

zugleich mit der Gasentwicklung auch die Flammenfärbungen der mitgerissenen Salzteilchen auftreten.

Man kann sich auf diese Weise leicht durch den Versuch überzeugen, daß eine Kupferlösung den äußeren Kegel intensiv grün färbt, während der innere keine Farbänderung erleidet, und daß andererseits z. B. durch eine Lithiumlösung der innere Kegel intensiv rot gefärbt wird, während — wenigstens bei einer hinreichend verdünnten Lithiumlösung — der äußere Kegel nur noch eine schwache Färbung annimmt, zum Zeichen, daß das Lithium schon in der inneren Verbrennungszone zum weitaus größten Teile oxydiert ist.

Eine Lösung, die zugleich Lithium und Kupfersalz enthält, läßt mit Wasserstoffsuperoxyd beide Erscheinungen neben einander auftreten, so daß man eine Flamme mit einem roten inneren und einem grünen äußeren Kegel erhält. Dieser auch als Vorlesungsexperiment vorzüglich geeignete kleine Versuch widerlegt natürlich wieder vollständig die obige Baurische Kritik und läßt wohl kaum eine andere Deutung zu, als daß die Flammenspektren Reaktionslumineszenzspektren darstellen ¹⁾).

Leipzig, 3. Mai 1907. Theoret.-physik. Institut.

385. Emil Fromm und Ph. Schmoldt: Über die Thio- benzoesäuren.

[Mitteilung aus dem Chem. Universitätslab. zu Freiburg i. Bg., Abteilung der Philosophischen Fakultät.]

(Eingegangen am 3. Juni 1907.)

Thiolbenzoesäure, $C_6H_5.CO.SH$.

Nach Engelhardt²⁾ gewinnt man thiolbenzoesaures Natrium aus Benzoylchlorid und Schwefelnatrium:



Die trockne Destillation dieses Natriumsalzes ergab einen längst bekannten Körper, nämlich Thionessal oder Tetraphenyl-thiophen, vom Schmp. 184°.

0.0659 g Sbst.: 0.0394 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{20}S$. Ber. S 8.24. Gef. S 8.18.

¹⁾ Siehe hierzu auch zwei soeben in der physikalischen Zeitschrift erschienene Artikel.

²⁾ Ztschr. für Chemie 4, 355.

Durch Salzsäure kann man aus dem Natriumsalz die freie Thiolbenzoesäure nach Engelhardt¹⁾ darstellen und erhält sie als eine krystallinische, bei 24° schmelzende Substanz.

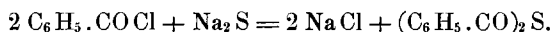
Thiolessigsäure, $\text{CH}_3\text{CO.SH}$, wird durch Chlorzink in der Kälte angegriffen und in Tetraäthylhexasulfid übergeführt²⁾, Thiolbenzoesäure reagiert mit Chlorzink erst beim Erwärmen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Aus dem Reaktionsprodukt ließ sich kein dem Tetraäthylhexasulfid entsprechender Körper, vielmehr nur Benzoesäure vom Schmp. 121° isolieren.

Benzoylsulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{S}$.

Nach Engelhardt³⁾ gewinnt man Benzoylsulfid aus thiolbenzoesaurem Natrium und Benzoylchlorid:



Viel einfacher erhält man diesen Körper, wenn man zwei Moleküle Benzoylchlorid auf ein Molekül Schwefelnatrium einwirken läßt:



Das Benzoylsulfid wird aus Äther in großen prismatischen Krystallen vom Schmp. 48° erhalten.

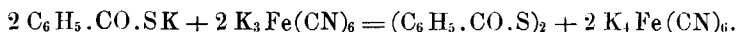
0.1731 g Sbst.: 0.1617 g BaSO_4 .

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{S}$. Ber. S 13.2. Gef. S 12.83.

Benzoyldisulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.S.S.CO.C}_6\text{H}_5$.

Engelhardt³⁾ gewinnt Benzoyldisulfid durch Oxydation von thiolbenzoesaurem Natrium mittels Jod, Eisenchlorid oder Kupfersulfat, Cloez⁴⁾ durch Oxydation von Thiolbenzoesäure an der Luft.

Wir fanden, daß man Benzoyldisulfid am leichtesten und reinsten erhält, wenn man eine Lösung von thiolbenzoesaurem Salz mit Ferricyankalium versetzt:



Da sich das Disulfid auch aus sehr verdünnten Lösungen von Thiolbenzoaten mit Ferricyankalium niederschlagen läßt, so eignet sich diese Methode auch zum Nachweis der Thiolbenzoesäure.

Das Benzoyldisulfid gehört zu den Disulfiden mit benachbarten Doppelbindungen R.C.S.S.C.R , für welche die von Fromm aufge-



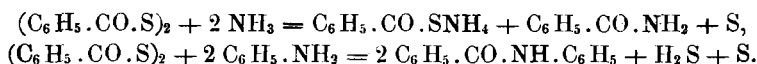
¹⁾ Ztschr. für Chem. **4**, 355.

²⁾ Vergl. Bongartz, diese Berichte **19**, 2182 [1886], sowie Fromm und Mangler, diese Berichte **34**, 204, 2011 [1901].

³⁾ Ztschr. für Chem. **4**, 357.

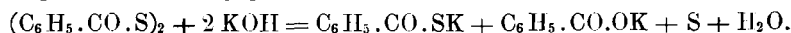
⁴⁾ Ann. d. Chem. **115**, 27.

stellten Regeln¹⁾ gelten. Daß das Verhalten des Benzoylsulfids gegen Ammoniak und Anilin diesen Regeln entspricht, haben schon Busch und Stern²⁾ gezeigt. Nach diesen Autoren zerfällt Benzoyldisulfid durch Ammoniak in thiolbenzoesaures Ammonium, Benzamid und Schwefel, durch Anilin in Benzanilid Schwefel und Schwefelwasserstoff.



Es erübrigte noch, festzustellen, ob sich das Benzoyldisulfid auch gegen Alkali jenen Regeln entsprechend verhält.

2.74 g Benzoyldisulfid, in wenig Alkohol gelöst, werden am Rückflußkühler gekocht und tropfenweise mit 20 ccm Normal-Kalilauge versetzt. Beim Erkalten scheidet sich Schwefel aus, von dem abfiltriert wird. Im Filtrat kann man Thiolbenzoesäure mittels Ferricyanalkalium nachweisen. Beim Zusatz von Ferricyanalkalium wird die Thiolbenzoesäure als Benzoyldisulfid niedergeschlagen. Das alkalische Filtrat vom Benzoyldisulfid wird angesäuert und ausgeäthert und ergibt so eine kleine Menge Benzoesäure. Die Ausbeuten an den drei Spaltungsprodukten entsprechen ungefähr denen, die von der folgenden Gleichung gefordert werden:



Demnach entspricht auch das Verhalten des Benzoyldisulfids gegen Kalilauge den oben erwähnten Spaltungsregeln der Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen.

Tolantetrasulfid, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_4$.

Thiolbenzoesäure, Benzoylsulfid und Benzoyldisulfid liefern bei der trocknen Destillation die gleichen Zersetzungsprodukte, nämlich Schwefelwasserstoff, Schwefel, Benzoesäure und eine neue Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_4$, welche, aus Alkohol krystallisiert, bei 164° schmilzt. Diese neue Verbindung nennen wir Tolantetrasulfid; man gewinnt sie am besten aus Benzoyldisulfid.

0.2429 g ergaben in 10 g Naphthalin 0.6° Schmelzpunktserniedrigung.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_4$. Ber. M 306. Gef. M 283.

0.1427 g Sbst.: 0.2833 g CO_2 , 0.063 g H_2O . — 0.1386 g Sbst.: 0.2763 g CO_2 , 0.0517 g H_2O . — 0.1312 g Sbst.: 0.2634 g CO_2 , 0.0389 g H_2O . — 0.1530 g Sbst.: 0.4734 g BaSO_4 . — 0.1029 g Sbst.: 0.3135 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_4$. Ber. C 54.9, H 3.3, S 41.8.

Gef. » 54.14, 54.4, 54.75, » 4.9, 4.1, 3.4, » 42.5, 41.8.

Als dicke Versuche ausgeführt wurden, war die Arbeit von Houben und Pohl³⁾, in welcher das Disulfid der Thionthiolbenzoe-

¹⁾ Ann. d. Chem. **348**, 146.

²⁾ Diese Berichte **29**, 2150 [1896].

³⁾ Diese Berichte **39**, 3219 [1906].

säure beschrieben ist, noch nicht bekannt. Man konnte daher eine Verbindung, welche nach Molekulargewichtsbestimmung und Analysen der Formel $C_{14}H_{10}S_4$ entsprach, wohl für das Disulfid der Dithiobenzoessäure, $C_6H_5 \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot SC \cdot C_6H_5$, halten.

Ein solches Disulfid mußte den Spaltungsregeln unterliegen, welche für alle Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen gelten¹⁾, d. h. es müßte von Ammoniak, Aminen und Alkalien unter Abspaltung elementaren Schwefels zerlegt werden.

Unser Tolantetrasulfid ist aber gegen Ammoniak und Anilin durchaus beständig und kann sogar aus siedendem Anilin unverändert umkrystallisiert werden.

Von Alkali wird Tolantetrasulfid allerdings angegriffen. Beim Kochen von Tolantetrasulfid mit alkoholischer Kalilauge spaltet sich auch Schwefel ab, die Spaltung verläuft aber nicht so, wie man sie vom Disulfid der Dithiobenzoessäure erwarten sollte:

$(C_6H_5 \cdot CS \cdot S)_2 + 2 KOH = C_6H_5 \cdot CS \cdot SK + C_6H_5 \cdot CS \cdot OK + S + H_2O$,
sondern liefert außer Schwefel nur ein neutrales Produkt vom Schmp. 184° , dieses aber quantitativ. Das neutrale Produkt ist aber nichts anderes als das längst bekannte Thionessal oder Tetraphenylthiophen.

0.1059 g Sbst.: 0.3367 g CO_2 , 0.0490 g H_2O . — 0.07 g Sbst.: 0.0414 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{20}S$. Ber. C 86.6, H 5.16, S 8.24.

Gef. » 86.9, » 5.16, » 8.12.

Demnach verläuft die Reaktion lediglich nach der Gleichung:

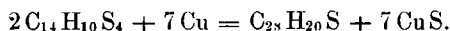


Dies ist übrigens die erste Darstellungsmethode von Thionessal, welche bei niedriger Temperatur verläuft, alle anderen Darstellungsmethoden dieses Stoffes sind pyrogene.

Ein Disulfid der Dithiobenzoessäure mußte durch Wasserstoff in statu nascendi zu Dithiobenzoessäure reduziert werden; unser Tolantetrasulfid wird allerdings von Reduktionsmitteln sogleich angegriffen, liefert aber nur Schwefelwasserstoff und Thionessal:



Ebenso wird Tolantetrasulfid durch Destillation über Kupferpulver in Thionessal übergeführt.

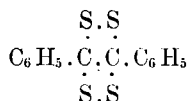


Nach dem Erscheinen der oben erwähnten Arbeit von Houben und Pohl ist übrigens ohnehin kein Zweifel mehr möglich, daß Tolan-

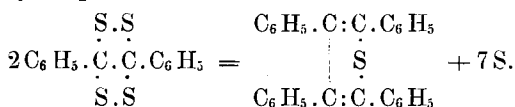
¹⁾ Ann. d. Chem. **348**, 146.

tetrasulfid nicht mit Thiobenzoyldisulfid identisch ist. Ersteres ist farblos, letzteres tiefrot gefärbt; ersteres schmilzt bei 164°, letzteres bei 92.5°; ersteres löst sich schwer, letzteres leicht in Alkohol.

Wenn man nun versucht, für das Tolantetrasulfid eine Konstitutionsformel aufzustellen, so wird wohl nichts anderes übrig bleiben, als anzunehmen, daß bei der trocknen Destillation der Thiolbenzoesäure eine neue Kohlenstoffkohlenstoffbindung zustande gekommen ist, und daß dem Tolantetrasulfid die Formel



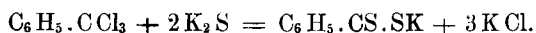
zukomme. Eine solche Formel würde die oben erwähnten Übergänge in Tetraphenylthiophen leicht erklären:



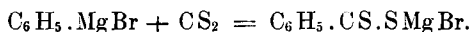
Man konnte hoffen, diese Formel des Tolantetrasulfids durch eine Synthese zu erweisen, indem man vom Tolantetrachlorid ausging, welches Zinin¹⁾ aus Benzil und Phosphorpentachlorid erhalten hat. Leider setzt sich aber Tolantetrachlorid mit Na₂S₂ auch bei 180°, ja selbst mit schmelzendem Natriumsulfid nicht um²⁾.

Dithiobenzoessäure, C₆H₅.CS.SH.

Nach Engelhardt³⁾ gewinnt man Dithiobenzoessäure durch Einwirkung von Schwefelalkali auf Benzotrichlorid:



In jüngerer Zeit hat Houben⁴⁾ gezeigt, daß man diese Säure und andere Carbithiosäuren aus Organomagnesiumverbindungen und Schwefelkohlenstoff erhalten kann:



Von einer dritten Methode zur Gewinnung der Dithiobenzoessäure, die Klinger⁵⁾ angegeben hat, soll später die Rede sein.

Die nach Engelhardt und nach Houben dargestellten Produkte sind identisch; charakteristisch für die Dithiobenzoessäure ist besonders ihr Bleisalz, welches aus Benzol in schönen, roten Krystallen ge-

¹⁾ Ann. d. Chem. **140**, 240.

²⁾ Vergl. auch Liebermann u. Homeyer, diese Berichte **12**, 1973 [1879].

³⁾ Ztschr. für Chem. **4**, 457.

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 3219 [1906]. ⁵⁾ Diese Berichte **15**, 862 [1882].

wonnen werden kann und sich gut zum Nachweis der Dithiobenzoesäure eignet.

Die Schwefelbestimmungen wurden mit diesem Bleisalz derart ausgeführt, daß dasselbe mit Salpetersäure im Rohr erhitzt wurde und man dann den Bombeninhalt mit Wasser und Alkohol verdünnte. Das dabei unlöslich bleibende Bleisulfat wurde abfiltriert und für sich gegläht und gewogen. Aus dem Filtrat fällt man mit Chlorbarium wie üblich den Rest der Schwefelsäure aus. Die ersten zwei Bestimmungen sind mit einem nach Engelhardt, die letzten mit einem nach Houben und Pohl dargestellten Präparat ausgeführt.

0.1357 g Sbst.: 0.0684 g PbSO_4 , 0.1923 g BaSO_4 . — 0.1010 g Sbst. ergaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0.0593 g PbSO_4 . — 0.1194 g Sbst.: 0.0581 g PbSO_4 , 0.1718 g BaSO_4 . — 0.1073 g Sbst. ergaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0.0634 g PbSO_4 .

$(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CS}\cdot\text{S})_2\text{Pb}$. Ber. S 24.90, Pb 40.3.
Gef. » 24.82, 24.86, » 40.0, 40.2.

Ester der Dithiobenzoesäure haben wir ebensowenig wie Houben und Pohl in reinem Zustande gewinnen können.

Thiobenzoyl-disulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CS}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{SC}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Während, wie oben gezeigt worden ist, Thiolbenzoesäure durch Ferricyankalium leicht und quantitativ zu ihrem Disulfid oxydiert werden kann, liefert dieses Oxydationsmittel mit dithiobenzoesauren Salzen keine erfreulichen Produkte. Man erhält aber das Thiobenzoyl-disulfid als schöne, rote Nadeln vom Schmp. 92° , wenn man genau den Angaben von Houben und Pohl folgt und die wäßrige Lösung von dithiobenzoesaurem Natrium mit nicht ganz ausreichenden Mengen von Jodjodkaliumlösung behandelt.

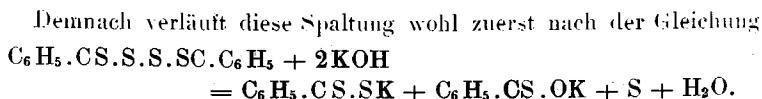
0.1557 g Sbst.: 0.4720 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_4$. Ber. S 41.8. Gef. S 41.62.

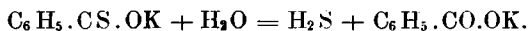
Dieser Körper hat unser Interesse nicht nur deswegen erregt, weil seine Existenz endgültig beweist, daß das oben erwähnte Tolan-tetrasulfid nicht das Disulfid der Dithiobenzoesäure ist, sondern auch deshalb, weil er einen neuen Fall der »Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen« darstellt. Wir haben denn auch versucht, die für diese Stoffe aufgestellten Regeln¹⁾ auch am Thiobenzoyldisulfid zu erproben.

In der Tat wird Thiobenzoyldisulfid durch Kochen mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff gespalten. Wir vermochten aus dem Reaktionsprodukt Dithiobenzoesäure in Gestalt ihres Bleisalzes und aus dem Filtrat vom Bleisalz Benzoesäure zu isolieren.

¹⁾ Ann. d. Chem. **348**, 146.



Indessen scheint das thionbenzoesäure Salz unbeständig zu sein und mit Wasser in Schwefelwasserstoff, welcher nachgewiesen wurde, und Benzoat zu zerfallen:

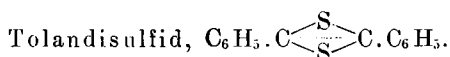


Erhitzte man 0.6 g Thiobenzoyldisulfid mit 0.372 g Anilin in der zur Lösung gerade ausreichenden Menge Alkohol zum Sieden, so entwich Schwefelwasserstoff in Strömen. Beim Erkalten der Lösung schied sich reichlich elementarer Schwefel aus. Das alkoholische Filtrat vom Schwefel versetzt man mit etwas Salzsäure und Wasser und äthert aus. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und verdunstet und lieferte so eine Substanz, die aus Alkohol in schönen, gelben Täfelchen vom Schmp. 93° krystallisiert und mit dem Thiobenzanilid identisch sein dürfte, das Bernthsen¹⁾ und Leo²⁾ auf verschiedenen Wegen erhalten haben. Demnach verläuft auch diese Reaktion der Regel entsprechend nach der Gleichung:

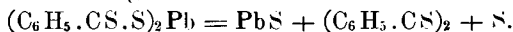


Auch wenn man Thiobenzoyldisulfid mit Ammoniak erhitzt, scheidet sich Schwefel ab, doch haben wir diese Reaktion, wegen der immerhin schwierigen Beschaffung größerer Mengen des Disulfids, nicht bis in die Einzelheiten verfolgt.

Immerhin ergibt sich aus den angeführten Beispielen zur Genüge, daß auch das Thiobenzoyldisulfid sich den oben erwähnten Spaltungsregeln des Disulfids mit benachbarten Doppelbindungen durchaus fügt.



Unterwirft man das oben erwähnte rotgefärbte Bleisalz der Dithiobenzoensäure der trocknen Destillation, so zerfällt es anscheinend nach der folgenden Gleichung:



Im Kolben hinterbleibt Schwefelblei, und das Destillat läßt sich durch Ausziehen mit Eisessig und Alkohol leicht in zwei Substanzen trennen, nämlich in Schwefel und eine aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmp. 174—175°, welche wir wegen ihrer Ähnlichkeit mit dem oben erwähnten Tolantetrasulfid als Tolandisulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, ansprechen möchten.

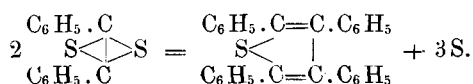
¹⁾ Diese Berichte **10**, 1238 [1877]. ²⁾ Diese Berichte **11**, 2134 [1878].

0.1016 g Sbst.: 0.2554 g CO₂, 0.0358 g H₂O. — 0.0974 g Sbst.: 0.2488 g CO₂, 0.0355 g H₂O. — 0.0974 g Sbst.: 0.1893 g BaSO₄.

C₁₄H₁₀S₂. Ber. C 69.50, H 4.10, S 26.40.
Gef. » 68.60, 69.66, » 3.94, 4.08, » 26.68.

Das Tolandisulfid verhält sich in allen wesentlichen Punkten analog dem Tolantetrasulfid; wie dieses ist es beständig gegen siedendes Anilin, wie das Tetrasulfid wird auch das Tolandisulfid durch Kochen mit Alkali, durch Wasserstoff in statu nascendi, durch Destillation mit Kupferpulver in Thionessal (Tetraphenyl-thiophen) vom Schmp. 184° übergeführt.

Alle diese Beobachtungen haben zur oben gegebenen Konstitutionsformel geführt, welche auch den glatten Übergang in Thionessal ohne weiteres erklärt:



Übrigens läßt sich das Tolandisulfid auch durch Permanganat zu einer Verbindung vom Schmp. 158° oxydieren, welche wegen Materialmangels nicht näher untersucht wurde.

Eine neue Stütze der Tolandisulfidformel hofften wir durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphthalinlösung beibringen zu können.

0.0692 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin eine Schmelzpunktserniedrigung von 0.13° hervor.

0.1150 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin eine Schmelzpunktserniedrigung von 0.23 g hervor.

Aus diesen beiden Bestimmungen ergeben sich die Werte $M = 373$ und $M = 350$, im Durchschnitt $M = 362$. Für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_2 = (\text{C}_7\text{H}_5\text{S})_2$ berechnet sich nun aber $M = 242$; man müßte schon eine Formel $(\text{C}_7\text{H}_5\text{S})_3$ annehmen, um ein Molekulargewicht von 363 zu erreichen.

Zweifelloos stimmt also die Molekulargewichtsbestimmung nicht mit der Formel des Tolandisulfids überein. Bei allem Vertrauen in die Molekulargewichtsbestimmungen nach Raoult könnte hier vielleicht eine der seltenen Ausnahmen vorliegen, bei denen gelöste Körper sich anormal verhalten, und die neue Verbindung könnte trotz der abweichenden Molekulargewichtsbestimmung als Tolandisulfid aufzufassen sein.

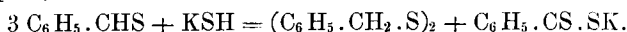
Mit den Trithiobenzaldehyden $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{S}_3$ auf welche die Molekulargewichtsbestimmung hindeuten konnte ist das Tolandisulfid nicht identisch; wir haben uns durch besondere Versuche, Mischschmelzpunkte usw., davon überzeugt.

Versuche mit Benzalchlorid.

Wie schon oben erwähnt, hat Klinger¹⁾ eine interessante Darstellungsmethode für Dithiobenzoesäure angegeben, welche darin besteht, daß Benzalchlorid mit viel Kaliumsulfhydrat umgesetzt wird. Nach Klinger entsteht in der ersten Phase der Reaktion Thiobenzaldehyd,



»und dieser wird alsdann durch Kaliumsulfhydrat ähnlich angegriffen, wie Benzaldehyd selbst durch alkoholisches Kali, nur geht in diesem Falle die Reduktion nicht bis zum geschwefelten Alkohol, dem Benzylmercaptan, sondern sie bleibt bei dem Disulfid stehen«:



Nach den Erfahrungen die Baumann und Fromm über die Thioderivate des Benzaldehyds²⁾ gemacht haben, hat diese Erklärung von Klinger allerdings nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich, da sowohl die Trithiobenzaldehyde, als auch die hochpolymeren geschwefelten Benzaldehyde relativ beständig gegen Alkalien sind. Wir haben deshalb die Angaben von Klinger nachgeprüft. Der Einfachheit wegen wurde zum ersten Versuch Natriumsulfid statt -hydrosulfid verwendet.

18 g Benzalchlorid wurden mit 24 g Schwefelnatrium in konzentrierter, alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich Kochsalz ab. Man filtriert, läßt erkalten und fällt mit Wasser. So erhält man ein Öl, das durch Destillation mit Wasserdampf von anhaftendem Benzalchlorid befreit wird. Der Rückstand besteht aus zwei Substanzen, welche durch Behandlung mit Benzol getrennt werden können. Die in Benzol schwer lösliche Substanz enthält Krystallbenzol, schmilzt bei 225—226°, verliert das Krystallbenzol beim Trocknen bei 140° und erweist sich in allen Punkten als identisch mit β -Trithiobenzaldehyd.

0.2004 g Sbst.: 0.3858 g BaSO₄.

(C₆H₅·CHS)₃. Ber. S 26.23. Gef. S 26.44.

In Benzol gelöst bleibt eine Substanz, die keine Neigung zum Krystallisieren zeigt, aber leicht als hochpolymerer Thiobenzaldehyd erkannt werden kann, da diese Substanz durch eine geringe Menge Jod quantitativ im β -Trithiobenzaldehyd vom Schmp. 225—226° verwandelt werden kann. Die Einwirkung von Schwefelnatrium auf Benzalchlorid verläuft also ausschließlich nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte **15**, 862 [1882]. ²⁾ Diese Berichte **24**, 1431 [1891].

Wir haben uns dann genau nach der oben erwähnten Vorschrift von Klinger gerichtet: 10 g Ätznatron wurden in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann mit 4 g Benzalchlorid versetzt und 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei scheidet sich, wie Klinger angibt, Kochsalz aus, und Schwefelwasserstoff entweicht in Strömen. Filtriert man vom Kochsalz ab und versetzt man dann die Lösung mit Wasser, so scheidet sich in der Tat Benzyl-disulfid neben etwas Schwefel ab, wie Klinger angibt. Das Benzyl-disulfid zeigte, aus Alkohol umkrystallisiert, den richtigen Schmelzpunkt von 69—70° und wurde durch eine Schwefelbestimmung völlig identifiziert.

0.2276 g Sbst.: 0.4276 g BaSO₄.

(C₇H₇S)₂. Ber. S 26.00. Gef. S 25.95.

Das Filtrat vom Benzyl-disulfid ergab aber nicht die geringste Fällung des charakteristischen roten Bleisalzes der Dithiobenzoesäure, war auch nicht im geringsten rot gefärbt, also sicher frei von dieser Substanz. Eine Erklärung für die Bildung des Benzyl-disulfids aus Benzalchlorid fanden wir leicht, als wir die Ausbeute an diesem Stoffe bestimmten. Nach den oben gegebenen Gleichungen von Klinger mußte man 51 % des Benzalchlorids an Benzyl-disulfid erhalten, wir gewannen aber leicht aus 2 g Benzalchlorid 1.378 g Benzyl-disulfid, das sind 69.99 %.

Diese reiche Ausbeute deutet unabweisbar darauf hin, daß die Reaktion nach der Gleichung:



verläuft. Nach dieser Gleichung mußte die Ausbeute 76.5 % des Benzalchlorids betragen; da wir nun 70 % gewannen, so erreichten wir in der Tat 90 % der theoretischen Ausbeute. Ein mit einer größeren Menge von Ausgangsmaterial angestellter Versuch ergab, daß neben jenen 90 % an Benzyl-disulfid geringe Menge von Benzoessäure und Thiobenzaldehyden, aber nicht die Spur von Dithiobenzoesäure gebildet wurden.

Der Irrtum, dem Klinger verfallen ist, ist vielleicht am einfachsten darauf zurückzuführen, daß sein Benzalchlorid nicht ganz frei von Benzotrichlorid gewesen ist.