

Structur des Natriumsalzes fest und versuchen die Bildung des Lacton-äthers aus dem chinoïden Salz durch eine Reihe intermediärer Phasen dieser Reaction zu erklären. So lange die chinoïde Natur der Salze nicht besser bewiesen ist als bisher, liegt nach unserer Ansicht keine Nöthigung für eine wie immer geartete complicirte Erklärungsweise dieses Vorganges vor, und man kann bis auf Weiteres den Salzen dieselbe Structur zuschreiben wie den Aethern. Wir beziehen uns in diesem Punkte auf das bereits Gesagte und bemerken nur noch, dass ausser den bereits angeführten noch andere, theilweise in der Arbeit von Friedländer publicirte Beobachtungen gegen die aufgestellte Constitutionsformel des Oxims zu sprechen scheinen. So z. B. ist das Reductionsproduct des Oxims in Salzsäure unlöslich, während das Oxim selbst ein salzsaures Salz liefert.

## 27. E. Wörner: Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Trithioaldehyde.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Baumann und Fromm<sup>1)</sup>, welche das Verhalten von Benzaldehyd, Anisaldehyd, Methyl- und Isobutylsalicylaldehyd, Zimmtaldehyd und Furfurol gegen Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von alkoholischer Salzsäure untersuchten, erhielten aus diesen Aldehyden, je nach Concentration der Säure und Temperatur der Aldehydlösung, immer je zwei stereoisomere Trithioderivate, eine niedriger schmelzende  $\alpha$ -Form und eine höher schmelzende  $\beta$ -Form. Diese isomeren Trithioderivate aromatischer Aldehyde entsprechen durchaus den beiden längst bekannten Trithioacetaldehyden, deren Isomerie von Baumann und Fromm<sup>2)</sup> als stereochemische nachgewiesen worden ist.

Kopp, welcher die Versuche von Baumann und Fromm fortsetzte, fand, dass die drei isomeren Oxybenzaldehyde auffälligerweise immer nur je ein Trithioderivat liefern, welches durch Jod nicht verändert und deshalb als  $\beta$ -Modification bezeichnet wurde<sup>3)</sup>. Da Baumann und Fromm vom Methyl-Isobutylsalicylaldehyd und Anisaldehyd sowohl die  $\alpha$ - wie die  $\beta$ -Trithioderivate erhalten hatten, so konnte das Ausbleiben der Isomerie-Erscheinungen — Fehlen der  $\alpha$ -Form — nicht wohl anders als durch den Einfluss der nicht substituirten Hydroxylgruppe bedingt sein. Einige Versuche schienen ferner dafür zu sprechen, dass auch bei den benzoylirten Oxyaldehyden in jedem Falle nur je ein Trithioderivat erzielt werden kann, in-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1035, 2605; 23, 1869; 24, 1439.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 2696; 24, 1463.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 277, 342.

dessen ist diese Erscheinung bei den Benzoylderivaten noch nicht genügend sicher gestellt.

Dieses eigenthümliche Verhalten der Oxybenzaldehyde legte die Frage nahe, ob und welche anderen Substituenten im Molekül des Benzaldehyds auf das Zustandekommen der Isomerie der Trithioaldehyde von Einfluss sind.

Ueber die Ergebnisse der Untersuchung dieser Frage, mit welcher mich Hr. Professor Baumann betraute, soll im Nachstehenden berichtet werden.

Versuche mit Paroxybenzaldehyd. Bevor weitere Versuche mit substituirten Benzaldehyden unternommen wurden, galt es in erster Linie durch möglichst eingehende Versuche festzustellen, ob die von Kopp gemachten Beobachtungen unbedingt richtig waren.

Zu diesem Zwecke wurden 10procentige alkoholische Lösungen von Paroxybenzaldehyd mit wechselnden, aber stets geringen Mengen von alkoholischer Salzsäure (5—10 pCt.) versetzt, damit hierdurch die Bildung der  $\alpha$ -Modification möglichst begünstigt werde.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs fand aus dem gleichen Grunde bei einer möglichst niederen Temperatur ( $-20^{\circ}$ ) statt.

Wie Baumann und Fromm gezeigt haben, wird unter diesen Bedingungen nur die  $\alpha$ -Modification gebildet, während die  $\beta$ -Modification so gut wie gar nicht entsteht. Nachdem die Lösungen 2—3 Stunden mit Schwefelwasserstoff gesättigt waren, schieden sich wenige nadelförmige Krystalle ab. Zur Abscheidung der geschwefelten Producte wurde Wasser allmählich zugesetzt, solange bis die dabei gebildeten Krystalle sich nicht weiter vermehrten. Der Krystallbrei wurde abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Bei jeder einzelnen Krystallisation wurde Schmelzpunkt, Löslichkeit und Verhalten gegen Jod in Jodäthyl untersucht. Dabei zeigte sich, dass immer, auch bei der sorgfältigsten Aufarbeitung aller Mutterlaugen, nur der von Kopp<sup>1)</sup> schon beschriebene  $\beta$ -Körper vom Schmelzpunkt  $215^{\circ}$  vorhanden war.

Lässt man das Condensationsmittel ganz weg und leitet Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung von Paroxybenzaldehyd, so findet die Schwefelung nur sehr langsam statt. Nach zweistündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff hatte der Aldehyd noch keinen Schwefel gebunden. Nach sechs Stunden fanden sich ganz geringe Mengen schwefelhaltiger Verbindungen, deren Menge allmählich zunahm. Nach 8—10 stündigem Stehen im verschlossenen Gefässe lieferte die Lösung auf Zusatz von Wasser weisse, verfilzte Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 277, 349.

bei 215° schmolzen, mithin den Schmelzpunkt des  $\beta$ -Trithioparoxybenzaldehyds zeigten.

Auch hier konnte kein anderes schwefelhaltiges Product nachgewiesen werden, wohl aber geringe Mengen unveränderten Paroxybenzaldehyds, welche sich stets der Schwefelung entzogen.

Beim Benzoyliren lieferten die Nadeln ein Benzoylproduct, welches bei 225° schmolz, mithin ebenfalls mit dem Benzoyl- $\beta$ -Trithioparoxybenzaldehyd Kopp's<sup>1)</sup> identisch war.

Diese Bildung des reinen  $\beta$ -Trithiokörpers ohne Beimengung von polymeren Körpern und ohne dass ein Condensationsmittel zugegen war, ist sehr bemerkenswerth, weil dadurch der Paroxybenzaldehyd sich wesentlich von den anderen, bisher untersuchten Aldehyden der aromatischen Reihe unterscheidet.

Der  $\beta$ -Trithioparoxybenzaldehyd krystallisirt wie die meisten  $\beta$ -Trithioderivate mit Krystallbenzol, von welchem er zwei Moleküle aufnimmt. Kopp<sup>2)</sup> hat früher gefunden, dass der  $\beta$ -Körper mit drei Molekülen Krystallalkohol krystallisirt. Der  $\beta$ -Trithioparoxybenzaldehyd ist in Benzol fast ganz unlöslich; kocht man ihn aber mit Benzol, so wird letzteres, ohne dass zuvor eine Lösung erfolgt, aufgenommen. Dabei bemerkt man, dass das Volum des in Benzol ungelösten Körpers sich plötzlich vermehrt. Die Krystalle verlieren beim Trocknen an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil des Benzols.

Analysen: Ber. für  $C_{21}H_{18}S_3O_3 + 2C_6H_6$ .

Procente: Benzol 27.46.

Gef. » » 27.05.

Ber. für  $C_{21}H_{18}S_3O_3$ .

Procente: C 60.87, H 4.35, S 23.19.

Gef. » » 60.72, » 4.69, » 23.11.

Durch vorstehende Versuche war die Richtigkeit der Kopp'schen Beobachtung<sup>3)</sup>, dass sich bei den Oxybenzaldehyden nur ein Trithiokörper bildet, erwiesen. Aus dem Umstande, dass dieses Trithioderivat durch Jod nicht verändert wurde, hat schon Kopp geschlossen, dass in ihm die  $\beta$ -Modification vorliege. Ein directer Beweis fehlte aber noch. Es schien mir nicht unwichtig, diese Frage durch einen exacten Versuch zur Entscheidung zu bringen.

Zu diesem Zwecke wurde der Paroxybenzaldehyd benzylirt. Leicht lässt sich der Benzylparoxybenzaldehyd ( $C_6H_4CHOOC_7H_7$ ) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von alkoholischer Salzsäure in das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Trithioderivat verwandeln, welche in Löslichkeit und Schmelzpunkt erhebliche Unterschiede zeigen. Anderer-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 277, 349.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 277, 349.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 277, 344.

seits wurde aus Trithioparoxybenzaldehyd in alkalischer Lösung durch Schütteln mit Benzylchlorid ein Tribenzylderivat erhalten, welches mit dem aus dem Benzylparoxybenzaldehyd gewonnenen  $\beta$ -Trithiokörper identisch war.

### I. Versuche mit Benzylparoxybenzaldehyd.

Schüttelt man die stark alkalische Lösung des Paroxybenzaldehyds in 10procentiger Natronlauge mit der berechneten Menge Benzylchlorid, bis der Geruch des letzteren beinahe verschwunden ist, und vertreibt den Rest des Benzylchlorids mit Wasserdampf, so erhält man den Benzylkörper als gelbes Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Der alkalischen Lösung kann durch Ausschütteln mit Aether noch eine kleine Menge des Benzylproducts entzogen werden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem, verdünnten Alkohol erhält man es in kurzen, derben Nadeln, welche bei  $72^{\circ}$  schmelzen.

Sie lösen sich ziemlich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aether, schwer in kaltem, etwas reichlicher in heissem Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}O_2$ .

Procente: C 79.24, H 5.66.

Gef. » » 79.24, » 6.02.

Zur Gewinnung des  $\alpha$ -Trithiobenzylparoxybenzaldehyds sättigt man 5procentige alkoholische Lösungen von Benzylparoxybenzaldehyd nach Vermischen mit  $\frac{1}{4}$  Vol. alkoholischer Salzsäure bei niederer Temperatur mit Schwefelwasserstoff. Nach kurzer Zeit beginnen Krystalle des Thiokörpers sich abzuscheiden, welche sich nach 6- bis 8stündigem Stehen nicht mehr vermehren. Die abgesaugten, gewaschenen und getrockneten Krystalle werden in heissem Benzol aufgenommen. Beim Erkalten liefert die heisse Benzollösung Nadeln, welche durch Absaugen von der Benzolmutterlauge getrennt werden. Die keine Krystalle mehr liefernde Mutterlauge wird völlig verdunstet und der trockene Rückstand mehrmals aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann weisse Nadeln des  $\alpha$ -Trithiobenzylparoxybenzaldehyds, welche bei  $127^{\circ}$  schmelzen.

Sie lösen sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform, sehr leicht in Benzol und Aceton.

Durch Jod wird der  $\alpha$ -Körper in den  $\beta$ -Körper übergeführt.

Analyse: Ber. für  $C_{42}H_{36}O_3S_3$ .

Procente: C 73.68, H 5.26, S 14.03.

Gef. » » 73.40, » 5.34, » 13.88.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin (nach Raoult) ergab den Werth 658, während die Formel  $C_{42}H_{36}O_3S_3$  die Zahl 684 erfordert.

Der  $\beta$ -Trithiobenzylparoxybenzaldehyd scheidet sich aus den Benzollösungen des geschwefelten Products, welches bei der Gewinnung des  $\alpha$ -Körpers erhalten wird, in weissen Nadeln ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol schmelzen sie bei 198—199°. Sie enthalten 2 Mol. Krystallbenzol, verlieren aber einen grossen Theil davon schon bei gewöhnlicher Temperatur. Der  $\beta$ -Körper ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich wie der  $\alpha$ -Trithioaldehyd.

Bei Anwendung von  $\frac{1}{4}$  Vol. alkoholischer Salzsäure als Condensationsmittel wird fast gleichviel  $\alpha$ - und  $\beta$ -Körper gebildet. Die Gesamtausbeute an Trithioprodukt ist nahezu quantitativ.

Analysen: Ber. für  $C_{42}H_{36}O_3S_3 + 2C_6H_6$ .

Procente: Benzol 18.57.

Gef. » » 19.02.

Ber. für  $C_{42}H_{36}O_3S_3$ .

Procente: C 73.68, H 5.26, S 14.03.

Gef. » » 73.52, » 5.35, » 14.18.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalin ergab 673, während die Formel 684 erfordert.

Beim Schütteln einer stark alkalischen Lösung von  $\beta$ -Trithioparoxybenzaldehyd in 10procentiger Natronlauge mit der berechneten Menge Benzylchlorid erhält man nach 12 bis 24 Stunden weisse, krystallinische Abscheidungen des Benzylproducts, welches abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen wird. Die trockene Substanz wird mehrmals aus heissem Benzol umkrystallisirt, wodurch sie in weissen Nadeln erhalten wird, welche bei 198—199° schmelzen. Sie sind mit dem aus dem Benzylparoxybenzaldehyd erhaltenen  $\beta$ -Trithiokörper identisch.

Beim Benzyliren des Trithioparoxybenzaldehyds ist jedes Erwärmen zu vermeiden, weil die Natronlauge den Oxybenzaldehyden in der Wärme Schwefel entzieht.

## II. Versuche mit Vanillin.

Sättigt man eine alkoholische Lösung von Vanillin mit Schwefelwasserstoff, so färbt sich die Lösung zwar dunkler, es geht jedoch kein Schwefel in das Vanillin, selbst nicht, wenn die gesättigte Lösung mehrere Tage im verschlossenen Gefässe steht. Die Bildung eines Trithioproducts gelingt dagegen leicht, wenn der alkoholischen Vanillinlösung nur 3—5 pCt. alkoholische Salzsäure zugesetzt wird. Schon nach kurzer Zeit beginnen dann weisse, krystallinische Abscheidungen des Trithiovanillins, welche sich nach mehrstündigem Stehen zu fast quantitativer Ausbeute vermehren, da nur ganz geringe Mengen Vanillin sich hierbei der Schwefelung entziehen. Das geschwefelte Product lässt sich aus heissem Alkohol, besser aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisiren und bildet

dann weisse Nadeln, welche bei  $220^{\circ}$  sich roth zu färben beginnen und bei  $235-237^{\circ}$  zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen. Bei der sorgfältigen und vollständigen Aufarbeitung aller Mutterlaugen wurde immer nur der bei  $235-237^{\circ}$  schmelzende Körper gewonnen.

Das Trithiovanillin löst sich schwer in Alkohol, Benzol Aether, Eisessig, leichter in Chloroform und Aceton.

Kocht man die Krystalle mit Benzol, so nehmen sie zwei Moleküle Krystallbenzol auf.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{24}O_6S_3 + 2C_6H_6$ .

Procente: Benzol 23.63.

Gef. » » 23.83.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{24}O_6S_3$ .

Procente: C 57.14, H 4.77, S 19.04.

Gef. » » 57.01, » 5.02, » 19.4.

Vom Vanillin ist also auch nur ein — gegen Jod beständiges — Trithioderivat zu erhalten, was im Einklange mit den Erfahrungen bei den übrigen Oxybenzaldehyden steht.

Kocht man das Trithiovanillin mit Aetzkali, so wird ebenfalls Schwefel abgespalten.

Trithiobenzoylvanillin. Schüttelt man die Lösung des Trithiovanillins in überschüssiger 10procentiger Natronlauge mit der berechneten Menge Benzoylchlorid, so erhält man ein festes Benzoylproduct, welches durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol leicht rein erhalten werden kann. Es bildet weisse Nadelchen, welche bei  $155^{\circ}$  zu sintern beginnen und bei  $164^{\circ}$  schmelzen.

Leitet man in die alkoholisch-salzsäure Lösung von Benzoylvanillin Schwefelwasserstoff, so erhält man denselben Körper vom Schmp.  $164^{\circ}$  in reichlicher Ausbeute. Auch in diesem Falle konnte die Bildung der  $\alpha$ -Modification nicht nachgewiesen werden.

Das Trithiobenzoylvanillin ist in Chloroform und Aceton leicht löslich, schwerer in Benzol, nur sehr wenig in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. für  $C_{45}H_{36}O_9S_3$ .

Procente: C 66.17, H 4.41, S 11.76.

Gef. » » 65.32, 65.94, » 4.56, 4.52, » 11.56.

Die Molekulargrösse wurde nach Raoult in Naphtalin zu 807 gefunden, während der trimolekulare Körper 816 erfordert.

Das zu obigen Versuchen nöthige Benzoylvanillin wurde durch Schütteln von äquivalenten Mengen Vanillin und Benzoylchlorid mit viel überschüssiger 10procentiger Natronlauge dargestellt. Das rohe Benzoylproduct wird abgesaugt und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Es bildet weisse, geschmack- und geruchlose Nadelchen, welche bei  $75^{\circ}$  schmelzen. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Chloro-

form, Aether, etwas schwerer in Benzol und nur ganz wenig in Wasser.

Tiemann und Haarmann erwähnen gelegentlich, dass das Vanillin ein Benzoylderivat bilde<sup>1)</sup>. Da der Körper noch nicht analysirt zu sein scheint, so mögen die von mir gefundenen Werthe hier Platz finden.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{12}O_4$ .

Procente: C 70.31, H 4.68.

Gef.        »        » 70.13,    » 4.77.

### III. Versuche mit Methylvanillin.

Das Methylvanillin wurde nach der von Tiemann gegebenen Vorschrift durch Kochen von Vanillinkalium mit Methyljodid und Holzgeist gewonnen<sup>2)</sup>.

Während beim Vanillin nur ein Trithioderivat erhalten wurde, welches der  $\beta$ -Modification entspricht, kann man vom Methylvanillin mit Leichtigkeit beide stereoisomeren Formen erzeugen.

$\alpha$ -Trithiomethylvanillin. 5 g Methylvanillin werden in 90 ccm Alkohol gelöst und mit 10 ccm alkoholischer Salzsäure versetzt. Die auf  $-15$ — $20^\circ$  abgekühlte Mischung wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Krystalle ab, und nach wenigen Stunden ist die Lösung zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden abgesaugt und getrocknet. Die Mutterlauge liefert nach Füllen mit Wasser noch eine kleine Menge Substanz. Zur Trennung des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Körpers wird die trockene Substanz mit kaltem Benzol digerirt, dabei löst sich nur der  $\alpha$ -Körper, während die  $\beta$ -Modification ungelöst bleibt. Versetzt man die Benzollösung vorsichtig mit Alkohol, so erhält man kleine Nadeln des  $\alpha$ -Trithiomethylvanillins, welche durch mehrmaliges Lösen in Benzol und Füllen mit Alkohol rein erhalten werden. Sie schmelzen bei  $168^\circ$ .

Der Körper ist in Benzol ungemein leicht löslich, schwerer in Chloroform und Aceton, sehr schwer in Alkohol.

Versetzt man die Benzollösung mit etwas Jod, so erstarrt dieselbe fast momentan zu Nadeln des  $\beta$ -Körpers.

Analyse: Ber. für  $C_{27}H_{30}O_6S_3$ .

Procente: C 59.34, H 5.49, S 17.56.

Gef.        »        » 58.88,    » 5.59,    » 17.27.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin nach Raoult ergab 560, während der bimolekulare Körper 546 erfordert.

Nach dem geschilderten Verfahren erhält man ungefähr  $\frac{1}{10}$  der  $\alpha$ -Modification und  $\frac{9}{10}$  der  $\beta$ -Modification vom Gewichte des angewandten Methylvanillins.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 620.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 8, 1135.

Zur Darstellung des  $\beta$ -Trithiomethylvanillins lässt man Schwefelwasserstoff auf eine 5procentige alkoholische Methylvanillinlösung, welcher das gleiche Volum alkoholischer Salzsäure zugefügt wurde, einwirken. Das geschwefelte Product scheidet sich hierbei rascher ab und enthält nur noch Spuren des  $\alpha$ -Körpers. Das ausgeschiedene Thioproduct wird aus heissem Benzol umkrystallisirt. Man erhält das  $\beta$ -Trithiomethylvanillin in weissen, glänzenden Nadeln, welche bei  $220^{\circ}$  schmelzen und zwei Moleküle Krystallbenzol enthalten.

Die grosse Aehnlichkeit zwischen Benzol und Thiophen legte den Gedanken nahe, ob vielleicht Krystallthiophen an Stelle des Krystallbenzols in das Molekül der Trithioaldehyde eintreten könnte. Das ist in der That der Fall. Wird das benzolfreie  $\beta$ -Trithiomethylvanillin in heissem Thiophen gelöst, so erhält man beim Erkalten weisse Nadeln, welche zwei Moleküle Krystallthiophen enthalten <sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $(C_{27}H_{30}O_6S_3 + 2 C_6H_6)$ .

Procente: Benzol 22.22.

Gef. » » 22.47.

Ber. für  $(C_{27}H_{30}O_6S_3 + 2 C_4H_4S)$ .

Procente: Thiophen 23.52.

Gef. » » 23.82.

Ber. für  $C_{27}H_{30}O_6S_3$ .

Procente: C 59.34, H 5.49, S 17.58.

Gef. » » 59.07, » 5.71, » 17.61.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalin ergab die Zahl 560. Der trimolekulare Körper verlangt 546.

#### IV. Versuche mit Piperonal.

Die Trithioderivate des Piperonals verhalten sich fast völlig wie die des Methylvanillins, nur bildet sich der  $\alpha$ -Körper leicht und reichlicher als bei letzterem.

Zur Gewinnung des  $\alpha$ -Trithiopiperonals werden 10 g Piperonal in 70 ccm Alkohol gelöst, mit 30 ccm alkoholischer Salzsäure vermischt und die auf  $-15^{\circ}$  abgekühlte Mischung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Krystallen, welche nach einigen Stunden die Flüssigkeit zum Erstarren bringen. Die Krystalle werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. In der Mutterlauge bewirkt Wasserzusatz nur noch

<sup>1)</sup> Ein Versuch mit  $\beta$ -Trithiobenzaldehyd zeigte, dass auch bei diesem an Stelle von einem Molekül Krystallbenzol, ein Molekül Thiophen treten kann. Die Bestimmung des Thiophens ergab nachstehende Werthe:

Analyse: Ber. für  $(C_{21}H_{18}S_3 + C_4H_4S)$ .

Procente: Thiophen 18.66.

Gef. » » 19.07.



eine ganz geringe Trübung und Abscheidung von geschwefelten Producten. Der trocknen Substanz wird durch lauwarmes Benzol der  $\alpha$ -Körper entzogen. Die Benzollösung wird eingeeengt — wobei sich anfänglich noch Krystallnadeln des  $\beta$ -Körpers abscheiden, welche abfiltrirt werden — und zum Schluss völlig verdunstet. Der weisse Rückstand wird zur weiteren Reinigung in Chloroform aufgenommen und mit dem 2—3 fachen Volum Alkohol versetzt. Aus der anfangs trüben Mischung scheiden sich bald weisse Nadelchen ab, welche wiederholt in Chloroform gelöst und durch Alkohol gefällt werden, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr verändert. Das  $\alpha$ -Triithiopiperonal schmilzt bei  $183^{\circ}$ .

Es löst sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform, Aceton und Benzol.

Setzt man zur concentrirten Benzollösung des  $\alpha$ -Körpers etwas Jod, so scheiden sich fast momentan Nadeln des  $\beta$ -Körpers aus.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{18}O_6S_3$ .

Procente: C 57.83, H 3.62, S 19.27.

Gef. » » 57.71, » 3.68, » 18.86.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalin ergab 514, während 498 berechnet wurde.

Die Ausbeute an  $\alpha$ -Körper beträgt ungefähr 50 pCt. vom Ausgangsmaterial.

$\beta$ -Triithiopiperonal. Will man dieses ausschliesslich gewinnen, so vermischt man die weingeistigen Piperonallösungen mit dem 1 bis  $1\frac{1}{2}$  fachen ihres Volumens an alkoholischer Salzsäure und lässt dann Schwefelwasserstoff einwirken. Unter diesen Bedingungen findet die Abscheidung des Thiokörpers sehr rasch statt und die ganze Ausbeute besteht aus  $\beta$ -Körper. Das abgesaugte und getrocknete geschwefelte Product wird mehrmals aus heissem Benzol umkrystallisirt. Das  $\beta$ -Triithiopiperonal bildet weisse, verfilzte Nadeln, welche bei  $220$  bis  $225^{\circ}$  anfangen sich zu röthen und bei  $236^{\circ}$  zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Der  $\beta$ -Körper ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich wie der  $\alpha$ -Körper. Die Nadeln, welche aus heissem Benzol beim Erkalten anschliessen, enthalten 3 Mol. Krystallbenzol, welches zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Liegen an der Luft entweicht.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_6O_2SC_6H_5)_3$ .

Procente: Benzol 31.96.

Gef. » » 31.89, 31.65.

Ber. für  $C_{24}H_{18}O_6S_3$ .

Procente: C 57.83, H 3.62, S 19.27.

Gef. » » 57.44, » 3.82, » 19.04.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalin ergab 510. Berechnet wurde für  $C_{24}H_{18}O_6S_3$  498.

## V. Versuche mit Gentisinaldehyd.

Der Gentisinaldehyd wurde nach dem Verfahren von Tiemann und Reimer hergestellt.

Zur Darstellung des Trithiogentisinaldehyds sättigt man eine Lösung von 5 g Gentisinaldehyd in 20 ccm Alkohol und 2 ccm alkoholischer Salzsäure bei  $-20^{\circ}$  mit Schwefelwasserstoff und stellt in verschlossenem Gefässe bei Seite. Dabei findet keine Abscheidung statt. Die klare Lösung wird nach mehrstündigem Stehen mit dem doppelten Volum Chloroform oder Aceton vermischt, worauf sich nach kurzer Zeit glänzende Krystallnadeln des Trithiogentisinaldehyds abscheiden, welche abfiltrirt und durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Füllen mit Chloroform gereinigt werden.

Der Trithiogentisinaldehyd stellt kleine, weisse Nadeln dar, welche sich bei  $180^{\circ}$  dunkel färben und bei  $190^{\circ}$  unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Er ist in Alkohol sehr leicht löslich, schwer in Aether, fast unlöslich in Chloroform, Aceton und Benzol.

Lässt man die concentrirte weingeistige Lösung des reinen Körpers an der Luft langsam verdunsten, so erhält man kleine Nadelchen, welche zwei Moleküle Krystallalkohol enthalten. Dagegen gelang es nicht, die Aufnahme von Krystallbenzol zu bewirken, was vielleicht durch die Unlöslichkeit dieses Körpers in Benzol seine Erklärung findet.

Gegen Jod in Jodäthyl ist der Körper beständig.

Beim Kochen mit Aetzkali und Bleiacetat bildet sich schwarzes Schwefelblei, indem auch hier Schwefel abgespalten wird.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{18}O_6S_3 + 2 C_2H_5OH$ .

Procente: Alkohol 12.83.

Gef. » » 13.2.

Ber. für  $C_{21}H_{18}O_6S_3$ .

Procente: C 54.54, H 3.89, S 20.78.

Gef. » » 54.34, » 4.34, » 20.50.

Die Ausbeuten betragen ungefähr 50 pCt. des verwendeten Aldehyds.

Neben dem beschriebenen Trithioderivat liess sich kein zweites isomeres Product nachweisen; dagegen lieferte der dimethylirte Gentisinaldehyd wiederum die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modification.

$\alpha$ -Trithiodimethylgentisinaldehyd. Schwefelt man weingeistige 5 procentige Lösungen von Dimethylgentisinaldehyd, denen zuvor  $\frac{1}{4}$  Volum alkoholische Salzsäure zugesetzt worden, bei niedriger Temperatur, so erhält man krystallinische Abscheidungen, welche aus einem Gemenge des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Trithiodimethylgentisinaldehyds bestehen. Das trockene geschwefelte Product wird in heissem Benzol aufgenommen und die beim Erkalten und theilweisen Verdunsten sich abscheidenden Krystallisationen des  $\beta$ -Körpers durch Abfiltriren entfernt.

Die Mutterlauge wird dann völlig verdunstet und der ganz trockene Rückstand mit heissem Alkohol, dem 5—10 pCt. Chloroform zugesetzt sind, ausgekocht. Beim Verdunsten des Chloroforms und Alkohols scheidet sich der  $\alpha$ -Körper als weisses, krystallinisches Pulver ab, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren einen constanten Schmelzpunkt zeigt.

Der so gewonnene  $\alpha$ -Trithiodimethylgentisinaldehyd stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar, welches bei 95—96° schmilzt. Es löst sich leicht in Benzol, Aceton, Chloroform, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Aether. Jod lagert den  $\alpha$ -Körper leicht in den  $\beta$ -Körper um.

Analyse: Ber. für  $C_{27}H_{30}O_6S_3$ .

Procente: C 59.34, H 5.49, S 17.58.

Gef. » » 59.01, » 5.58, » 17.27.

Das Molekulargewicht, in Naphtalin nach Raoult bestimmt, wurde zu 560 gefunden, während die Formel  $C_{27}H_{30}O_6S_3$  546 verlangt.

Der  $\beta$ -Trithiodimethylgentisinaldehyd krystallisirt aus den heissen Benzollösungen, wie oben erwähnt, und wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol in weissen Nadelchen erhalten, welche bei 180° schmelzen. Sie enthalten zwei Moleküle Krystallbenzol, verlieren einen grossen Theil aber schon beim Liegen an der Luft, während der Rest erst nach längerem Trocknen bei 120° weggeht.

Der  $\beta$ -Körper löst sich ziemlich schwer in kaltem Chloroform, leichter in der Wärme, reichlich in Benzol, Aceton, fast gar nicht in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{27}H_{30}O_6S_3 + 2 C_6H_6$ .

Procente: Benzol 22.22.

Gef. » » 22.03.

Ber. für  $C_{27}H_{30}O_6S_3$ .

Procente: C 59.34, H 5.49, S 17.58.

Gef. » » 59.13, » 5.67, » 17.30.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult ergab die Zahl 532. Berechnet wurde für  $C_{27}H_{30}O_6S_3$  546. Die Ausbeute an  $\alpha$ -Derivat beträgt ungefähr 15 pCt., die an  $\beta$ -Derivat 80 pCt. vom Ausgangsmaterial.

Während Vanillin und Gentisinaldehyd nur ein Trithioderivat liefern, erhält man ohne Schwierigkeit die beiden stereoisomeren Formen bei den Methyläthern dieser Oxybenzaldehyde und dem Piperonal. Diese Versuche zeigen also wiederum, dass lediglich das Vorhandensein der nicht substituirten Hydroxylgruppe das Ausbleiben der  $\alpha$ -Form bedingt. Nach diesen Feststellungen wurde zur Untersuchung des Einflusses anderer Substituenten geschritten.

## VI. Versuche mit Cuminaldehyd.

Leitet man in eine weingeistige Cuminaldehydlösung, der  $\frac{1}{2}$  Volum alkoholische Salzsäure zugesetzt worden, Schwefelwasserstoff, so erhält man neben geringen Mengen krystallinischer Substanz reichlich grüne ölige Massen, welche aus Condensationsproducten des Cuminaldehyds und polymeren Thioprodukten bestehen. Die Bildung dieser öligen Körper wird vermieden, wenn man die gut gekühlte Lösung von 5 g Cuminaldehyd in 20 ccm Alkohol mit 30 ccm ebenfalls auf  $-15^{\circ}$  abgekühlter alkoholischer Salzsäure vermischt und bei  $-15^{\circ}$  mit Schwefelwasserstoff sättigt. Es scheidet sich dann nach einiger Zeit ein weisses, krystallinisches Product aus, welches merkwürdigerweise ganz aus  $\alpha$ -Trithiocuminaldehyd besteht und nur geringe, ölige Beimengungen enthält. Beim Umkrystallisiren aus einer Mischung gleicher Volumina Chloroform und Alkohol erhält man lange, weisse Nadeln, welche bei  $165^{\circ}$  schmelzen.

Der Körper löst sich sehr leicht in Benzol, etwas schwieriger in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol und Aether.

Setzt man zur concentrirten Benzollösung etwas Jod, so bilden sich nach einiger Zeit Krystalle des  $\beta$ -Körpers, welcher nachstehend beschrieben wird.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{36}S_3$ .

Procente: C 73.17, H 7.31, S 19.51.

Gef. » » 72.87, » 7.38, » 19.24.

Der  $\beta$ -Trithiocuminaldehyd konnte nie direct durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cuminaldehyd erhalten werden. Es liegt also hier die umgekehrte Erscheinung vor wie bei den Oxybenzaldehyden, aus denen direct immer nur die  $\beta$ -Modification gewonnen werden konnte. Indessen muss bemerkt werden, dass Versuche, bei welchen ein grosser Ueberschuss von alkoholischer Salzsäure angewendet wurde, in vorliegendem Falle nicht angestellt werden konnten, weil der Cuminaldehyd dabei sehr leicht Condensationserscheinungen zeigt, welche auch bei starker Abkühlung zur Bildung von grünen, harzigen Producten führen. Die  $\beta$ -Modification wurde deshalb nur durch Umlagerung des  $\alpha$ -Trithioderivats gewonnen.

Setzt man zu Lösungen des  $\alpha$ -Körpers in Benzol etwas Jod, so scheiden sich bei genügender Concentration schon nach einiger Zeit, sonst bei langsamem Verdunsten des Benzols, Nadeln des  $\beta$ -Körpers aus, welche durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol weiter gereinigt werden. Die weissen Nadeln des reinen Körpers schmelzen bei  $205^{\circ}$ . Aus heissen, concentrirten Benzollösungen erhält man beim Erkalten und Verdunsten Nadeln, welche 3 Moleküle Krystallbenzol enthalten.

Der  $\beta$ -Körper löst sich in allen Lösungsmitteln schwerer wie der  $\alpha$ -Körper.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{36}S_3 + 3 C_6H_6$ .

Procente: Benzol 32.23.

Gef. » » 31.85.

Ber. für  $C_{30}H_{36}S_3$ .

Procente: C 73.17, H 7.31, S 19.51.

Gef. » » 73.06, » 7.47, » 19.41.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab nach mehrfach erwähnter Methode 476, während 492 berechnet wurde.

## VII. Versuche mit Meta- und Paratoluylaldehyd.

Die zu nachstehenden Versuchen nöthigen Toluylaldehyde wurden nach dem Étard'schen Verfahren aus den entsprechenden Xylole und Chromylchlorid erhalten. Es wurde dabei nach der von Bornemann<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift gearbeitet, wobei befriedigende Ausbeuten erhalten wurden.

$\alpha$ -Trithiometatoluylaldehyd. In 5procentige weingeistige Lösungen von Metatoluylaldehyd, welche mit einem gleichen Volumen alkoholischer Salzsäure versetzt waren, wurde unter Köhlen Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch weisse Krystalle erhalten wurden, welche nach Lösen in heissem Benzol beim Erkalten Krystalle des später zu beschreibenden  $\beta$ -Trithioderivats lieferten. Versetzt man die von diesem Körper abfiltrirte Mutterlauge mit Alkohol, so scheiden sich, in dem Maasse wie das Benzol verdunstet, Krystalle des  $\alpha$ -Trithiometatoluylaldehyds aus, welche durch mehrmaliges Lösen in kaltem Benzol und vorsichtiges Füllen mit Alkohol gereinigt werden.

Der  $\alpha$ -Trithiometatoluylaldehyd bildet weisse Nadeln, welche bei  $144^{\circ}$  schmelzen. In Benzol, Chloroform, Aceton ist er leicht löslich, schwer in Alkohol und Aether. Jod führt ihn leicht in den  $\beta$ -Körper über.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{24}S_3$ .

Procente: C 70.59, H 5.88, S 23.52.

Gef. » » 70.38, » 6.00, » 23.22.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin nach Raoult ergab den Werth 413, während die Formel  $C_{24}H_{24}S_3$  408 erfordert.

Die Krystalle des  $\beta$ -Trithiometatoluylaldehyds, welche bei der Darstellung des  $\alpha$ -Körpers erhalten wurden, werden mehrmals aus heissem Benzol oder einer heissen Mischung von Benzol und Aceton umkrystallisirt, wodurch weisse, glänzende Nadeln erhalten werden, welche bei  $225^{\circ}$  schmelzen. Die aus reinem Benzol erhaltenen Krystalle enthalten 3 Mol. Krystallbenzol.

Er löst sich reichlich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Aether und fast gar nicht in Alkohol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1464.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{24}S_3 + 3 C_6H_6$ .

Procente: Benzol 36.44.

Gef. » » 36.86.

Ber. für  $C_{24}H_{24}S_3$

Procente: C 70.59, H 5.88, S 23.52.

Gef. » » 70.36, » 6.10, » 23.16.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab nach bekannter Methode die Zahl 390. Der trimolekulare Körper verlangt 408. Die Ausbeute an  $\alpha$ -Körper beträgt  $\frac{1}{4}$ , die an  $\beta$ -Körper  $\frac{3}{4}$  vom Gewichte des Ausgangsmaterials.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Paratoluylaldehyd unter den Bedingungen, welche beim Metatoluylaldehyd beschrieben wurden, erhält man ebenfalls ein weisses geschwefeltes Product, welches aus einem Gemenge des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Körpers besteht. Zur Trennung und Gewinnung des  $\alpha$ -Trithioparatoluylaldehyds wird die Substanz wiederholt aus heissem Aceton umkrystallisirt. Hierbei bleibt der  $\alpha$ -Körper in der Mutterlauge. Letztere wird mit Wasser gefällt und der ausgefallene  $\alpha$ -Körper mehrmals aus verdünntem Aceton umkrystallisirt. Er stellt weisse Nadeln dar, welche bei  $149-150^0$  schmelzen.

Er löst sich leicht in Aceton, etwas schwerer in Benzol und Chloroform. Alkohol und Aether nehmen fast nichts auf.

Jod führt den  $\alpha$ -Körper leicht in die  $\beta$ -Modification über.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{24}S_3$ .

Procente: C 70.59, H 5.88, S 23.52.

Gef. » » 70.26, » 5.94, » 23.52.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 389, berechnet wurde 408.

Den  $\beta$ -Trithioparatoluylaldehyd erhält man aus den heissen Acetonlösungen in glänzenden, weissen Nadeln, welche bei  $180^0$  schmelzen. Aus Benzol schießt er in Nadeln mit 3 Molekülen Krystallbenzol an. Ausser in Benzol und Aceton löst er sich auch leicht in Chloroform, schwerer in Aether, aber gar nicht in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{24}S_3 + 3 C_6H_6$ .

Procente: Benzol 36.44.

Gef. » » 37.02.

Ber. für  $C_{24}H_{24}S_3$ .

Procente: C 70.59, H 5.88, S 23.52.

Gef. » » 70.47, » 5.98, » 23.49.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab die Zahl 386, während für den trimolekularen Körper 408 berechnet wurde.

Die Ausbeute an Trithioderivaten ist quantitativ. Die Menge des  $\beta$ -Körpers übersteigt die des  $\alpha$ -Körpers nur wenig.

Wie aus den Versuchen mit Cuminaldehyd, Meta- und Paratoluylaldehyd hervorgeht, gelingt es in allen drei Fällen,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Trithioderivate zu gewinnen. Die in den Benzolkern eingetretenen

Alkylgruppen verhindern die Bildung der  $\alpha$ -Trithioderivate also nicht, sie begünstigen aber das Auftreten von hoch polymeren Thioaldehyden, welche bei den Oxybenzaldehyden so gut wie gar nicht entstehen. Der Bildung dieser Producte kann bei den Homologen des Benzaldehyds durch die Gegenwart einer grösseren Menge alkoholischer Salzsäure entgegengewirkt werden.

Nach diesen mit verschiedenen Homologen des Benzaldehyds gewonnenen Resultaten wurde zum Studium der Trithioderivate von Halogensubstitutionsproducten des Benzaldehyds übergegangen.

### VIII. Versuche mit Ortho- und Parabrombenzaldehyd.

Die Brombenzaldehyde wurden ebenfalls nach dem Étard'schen Verfahren aus Ortho- und Parabromtoluol gewonnen. Hierbei wurde im Wesentlichen nach der von Bornemann für die Toluylaldehyde gegebenen Vorschrift gearbeitet. Da die Einwirkung des Chromylchlorids auf die bromhaltigen Toluole langsamer eintritt, als es bei den Xylenen der Fall ist, fand ich es zweckmässig, statt der von Bornemann vorgeschriebenen Lösungen von 15 pCt. solche von 25 — 30 pCt. an Bromtoluolen und Chromylchlorid zu verwenden. Werden die Arbeiten im Sommer ausgeführt, so ist Kühlen des Reactionsgemisches mit kaltem Wasser nöthig. Die Brombenzaldehyde sind auf diesem Wege noch nicht erhalten worden. Zur Herstellung kleinerer Mengen dieser Aldehyde ist die Methode nur zu empfehlen.

$\alpha$ -Trithioorthobrombenzaldehyd. Behandelt man stark alkoholisch salzsaure Lösungen von Orthobrombenzaldehyd mit Schwefelwasserstoff, so erhält man neben krystallinischen Abscheidungen stets auch ölige Producte, deren Bildung selbst dann nicht völlig verhindert wird, wenn in die gekühlte Aldehydlösung gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Salzsäuregas eingeleitet werden. Nach einigen Stunden ist die Einwirkung beendet. Die reichlich abgeschiedenen Krystalle, welchen ölige Producte beigemischt sind, werden abgesaugt und mit heissem Alkohol, welchem 5—10 pCt. Chloroform zugesetzt sind, ausgekocht. Die heissen Lösungen werden mit Thierkohle behandelt und zum Verdunsten bei Seite gestellt. Wenn das Chloroform und der grösste Theil des Alkohols verdunstet sind, erhält man durch Fällen mit Wasser weisse, krystallinische Abscheidungen des  $\alpha$ -Körpers, welche zur weiteren Reinigung noch mehrmals derselben Behandlung unterzogen werden.

Der  $\alpha$ -Trithioorthobrombenzaldehyd stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, welches bei 75° schmilzt. Es löst sich nur wenig in Alkohol, reichlicher in Aether, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Aceton. Setzt man zur concentrirten Benzollösung wenig Jod, so scheiden sich nach kurzer Zeit Nadelchen des  $\beta$ -Trithioderivats aus.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{15}Br_3S_3$ .

Procente: C 41.79, H 2.48, S 15.92, Br 39.80.

Gef. » » 41.54, » 2.94, » 15.62, » 39.56.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 595, während 603 berechnet wurde.

Der in heissem Alkohol unlösliche Theil des Thioproducts, welcher bei der Darstellung des  $\alpha$ -Körpers erhalten wurde, wird in heissem Benzol aufgenommen. Aus der erkaltenden Benzollösung scheiden sich weisse Krystallnadeln ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden. Der reine  $\beta$ -Trithioorthobrombenzaldehyd schmilzt bei 155°. Die Krystallnadeln, welche aus der heissen Benzollösung anschliessen, enthalten ein Molekül Krystallbenzol.

Der  $\beta$ -Körper ist in Alkohol und Aether fast unlöslich, reichlicher in Chloroform, ziemlich leicht in Aceton und Benzol.

Analysen: Ber. für  $C_{21}H_{15}Br_3S_3 + C_6H_6$ .

Procente: Benzol 11.45.

Gef. » » 12.08.

Ber. für  $C_{21}H_{15}Br_3S_3$ .

Procente: C 41.79, H 2.48, Br 39.80, S 15.92.

Gef. » » 41.36, » 3.04, » 39.60, » 15.81.

Das Molekulargewicht wurde zu 600 gefunden, während der trimolekulare Körper den Werth 603 verlangt.

Die Ausbeuten an  $\alpha$ - und  $\beta$ -Product sind nicht quantitativ, weil bei der Reinigung namentlich des  $\alpha$ -Körpers erhebliche Verluste nicht zu vermeiden sind.

Beim Schwefeln von fünfprocentigen, stark alkoholisch salzsauren Lösungen von Parabrombenzaldehyd erhält man ein weisses, krystallinisches Thioproduct mit geringen öligen Beimengungen, welches abgesaugt, getrocknet und mit kaltem Benzol digerirt wird.

Hierbei löst sich nur der in Benzol leicht lösliche  $\alpha$ -Trithio-  
parabrombenzaldehyd, während der  $\beta$ -Körper zurückbleibt. Die Benzollösung giebt nach Zusatz von Alkohol beim Verdunsten Nadeln des  $\alpha$ -Körpers, welche durch mehrmaliges Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol gereinigt werden: kleine, weisse Nadeln, welche bei 174° schmelzen.

Sie lösen sich schwer in Alkohol und Aether, reichlicher in Aceton, leicht in Chloroform und Benzol.

Jod lagert den  $\alpha$ -Körper sehr leicht in den  $\beta$ -Trithioaldehyd um.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{15}Br_3S_3$ .

Procente: C 41.79, H 2.48, S 15.92, Br 39.80.

Gef. » » 41.42, » 2.94, » 15.75, » 39.46.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab den Werth 589. Berechnet wurde 603.



Bei der Darstellung des  $\alpha$ -Körpers bleibt ein in kaltem Benzol unlöslicher, weisser Rückstand, welcher aus fast reinem  $\beta$ -Trithioparabrombenzaldehyd besteht. Er wird zur weiteren Reinigung aus heissem Benzol umkrystallisirt und bildet dann weisse, glänzende Nadelchen, welche ein Molekül Krystallbenzol enthalten. Sie schmelzen bei 203°.

Der  $\beta$ -Körper ist in Alkohol unlöslich, schwer in kaltem Chloroform, reichlicher in heissem. Auch Aceton und Benzol nehmen in der Kälte nicht viel davon auf.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{15}Br_3S_3 + C_6H_6$ .

Procente: Benzol 11.45.

Gef. » » 11.97.

Ber. für  $C_{21}H_{15}Br_3S_3$ .

Procente: C 41.79, H 2.48, S 15.92, Br 39.80.

Gef. » » 41.50, » 2.94, » 15.68, » 39.54.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab den Werth 608, während der trimolekulare Körper 603 erfordert.

Die Ausbeute an  $\alpha$ -Körper beträgt ca.  $\frac{1}{5}$  des geschwefelten Products;  $\frac{4}{5}$  sind  $\beta$ -Körper.

Aus vorstehenden Versuchen ergibt sich, dass der Eintritt von einem Halogen in den Benzolkern auf die Stereoisomerie der aromatischen Trithioaldehyde ohne Einfluss ist. Bei den Brombenzaldehyden tritt in noch höherem Maasse wie bei den Homologen des Benzaldehyds die Neigung zur Bildung ölig polymerer Verbindungen hervor, die auch hier durch entsprechende Vermehrung der alkoholischen Salzsäure hintangehalten werden kann.

C. L. Jackson und J. H. White haben schon früher versucht, aus Brombenzaldehyden geschwefelte Producte zu erhalten<sup>1)</sup>. Da sie hierbei ohne Condensationsmittel arbeiteten, so erzielten sie röthlich-weiße Firnisse polymerer Substanzen, welche ihnen die Lust zu weiteren Untersuchungen benahmen. Diese polymeren Körper führt Jod leicht in die  $\beta$ -Trithioderivate über.

## IX. Versuche mit Nitroaldehyden.

Nachdem bei der Untersuchung der Trithioderivate von Aldehyden mit positiven<sup>2)</sup> Substituenten jeweils die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form erhalten worden war, während die nicht substituirte saure Hydroxylgruppe immer ein Ausbleiben der Isomerie bedingte, war es von Interesse, Aldehyde mit anderen negativen Substituenten zu schwefeln, um festzustellen, ob auch diese ein Fehlen der  $\alpha$ -Form verursachen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 1042.

<sup>2)</sup> Als solche kommen hier offenbar auch die Halogenatome in Betracht; es erinnert dieses Verhalten an die bei der Substitution der Halogenderivate des Benzols gemachten Erfahrungen.

In dieser Hinsicht kamen in erster Linie Nitroaldehyde in Betracht und schienen die Nitrobenzaldehyde, welche leicht rein zu erhalten sind, ein geeignetes Ausgangsmaterial zu bieten.

Bertognini<sup>1)</sup> hat schon früher aus dem Metanitrobenzaldehyd einen in heissem Wasser schmelzenden Thioaldehyd dargestellt, welcher lauchartig roch, aber nicht weiter gereinigt werden konnte, da er in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich war.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Metanitrobenzaldehydlösung erhielt ich denselben Körper. Er schmolz nach mehrmaligem Waschen mit Alkohol bei 85°.

Wirkt Schwefelwasserstoff auf 5proc. alkoholische Metanitrobenzaldehydlösungen, welchen  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{5}{10}$  ihres Volums alkoholische Salzsäure zugesetzt wurde, bei niedriger Temperatur ein, so fallen nach kurzer Zeit weisse bis gelbe Thioproducte aus. Sie schmelzen bei 180—190°, machen aber eine weitere Reinigung durch ihre Unlöslichkeit unmöglich.

Versuche mit Orthonitrobenzaldehyd ergaben dasselbe Resultat. Da auch die Analysen dieser Producte keine gut stimmenden Werthe lieferten, so wurde von weiteren Versuchen mit diesen Körpern abgesehen, bei welchen alle Reinigungsverfahren, weil keine passenden Lösungsmittel gefunden wurden, fehlschlagen.

In zweiter Linie gelangten die Thioproducte des Nitrocuminaldehyds und Nitroanisaldehyds zur Untersuchung.

Trithiometanitrocuminaldehyd. Der Metanitrocuminaldehyd wurde nach der Vorschrift, welche O. Widman<sup>2)</sup> giebt, erhalten.

Schwefelt man alkoholische Lösungen von Metanitrocuminaldehyd bei Abwesenheit oder Gegenwart von geringen Mengen alkoholischer Salzsäure, so erhält man krystallinische geschwefelte Abscheidungen, welche durch ölige Producte verunreinigt sind. Die Bildung dieser Oele lässt sich nur dann fast ganz verhindern, wenn in die alkoholische Aldehydlösung gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Salzsäuregas geleitet werden. Es scheidet sich dann ein gelbes krystallinisches Product aus, welches in heissem Alkohol aufgenommen wird. Beim Erkalten und Verdunsten des Alkohols fällt es krystallinisch wieder aus. Dieser Körper wird in Aceton aufgenommen und die Lösung mit Thierkohle möglichst entfärbt. Beim Verdunsten der Acetonlösung erhält man kleine weisse Nadelchen des Trithioaldehyds, welche bei 118° schmelzen.

Er löst sich schwer in Alkohol, leichter in Aether, sehr leicht in Aceton, Benzol und Chloroform.

Jod verändert die Substanz nicht, wodurch sie als  $\beta$ -Trithioderivat charakterisirt ist.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 79, 269.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 166.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{33}N_3O_6S_3$ .

Procente: C 57.42, H 5.26, N 6.69, S 15.31.

Gef. » » 57.25, » 5.25, » 6.59, » 15.20.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab den Werth 622. Berechnet wurde für  $C_{30}H_{33}N_3O_6S_3$  627.

Die  $\alpha$ -Modification konnte trotz wiederholt darauf gerichteter Versuche, welche mannigfaltig variirt wurden, nicht aufgefunden werden. Es ist deshalb der Schluss zulässig, dass der Eintritt der Nitrogruppe das Entstehen des  $\alpha$ -Körpers verhindert.

Der Metanitroanisaldehyd wurde nach den Angaben von Einhorn und Grabfield <sup>1)</sup> durch Eintragen von Anisaldehyd in eine auf 0° abgekühlte Mischung von einem Molekül Salpetersäure mit der 20fachen Menge concentrirter Schwefelsäure erhalten. Der so gewonnene Metanitroanisaldehyd schmilzt scharf bei 72°. Da die genannten Autoren den Schmelzpunkt desselben Körpers zu 83.5° gefunden haben, versuchte ich meinen Körper durch wiederholtes Umkrystallisiren sowohl aus heissem Wasser wie aus heissem Alkohol weiter zu reinigen, doch wurde dadurch der Schmelzpunkt nicht verändert. Da der Schmelzpunkt des von mir dargestellten Hydrazons des Metanitroanisaldehyds mit den Angaben von Einhorn und Grabfield übereinstimmt, so bleibt der Widerspruch in den Beobachtungen des Schmelzpunkts von Metanitroanisaldehyd unaufgeklärt.

Hält man bei der Darstellung des Nitroanisaldehyds das Nitrigemisch nicht immer auf 0°, sondern lässt die Temperatur, wenn auch nur vorübergehend, wenige Grade über Null steigen, so treten zwei Nitrogruppen in den Anisaldehyd ein, welche jedenfalls beide in Metastellung zur Aldehydgruppe stehen. Das Dinitroproduct krystallisirt aus heissem Petroläther in kleinen, gelblichen Nadeln, welche bei 86° schmelzen. Sie sind fast in allen Lösungsmitteln leicht löslich, wenig dagegen in heissem Wasser und Petroläther. Eine Stickstoffbestimmung des Dinitroanisaldehyds ergab:

Analyse: Ber. für  $C_8H_6O_6N_2$ .

Procente: N 12.38.

Gef. » » 12.45.

Wirkt Schwefelwasserstoff bei niederer Temperatur auf 5 procentige alkoholische Metanitroanisaldehydlösungen, denen  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Volum alkoholische Salzsäure zugesetzt worden, ein, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelbes, krystallinisches Thioproduct aus, welches in Alkohol und Aether schwer löslich ist, leicht dagegen in Benzol, Aceton und Chloroform. Verdunstet man diese Lösungen, so erhält man in keinem Falle Krystalle der geschwefelten Substanz, sondern Oele, welche erst erhärten, wenn jede Spur des Lösungsmittels verflüchtigt ist. Die Reinigung gelingt durch mehrmaliges Aufnehmen in Aceton

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 243, 370.

und Fällen mit Alkohol. Der Trithiometanitroanisaldehyd stellt ein gelbliches, krystallinisches Pulver dar, welches bei  $108^{\circ}$  schmilzt.

Gegen Jod ist der Körper beständig, weshalb er als  $\beta$ -Modification aufzufassen ist.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{21}O_9S_3N_3$ .

Procente: C 48.73, H 3.56, S 16.24, N 7.10.

Gef. » » 48.21, » 3.87, » 15.90, » 7.18.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab genau den für den Trithioaldehyd berechneten Werth 591.

Ein isomeres Trithioderivat konnte auch hier nicht erhalten werden.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitroanisaldehyd unter den Bedingungen, welche beim Metanitroanisaldehyd beschrieben wurden, erhält man ebenfalls ein gelbliches, krystallinisches Product, welches gerade so schwierig krystallisirt wie der Trithiometanitroanisaldehyd. Die Reinigung geschieht durch mehrmaliges Lösen in Aceton und Fällen mit Alkohol. Das gelbliche, krystallinische Pulver des Trithiodinitroanisaldehyds schmilzt bei  $188^{\circ}$ . In Benzol, Chloroform, Aceton ist er leicht löslich, schwer in Alkohol und Aether. Auch er stellt ein  $\beta$ -Trithioderivat dar, da er durch Jod nicht verändert wird.

Ein isomerer Aldehyd war nicht zu erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{18}O_{15}N_6S_3$ .

Procente: C 39.68, H 2.47, N 11.57, S 13.22.

Gef. » » 39.53, » 2.66, » 11.57, » 13.27.

Wie vorstehende Versuche ergeben haben, bewirkt auch die Nitrogruppe ein Verschwinden der Stereoisomerie der aromatischen Trithioaldehyde, was im Einklange mit den bei den Oxybenzaldehyden gemachten Erfahrungen steht, insofern als die Nitrogruppe, wie die Phenolhydroxylgruppe, saure Eigenschaften besitzt.

Zusammenstellung der hauptsächlichsten Resultate.

1. Substituirte aromatische Aldehyde liefern zwei stereoisomere Trithioaldehyde nur dann, wenn die Substituenten positiver oder indifferenten Natur sind, während negative Substituenten ein Ausbleiben der niedriger schmelzenden  $\alpha$ -Form bewirken, so dass von ihnen jeweils nur ein Trithioderivat, welches der  $\beta$ -Modification entspricht, zu erhalten ist. Wird der saure Charakter der Phenolhydroxylgruppe durch Methyliren oder Benzyliren aufgehoben, so entstehen wieder beide stereoisomeren Trithioderivate. Wird dagegen das Wasserstoffatom der Phenolhydroxylgruppe durch das ebenfalls saure Benzoylradical ersetzt, so bildet sich wieder nur ein  $\beta$ -Trithioderivat.

2. Die aus den Phenolaldehyden sich bildenden Trithioaldehyde gehören thatsächlich der  $\beta$ -Reihe, d. h. der »cis-trans«-Configuration an.

3. Alle  $\alpha$ -Trithioaldehyde lassen sich durch Jod in die  $\beta$ -Trithioderivate umlagern.

4. Die Trithioaldehyde bilden sich im Allgemeinen leichter bei den Phenolaldehyden und den aromatischen Aldehyden, welche negative Substituenten im Benzolkern enthalten (d. h. es ist bei ihnen weniger Condensationsmittel erforderlich), als die Trithioaldehyde derjenigen Abkömmlinge des Benzaldehyds, in welchen sich positive Substituenten befinden. Wenn negative Substituenten vorhanden sind, entstehen in einzelnen Fällen auch Trithioaldehyde bei Abwesenheit von Condensationsmitteln, während sonst unter solchen Bedingungen immer nur hochpolymere Thioaldehyde gebildet werden.

Aldehyd	Trithioderivate		Bemerkungen, betr. Krystallbenzol u. s. w.
	Schmelzpunkt des		
	$\alpha$	$\beta$	
*Formaldehyd . . . . .	216°		nur eine Form möglich.
*Acetaldehyd . . . . .	101°	125°	kein Krystallbenzol.
*Benzaldehyd . . . . .	167°	225°	$\beta$ 1 Mol. Benzol oder Thiophen.
*Furfural . . . . .	128°	229°	$\beta$ ohne Benzol.
*Zimmtaldehyd . . . . .	167°	213°	$\beta$ ohne Benzol.
*Salicylaldehyd . . . . .	—	210°	$\beta$ 3 Mol. Krystallalkohol.
*Benzoylsalicylaldehyd . . . . .	—	218°	ohne Benzol.
*Methylsalicylaldehyd . . . . .	157°	224°	$\beta$ 1 Mol. Benzol.
*Isobutylsalicylaldehyd . . . . .	142°	163°	$\beta$ 1 Mol. Benzol.
*Methoxybenzaldehyd . . . . .	—	212°	3 Mol. Krystallalkohol.
*Benzoylmetoxybenzaldehyd . . . . .	—	146°	ohne Benzol.
*Methylmetoxybenzaldehyd <sup>1)</sup> . . . . .	—	147°	2 Mol. Benzol.
*Paroxybenzaldehyd . . . . .	—	215°	$\beta$ { 3 Mol. Alkohol. 2 Mol. Benzol.
*Benzoylparoxybenzaldehyd . . . . .	—	225°	ohne Benzol.
*Anisaldehyd . . . . .	127°	183°	$\beta$ 1 Mol. Benzol.
Benzylparoxybenzaldehyd . . . . .	127°	98–199°	$\beta$ 2 Mol. Benzol.
Vanillin . . . . .	—	35–237°	2 Mol. Benzol.
Benzoylvanillin . . . . .	—	164°	ohne Benzol.
Methylvanillin . . . . .	168°	220°	$\beta$ { 2 Mol. Benzol. 2 Mol. Thiophen.
Piperonal . . . . .	183°	236°	$\beta$ 3 Mol. Benzol.
Gentisinaldehyd . . . . .	—	190°	2 Mol. Krystallalkohol.
Dimethylgentisinaldehyd . . . . .	95–96°	180°	2 Mol. Benzol.
Cuminaldehyd . . . . .	165°	205°	$\beta$ 3 Mol. Benzol.
Metatoluylaldehyd . . . . .	144°	225°	$\beta$ 3 Mol. Benzol.
Paratoluylaldehyd . . . . .	49–150°	180°	$\beta$ 3 Mol. Benzol.
Orthobrombenzaldehyd . . . . .	75°	155°	$\beta$ 1 Mol. Benzol.
Parabrombenzaldehyd . . . . .	174°	203°	$\beta$ 1 Mol. Benzol.
Metanitroanisaldehyd . . . . .	—	108°	{ ohne Krystallbenzol oder Alkohol.
Metanitrocuminaldehyd . . . . .	—	118°	
Dinitroanisaldehyd . . . . .	—	188°	

<sup>1)</sup> Kopp, welcher den  $\beta$ -Trithiomethylmetoxybenzaldehyd zuerst beschrieb, legte auf die Isomerie der Trithioaldehyde wenig Werth und machte keine Versuche, auch den  $\alpha$ -Körper zu erhalten.

Um einen Ueberblick über die bis jetzt dargestellten Trithioaldehyde und ihre Isomeren zu gewähren, habe ich diese Körper in vorstehender Tabelle zusammengestellt, in welcher diejenigen Trithioderivate mit einem Stern bezeichnet sind, die schon früher beschrieben wurden.

Universitätslaboratorium Freiburg i. B. (Prof. Baumann).

## 28. S. Gabriel und R. Stelzner: Ueber *o*-Nitrobenzylmercaptan.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Das *o*-Amidobenzylmercaptan ist letzthin<sup>1)</sup> von Gabriel und Posner beschrieben worden, die es durch Reduction des *o*-Nitrobenzylidisulfids  $[\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}]_2$  dargestellt haben.

Da wir annahmen, dass sich das genannte Amidomercaptan bequemer aus der zugehörigen Nitroverbindung werde gewinnen lassen, haben wir letztere zu bereiten versucht und zwar durch Spaltung des *o*-Nitrobenzylesters der Carbaminthiolsäure  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ .

Zur Darstellung dieses Esters soll man nach der kürzlich gegebenen Vorschrift<sup>1)</sup> eine Lösung von 50 Theilen *o*-Nitrobenzylrhodanid in 250 ccm Vitriolöl über Nacht in Eis stehen lassen und alsdann auf Eisstücke giessen; nach unseren Beobachtungen genügt es jedoch, die Schwefelsäurelösung nur 10 Stunden im Eis zu belassen: diese Abkürzung ist deshalb von Werth, weil es bei längerer Einwirkung des Vitriolöls gegen 0° doch leicht zu einer Entwicklung von Schwefligsäure, d. h. zu einer Oxydation kommt, welche zur Folge hat, dass beim Aufgiessen der Lösung auf Eisstücke ein schmieriges Product erhalten wird, welches bei den nunmehr zu schildernden Umsetzungen viel schlechtere Ausbeuten giebt, als ein in richtiger Weise bereitetes, bald krystallinisch erstarrendes Präparat.

Spaltung des Carbaminthiolsäure-*o*-nitrobenzylesters.

Werden 2 g des Esters mit 20 ccm rauchender Salzsäure 4 Stunden lang auf 100° erhitzt, so entweicht beim Oeffnen des Rohres mit den Gasen Schwefelwasserstoff; aus der farblosen Flüssigkeit hat sich viel Salmiak abgeschieden; an den Wandungen haftet ein bräunliches Oel. Man unterwirft das Ganze der Dampfdistillation,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1025.