

Im Periklas, im Chrysolith, im Augit und ebenso im Magnesit-spath waltet das Volummaass des Magnesiums. Es ist mit der Stere des Zinks, des Manganoxyduls, des Kalkspaths oder Calcits und mehrerer anderer Verbindungen der Magnesiumreihe identisch.

Die Isomerie von Andalusit und Cyanit, welche beide die Zusammensetzung Al_2O_3 , SiO_2 haben, aber heteromorph sind, ist darauf zurückgeführt, dass im Andalusit das Aluminium, im Cyanit das Silicium bestimmend oder dominirend, und die anderen Bestandtheile assimilirend auftreten.

Carlsruhe, 12. December 1876.

504. H. Klinger: Ueber Thialdehyde.

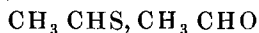
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 15. December.)

Es muss auffallen, dass die Aldehyde, welche so viele typische Reactionen zeigen, sich ausgesprochen verschieden gegen Schwefelwasserstoff verhalten je nachdem sie der Fettreihe oder der aromatischen Gruppe angehören. Diese Verschiedenheit ist eine doppelte. Die Aldehyde der Fettsäurereihe weichen in ihrem Verhalten gegen jenes Reagens regellos von einander ab und niemals entstehen direct die geschwefelten Aldehyde, während dieses letztere in der aromatischen Gruppe mit einer einzigen Ausnahme ¹⁾ der Fall ist. Da nun bei jedem in dieser Hinsicht genauer untersuchten Fettsäurealdehyd geschwefelte Derivate aufgefunden wurden, denen spätere Beobachter die Existenz abgesprochen haben und da die Nachrichten über aromatische Thialdehyde recht karge sind, hielt ich eine neue Untersuchung dieser Körperklasse für geboten.

Thiacetaldehyde.

Schwefelwasserstoff wirkt auf die wässrige Lösung des Acetaldehyds genau so ein, wie Weidenbusch ²⁾ und später Pinner ³⁾ angeben. Dem schweren, farblosen Oele, welches sich abscheidet, schreibt man nach des letzteren Untersuchung die Formel



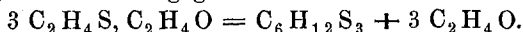
zu. Durch Säuren wird es in den festen Thiacetaldehyd übergeführt, welcher nach Hofmann $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3$ als Molekularformel besitzt und dessen Zusammensetzung ich durch neue Analysen bestätigen musste.

¹⁾ Heerlein, J. f. pract. Chem. 32, 47.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 66, 158.

³⁾ Diese Ber. IV, 257.

Diese Umwandlung verläuft nach den von Pinner mitgetheilten That-
sachen folgender Gleichung gemäss:



Da ich nun öfters fand, dass aus dem öligen Aldehyd fast die-
selbe Quantität des trimolekularen sich bildete, während nach Pin-
ner diese Gewichte sich wie 10 : 17.3 verhalten sollten, so musste ent-
weder die Formel des Oels oder die des trimolekularen Aldehyds eine
unrichtige sein. Nach meinen Analysen ist das Erstere der Fall;
jener von Weidenbusch dargestellte obige Körper repräsentirt dem-
nach einen Thialdehyd $(\text{CH}_3\text{CHS})_n$, dem vielleicht geringe Spuren
eines Oxymerkaptans $\text{CH}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ beigemengt sind. Aus

	32.0	26.0	17.9 Gr. des öligen Thialdehyds
erhielt ich	31.0	23.0	15.2 Gr. des trimolekularen;
nach Pinner sollten dessen Quantitäten			
	18.4	15.0	10.3 Gr. betragen.

Die Dampfdichten, welche Pinner anführt, 61.3 und 59.4, spre-
chen für die Molekularformel $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$ (60.0); wie Pinner für eine
Substanz $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}, \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}$, welche sich beim Erhitzen in $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3$
und in $3 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}$ spalten soll, zu der theoretischen Dampfdichte 61.2
gelangt, ist nicht recht verständlich; dieselbe ist offenbar

$$\frac{180 + 3 \times 44}{4 \times 2} = 39 \text{ — (auf Luft bezogen 2.7).}$$

Ein bemerkenswerthes Verhalten zeigt der Trithiacetaldehyd beim
Behandeln mit Säurechloriden. Die betreffenden Versuche wurden in
der Hoffnung ausgeführt, zu geschwefelten, ungesättigten Säuren zu
gelangen. Auf dem Wasserbade mit Acetyl- oder Benzoylchlorid er-
wärmt, geht der Trithiacetaldehyd unter lebhafter Reaction und wäh-
rend geringe Mengen von Salzsäure und Spuren von Aldehyd ent-
weichen, in eine neue polymere Modification über, welche aus Eisessig
in zolllangen, glänzend weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 125
bis 126° krystallisirt. Die Chloride, vorzüglich das Benzoylchlorid,
nehmen nur bei intensiverem Erhitzen unter Bildung harziger Sub-
stanzen an der Reaction Theil; bei vorsichtiger Erwärmen auf dem
Wasserbade wurde die dem angewandten Benzoylchlorid entsprechende
Menge Benzoëssäure neben 60—70 pCt. der theoretischen Ausbeute an
neuem Thiactaldehyd gewonnen. Dieser letztere siedet bei 145 bis
150° fast unzersetzt — der Schmelzpunkt des destillirten Produktes
lag bei 123—124° — er löst sich leicht in Aether und in heissem
Benzol, Alkohol, Chloroform, Eisessig, viel schwieriger in den kalten
Lösungsmitteln. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig. Er liefert
zwei Verbindungen mit Silbernitrat, deren empirische Zusammen-
setzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3, \text{ AgNO}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3, 3 \text{ AgNO}_3$ ist. Die
letztere krystallisirt in feinen, perlmutterglänzenden Blättchen, die

erstere in compacten, farblosen Nadeln. Beide sind in kochendem Alkohol ziemlich schwer löslich; bei gelindem Erwärmen verpuffen sie lebhaft. — Aehnlich wie Säurechloride wirkt auch Eisessig bei längerem Erhitzen auf den trimolekularen Thiactaldehyd ein und als ich letzteren, in Toluol gelöst, mit Natrium behandelte, entstand neben harzigen Produkten, Schwefelkalium und einem brennbaren Gase, welches zum grössten Theil aus Aethylen zu bestehen scheint, eine geringe Menge des neuen, polymeren Thiactaldehyds.

Auf alkoholische Lösungen von Aldehyd wirkt Schwefelwasserstoff unter Bildung eines anderen Körpers als Weidenbusch's Oel ein. Die betreffenden Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Thiobenzaldehyd.

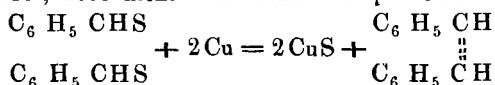
Es sind schon zwei isomere Thiobenzaldehyde bekannt, welche indessen nicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bittermandelöl erhalten wurden. Mit Schwefelammonium behandelt, liefert letzteres nach Laurent¹⁾ den Sulfobenzoylwasserstoff und Fleischer²⁾ stellte aus Benzoylchlorid durch Erhitzen mit Kaliumsulfid einen Thiobenzaldehyd dar, welcher von dem Laurent'schen Körper scharf unterschieden ist. Dieser, unkrystallisirbar, erweicht zwischen 90 und 95°, jener bildet vierseitige Tafeln, welche bei 78—80° schmelzen. — Durch Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in alkoholische Lösungen von Bittermandelöl erhielt ich, je nach der Concentration, amorphe, schwach röthliche Flocken oder ein röthliches, bald erstarrendes Oel, welches indessen wesentlich aus demselben Körper wie jene besteht. Am zweckmässigsten fand ich es, 50 Gr. Bittermandelöl in 300—400 CC. absoluten Alkohols zu lösen. Die grösste Menge des neuen Körpers scheidet sich alsdann flockig ab und erst gegen das Ende der Operation beginnt die Bildung von Oeltröpfchen. Durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol, Waschen mit Natriumcarbonat, Lösen in Benzol oder in Chloroform und Fällen mit Alkohol oder Aether kann der Thialdehyd in analysirbarem Zustand erhalten werden. Er erweicht bei 83—85°, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, löst sich sehr leicht in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in heissem Alkohol. Seine Zusammensetzung ist C_6H_5CHS . Die Ausbeute beträgt bei Anwendung reinen, blausäurefreien Bittermandelöls 100—110 pCt. von dem Gewicht desselben; verwendet man das gereinigte käufliche, blausäurehaltige Bittermandelöl, so beträgt sie 30—40 pCt. Ueber Nebenprodukte, welche sich in den alkoholischen Mutterlaugen des Thiobenzaldehyds finden, gedenke ich später zu berichten.

¹⁾ Ann. ch. phys. (3) 1, 291.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 234. Dasselbst auch Literaturangaben.

Durch Säurechloride wird dieser Aldehyd in ähnlicher Weise polymerisirt, wie der Thiactaldehyd. Der polymere Thiobenzaldehyd, $n \text{ C}_6 \text{ H}_5 \text{ CHS}$, welcher aus dem amorphen quantitativ erhalten werden kann, besteht aus glänzend weissen Nadeln, die bei $225 - 226^\circ$ unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich leicht in heissem Eisessig, schwieriger in Alkohol, Benzol oder Chloroform. Silber- oder Quecksilberverbindungen dieses Thialdehyds darzustellen, ist mir bis jetzt nicht gelungen.

Eine sehr glatte Zersetzung erleidet der amorphe Thiobenzaldehyd beim Erhitzen mit fein vertheiltem Kupfer. Er giebt neben geringen Mengen anderer, noch nicht untersuchter Körper Stilben:



Fernerer Studium in der angegebenen Richtung behalte ich mir vor.

Im Anschluss an obige Mittheilung will ich bemerken, dass aus wässrigem Aceton durch Schwefelwasserstoff eine ölige, nicht unzerstetzt destillirbare Substanz erhalten wird, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Auf Benzophenon scheint Schwefelwasserstoff nicht oder nur schwierig einzuwirken.

505. Emil Berglund: Notiz über Amidosulfonsäure.

(Eingegangen am 9. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Mit dem speciellen Studium der sogenannten Schwefelstickstoffsäuren beschäftigt, gelang es mir endlich, die Amidoschwefelsäure oder wie ich sie lieber nennen möchte, Amidosulfonsäure, darzustellen. — Wie die Reactionen ergeben, habe ich die Amidosäure zuerst aus einem der Schwefelstickstoffsalze Fremy's durch Reduction mit nascirendem Wasserstoff erhalten

$(\text{K} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \text{ NH} \cdot \text{O} \cdot \text{H} + \text{H}_2 = \text{K} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \text{ NH}_2 + \text{H}_2 \text{ O})$,
allein die auf diese Weise dargestellte Säure oder ein Salz derselben ist nicht zu isoliren.

Später stellte ich das Bariumsalz der Säure aus den Imidosulfonaten, über welche ich bereits früher in dieser Zeitschrift berichtete (IX, S, 252), vollkommen rein dar. Wie ich schon damals erwähnte, werden die Imidosulfonate beim Kochen nach der Gleichung

$\text{R}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot (\text{SO}_2)_2 \text{ NH} + 2 \text{ H}_2 \text{ O} = \text{R}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SO}_2 + \text{H}_4 \text{ N} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{H}$
zersetzt besonders leicht beim Vorhandensein freier Säure. Man könnte allerdings im Voraus annehmen, dass das angegebene Zerfallen eigentlich in zwei Stadien vor sich ginge: