fanden, dass bei längerem Erhitzen von Schwefel und Benzaldehyd auf 180° Stilben und Benzösäure gebildet werden. Da wie Barbaglia gezeigt hat beim Erhitzen von Aldehyden mit Schwefel neben den zugehörigen Säuren geschwefelte Aldehyde entstehen, so ist auch hier die Bildung des Stilbens nicht anders aufzufassen, als dass zunächst Thiobenzaldehyd entsteht, welcher in Schwefel und Stilben zerfällt. Deshalb kann ein und dieselbe kleine Menge von Schwefel bei der Reaction von Barbaglia und Marquardt eine grosse Menge Stilben erzeugen.

In der oben citirten Mittheilung von Baumann und Fromm wurde hervorgehoben, dass die verschiedenen Thiobenzaldehyde bei sehr verschiedenen Temperaturen die Spaltung in Schwefel und Stilben erfahren. Die Frage, ob dabei zunächst immer ein Zerfall in den monomolekularen Thiobenzaldehyd eintritt und dieser alsbald zerlegt wird im Sinne der Gleichung:



oder ob beim Erhitzen der polymeren Thiobenzaldehyde zunächst ein dimoleculares Thiobenzaldehyd gebildet wird:



eine Umwandlung, welche dem Verhalten des Trithioacetons beim Erhitzen analog<sup>3)</sup>. wäre, lässt sich vorläufig nicht sicher beantworten.

Erhitzt man den hochpolymerisierten Thiobenzaldehyd ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{S})_{10}$ <sup>4)</sup> über seinen Schmelzpunkt (80—90°), so erhält man eine braune sirupöse Masse, welche lauchartig riecht; bei weiterem Erhitzen wird etwas Bittermandelöl (wohl in Folge einer Verunreinigung des Thiobenzaldehyds) und wenig Schwefelwasserstoff entwickelt. Die Zersetzung in Stilben und freien Schwefel beginnt schon bei 150°, schreitet

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 1456.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 1881.

<sup>3)</sup> Baumann und Fromm, diese Berichte XXII, 1040.

<sup>4)</sup> Vergl. Baumann und Fromm, Diese Berichte XXIV, 1437.

aber bei dieser Temperatur nur sehr allmählig fort, so dass das Erhitzen Tage lang fortgesetzt werden muss, um merkliche Ausbeuten an Stilben zu erhalten.

Wir erhielten beispielsweise aus 100 g des polymeren Thiobenzaldehydes nach 55 stündigem Erhitzen auf 150 — 160° 7.6 g reinen Schwefel und 18 g Stilben. Die Trennung der Producte geschah so, dass die erkaltete Schmelze mit viel Aether gelöst wurde; der Rückstand bestand aus reinem Schwefel. Von der Lösung wurde der Aether zur Hälfte abdestillirt, dabei krystallisierte ein Theil des Stilbens aus, weitere Stilbenmengen wurden aus der Mutterlauge gewonnen, welche zuletzt ein dickflüssiges, braunes Oel darstellte. Diese Mutterlauge enthielt noch immer merkliche Mengen von Stilben, welches von ihr nicht getrennt werden konnte. Erhitzte man die Mutterlauge von Neuem, so wurde wieder Schwefel und Stilben abgeschieden.

Wesentlich schneller verläuft der Zerfall des Thiobenzaldehydes, wenn man die Temperatur bis auf 190° steigert, ohne dass dabei andere Producte gebildet werden. Erst bei ca. 200° wird dieser Verlauf ein anderer. Es beginnt eine mit der Temperatur noch weiter zunehmende Entwicklung von Schwefelwasserstoff, der in langsamem, aber regelmässigem Strome entweicht. Das Maximum dieser Gasentwicklung wird bei ca. 250° erreicht, welche aber auch hierbei viele Stunden lang anhält. Sobald eine merkliche Entbindung von Schwefelwasserstoff eintritt (der Geruch von Schwefelwasserstoff ist von Anfang an vorhanden), findet man unter den Producten neben Stilben immer auch Thionessal; den aus der Aetherlösung anschiesenden, grossen Tafeln von Stilben sind dann feine Nadeln von Thionessal beigemengt. Man bemerkt leicht, dass Schwefelwasserstoffentwicklung und das Auftreten des Thionessals Hand in Hand gehen.

Die beiden Trithiobenzaldehyde sind viel beständiger als der polymere Thiobenzaldehyd von Laurent; unter ihnen sind die  $\alpha$ -Modificationen leichter veränderlich als die  $\beta$ -Trithioaldehyde. Erhitzt man den bei 167° schmelzenden  $\alpha$ -Trithiobenzaldehyd wenig über seinen Schmelzpunkt, so entsteht ein braunes Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und viel unverändertes  $\alpha$ -Trithiobenzaldehyd enthält. Erhitzt man längere Zeit auf 180—190°, so findet sich nach einigen Stunden kein unveränderter  $\alpha$ -Trithiobenzaldehyd mehr vor, dagegen Stilben und Schwefel; auch hier schreitet die Zersetzung sehr langsam fort. Ueber 200° verläuft sie genau so, wie beim polymeren Thiobenzaldehyd; neben Stilben tritt dann Thionessal auf.

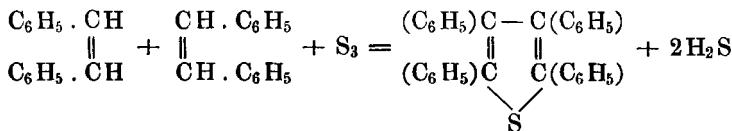
Der  $\beta$ -Trithiobenzaldehyd, welcher bei 225° schmilzt, kann bis zu dieser Temperatur unzersetzt erhitzt werden. Beim Schmelzen selbst beginnt eine Zersetzung einzutreten, welche durch Braunfärbung

und Entwickelung von Schwefelwasserstoff sich anzeigt; allein diese Reaction geht auch hier sehr langsam vor sich; denn nach mehrstündigem Erhitzen des  $\beta$ -Trithiobenzaldehyds auf ca.  $230^{\circ}$  finden sich in der Schmelze noch erhebliche Mengen des unveränderten  $\beta$ -Trithiobenzaldehyds. Die Producte der Zersetzung des  $\beta$ -Trithiobenzaldehyds enthalten neben Stilben immer Thionessal, in wechselnden Mengen je nach der Dauer des Erhitzens und der Höhe der Temperatur, was nach dem früher Gesagten ohne Weiteres verständlich ist.

## 2. Thionessal.

Die bisher mitgetheilten Beobachtungen zeigen, dass das Thionessal nicht ein primäres Zersetzungspunkt der Thiobenzaldehyde ist und legen den Schluss nahe, dass es vielmehr erst durch Einwirkung von Schwefel auf das Stilben entsteht. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung.

Das Stilben lässt sich sehr leicht durch mehrstündigtes Erhitzen mit Schwefel auf circa  $250^{\circ}$  in Thionessal verwandeln. Die Ausbeuten an Thionessal betragen nach unseren Versuchen 60—70 pCt. von dem Gewichte des Stilbens, und lassen sich ohne Zweifel noch steigern, da Nebenproducte nicht in merklicher Menge gebildet werden. Die Reaction verläuft in folgender Weise:



Diese Bildung des Thionessals aus dem Stilben liefert einen directen Beweis dafür, dass das Thionessal mit Tetraphenylthiophen identisch ist. Denn diese Reaction ist ein vollkommenes Seitenstück zu der Synthese des Thiophens selbst, welche V. Meyer und Sandmeyer<sup>1)</sup> beim Durchleiten von Aethylen durch siedenden Schwefel beobachtet haben; sie verläuft nur ungleich glatter, man möchte fast sagen, eleganter als die letztere. Es ist bemerkenswerth, dass für die Thiophengruppe durch diesen Nachweis eine Wahrnehmung Giltigkeit erlangt, die bei anderen Körpern oft gemacht worden ist, dass nämlich ein Thiophenderivat, das Thionessal, Jahrzehnte lang bekannt war, bevor die Stammsubstanz, das Thiophen, entdeckt wurde.

Als 20 g Stilben mit 6 g Schwefel (etwas mehr als der berechneten Menge) in einem Kolben im Oelbade erhitzt wurden, begann bei circa  $200^{\circ}$  die Entwicklung von Schwefelwasserstoff, welcher, um den Verlauf zu beobachten, durch Wasser geleitet wurde. Die Gasentwicklung nahm bis  $240^{\circ}$  zu, blieb einige Stunden lang ziemlich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2176.

gleichmässig, nahm dann wieder ab, hörte aber erst nach 14 Stunden ganz auf. Der Rückstand wurde aus grossen Mengen siedenden Alkohols (ca. 3 Liter) umkrystallisiert. Dabei wurden 12.4 g fast reines Thionessal erhalten, die Mutterlauge lieferte noch 2 g Krystalle vom Schmelzpunkt 145—150°, welche stilbenhaltiges Thionessal darstellten. Um das Thionessal von beigemengtem Stilben zu befreien, löst man es in nicht zu viel Benzol auf und fällt diese Lösung mit viel Alkohol; dabei bleibt alles Stilben in Lösung; das so gereinigte Thionessal schmolz bei 183—184°.

Neben dem Thionessal wurde noch ein anderer in Alkohol schwerer als dieses löslicher Körper in geringer Menge erhalten, welcher bei 240—250° schmolz. Eine Schwefelbestimmung ergab nur 4.47 pCt., während das Thionessal 8.24 pCt. Schwefel enthält.

Die Analyse des aus dem Stilben gewonnenen Thionessals ergab folgende Werthe:

I. 0.230 g Substanz gaben 0.7286 g Kohlensäure = 86.05 pCt. Kohlenstoff und 0.111 g Wasser = 5.32 pCt. Wasserstoff.

II. 0.0914 g Substanz gaben 0.053 g Baryumsulfat = 7.96 pCt. Schwefel.

Berechnet für C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> S			Gefunden	
			I.	II.
C <sub>28</sub>	336	86.60	86.05	— pCt.
H <sub>20</sub>	20	5.15	5.32	— »
S	32	8.24	—	7.96 »
	388	99.99		

Bei einer Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult<sup>1)</sup> mit Naphtalin wurden folgende Werthe beobachtet:

	g Substanz	g Naphtalin	beobachtete Depression	Gefunden	Berechnet für C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> S
Thionessal	0.3694	10	0.68°	380.3	388

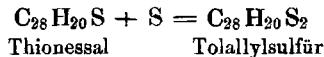
Das Thionessal lässt sich nach dem geschilderten Verfahren leicht in grösseren Mengen darstellen; natürlich ist es dafür nicht erforderlich das Stilben zu isoliren, es ist vielmehr bequemer, den Thiobenzaldehyd zu diesem Zwecke so lange auf 240—250° zu erhitzen, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat.

Thionessal löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellrother Farbe, welche beim Erwärmen in kirschrot übergeht. Fügt man etwas Isatin hinzu, so entsteht bei vorsichtigem Erwärmen eine dunkelgrüne Färbung.

<sup>1)</sup> Hierzu diente der von Baumann und Fromm beschriebene Apparat (diese Berichte XXIV, 1432), dessen Cylinder indessen statt 3 nur 2 Centimeter Durchmesser besass. Dadurch waren 10 g Naphtalin für eine Bestimmung ausreichend.

### 3. Tolallylsulfür.

Während die Ueberführung von Stilben in Thionessal ohne Weiteres gelang, ist es uns nicht möglich gewesen, dieses durch weiteres Erhitzen mit Schwefel in Tolallylsulfür zu verwandeln, entsprechend der Gleichung:



Wir haben weder durch längeres noch durch kürzeres Erhitzen auf verschieden hohe Temperaturen von Stilben oder Thionessal mit Schwefel eine Spur dieses Körpers erhalten. Das Tolallylsulfür bildet sich auch bei keiner Art des Erhitzens aus den Thiobenzaldehyden, während man es regelmässig erhält beim Erhitzen von Benzylsulfid, Benzyldisulfid und bei der Destillation von Phenylessigsäure mit Schwefel.

Um den Körper kennen zu lernen, stellten wir uns eine kleine Menge desselben aus Benzyldisulfid dar, und reinigten es in der von Forst (loc. cit.) angegebenen Weise. Das so gewonnene Präparat krystallisierte aus heissem Weingeist in glänzenden Blättchen und schmolz bei 174°. Eine Schwefelbestimmung ergab 14.81 pCt., während Tolallylsulfür 15.24 pCt. Schwefel enthält. Um zunächst die Frage nach der Grösse des Moleküls des Tolallylsulfürs zur Entscheidung zu bringen, wurde eine Raoult'sche Bestimmung ausgeführt, wobei folgende Werthe sich ergaben:

	g Substanz	g Naphtalin	beobachtete Depression	Molekulargewicht Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> S
Tolallylsulfür	0.2347	10	0.83°	197	210

Damit ist die von Märcker dem Tolallylsulfür zugeschriebene Formel als richtig erwiesen worden.

Die Bedingungen der Entstehung des Thionessals und des Tolallylsulfürs fallen, wie im Obigen gezeigt wurde, keineswegs zusammen. Der Tolallylsulfür entsteht vielmehr nur bei denjenigen

Reactionen, wo die Sulfidbindung  $\begin{array}{c} \text{RCH}_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{S} \end{array}$  schon vorhanden ist, oder  $\begin{array}{c} \text{RCH}_2 \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array}$

bei einer ersten Phase der Reaction (Benzyldisulfid, Einwirkung von Schwefel auf Phenylessigsäure) gebildet wird. Da Dorn aus dem Tolallylsulfür durch Oxydation Oxylepiden erhalten hat, welches 4 Phenylgruppen enthält, muss auch das Tolallylsulfür (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-Gruppen besitzen, danach kann dem Tolallylsulfür nicht wohl eine andere Con-

stitution als die folgende:  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{C} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array}$  zukommen. Statt der wenig verständlichen Bezeichnung Tolallylsulfür wird man diesem Körper

richtiger den Namen Tolansulfid beilegen. Ueber das Ergebniss von Versuchen, welche für diese Auffassung einen directen Beweis erbringen sollen, wird an anderer Stelle berichtet werden. Bei einem Theil der vorstehenden Versuche sind wir von Hrn. K. Kopp auf's eifrigste unterstützt worden, welchem wir hierfür zu bestem Danke verpflichtet sind.

Freiburg i. B. Universitätslaboratorium.

---

Nächste Sitzung: Montag, 9. November 1891, Abends  $7\frac{1}{2}$  Uhr,  
im Grossen Hörsaal des chemischen Universitäts-Laboratoriums  
Georgenstrasse 35.

---