

ziehung ganz ähnlich. Mit Barytwasser entsteht eine gelbe Färbung und Absorption von $\frac{hF}{2}$ bis hinter *G*. Bei Gegenwart von Alaun wird die Probe mehr violett, α beginnt näher an *D* und β wird viel schwächer. Genau dieselbe Wirkung haben Magnesiasalze. CaCl_2 oder CaSO_4 verändern das Spectrum nicht. Essigsäures oder salpetersäures Blei fällt einen rothbraunen Farbstoff. Chromsäures Kali veranlasst eine Mischfarbe, α bleibt unverändert. — Die Salze der Eisengruppe verändern sämmtlich mehr oder weniger das Spectrum. Doch scheint es so, als ob sich trotzdem in Gemischen die Gegenwart des Kupfers erkennen liesse. Es gelang wenigstens, dies Metall neben Fe, Mn, Cr, U. Co und Ni nachzuweisen, selbst wenn diese bedeutend der Menge nach vorherrschten. Die Lösungen dürfen aber nicht sauer sein.

Wie weit die Kupferreaction die der Metalle aus der Eisengruppe an Empfindlichkeit überragt, darüber muss eine genauere Untersuchung, deren Resultat ich später mittheilen werde, Aufschluss geben.

Wieck bei Gützkow, im October 1877.

472. H. Klinger: Ueber Thialdehyde II.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 29. October.)

Der amorphe Benzothialdehyd liefert beim Erhitzen mit Kupfer Stilben; eine der theoretischen nahekommende Ausbeute an letzterem erhält man jedoch nur, wenn sehr kleine Mengen des Thialdehyds mit einem grossen Ueberschuss von Kupfer behandelt werden. Eine befriedigende Ausbeute auch bei Arbeiten nach grösserem Maassstabe dürfte man bei Anwendung des erst über 225° sich zersetzenden Benzothialdehyds erwarten; so lange jedoch der letztere nur nach den in diesen Berichten IX, 1895 angegebenen Methoden erhalten werden konnte, war hierauf eine lohnende Darstellungsweise für Stilben nicht zu gründen. Dieses ist nun möglich, nachdem sich ergeben hat, dass der amorphe Benzothialdehyd (den ich α -) in den bei 225° schmelzenden (den ich β -Benzothialdehyd nennen will¹⁾), durch geringe Mengen von Jod quantitativ sich überführen lässt. Die betreffenden Versuche unternahm ich in der Hoffnung, durch Jod den Benzothialdehyd entschweifeln zu können. Fügt man zu einer warmen concentrirten Benzollösung des rohen, 1 oder 2 Mal mit kaltem Alkohol gewaschenen α -Benzothialdehyd (z. B. 36 Grm.)

¹⁾ Der von Cahours und von Fleischer dargestellte Benzothialdehyd vom Schmelzpunkt $78-80^\circ$ wäre dann als γ -Benzothialdehyd zu bezeichnen.

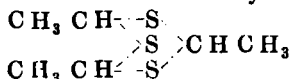
kleine Mengen (0,5 — 1 Grm.) in Benzol gelösten Jods, so scheiden sich nach 5—10 Minuten Krystalladeln der Formel $C_6H_5CHS + C_6H_6$ aus, die sich rasch vermehren und oft die Flüssigkeit zum Erstarren bringen. Die von ihnen getrennte Lösung liefert bei fortgesetztem Erwärmen neue Quantitäten des β -Benzothialdehyd. Die Krystalle werden nach Auswaschen mit wenig Benzol glänzend weiss; beim Erwärmen auf $125\text{--}130^\circ$ trüben sie sich unter Verlust des Krystallbenzols. Die sich zuerst auscheidenden Nadeln wogen, nach halbstündigem Erwärmen auf $135\text{--}140^\circ$, 25 Grm., aus der Lösung wurden noch 9 Grm. auf gleicher Weise behandelter Krystalle erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt, wie der des durch Säurechloride dargestellten β -Benzothialdehyds, bei $225\text{--}226^\circ$. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen schwarze, schmierige Substanzen; wird sie längere Zeit mit Quecksilber geschüttelt und dann verdampft, so erhält man noch Krystalle des β -Thialdehyds. Nebenprodukte vermochte ich nicht aufzufinden; bei einigen Darstellungen schieden sich auf Zusatz von Jod zu der Thialdehydlösung vorübergehend braune Flocken aus und Spuren von Schwefelwasserstoff waren bemerkbar. Ebensowenig konnte ich den Mechanismus der Reaction aufklären; ich habe bis jetzt vergeblich versucht, aus Stilben, Jod und Schwefel (in Toluol- oder Benzollösung) den β -Thiobenzolaldehyd darzustellen.

Der auf diese Weise gewonnene β -Benzothialdehyd wurde mit der 8—12 fachen Menge reducirten Kupferfeilpulvers innig gemischt und in Destillirkolben langsam erhitzt. Der Boden des Kolbens wird zweckmässig mit einer Schicht von Kupferpulver bedeckt und ebenso die Oberfläche der Mischung; nach dem Beschicken reinige man Hals und Ansatzrohr des Kolbens von anhaftenden Theilchen der letzteren; beobachtet man diese Vorsichtsmassregel nicht, so wird das übergehende Stilben durch schwefelhaltige Produkte schwach gelblich gefärbt. Die Ausbeute an Stilben ist eine recht gute; aus 18 Grm. β -Benzothialdehyd erhielt ich 12 Gr., aus 25 Gr. 15 Gr. Stilben vom Siedepunkt $300\text{--}302^\circ$. Dem Schwefelkupfer lässt sich durch Aether noch Stilben entziehen; die ätherischen Auszüge sind durch schwefelhaltige Körper gelbbraun gefärbt. Zur Darstellung kleinerer Mengen Stilben dürfte diese Methode sich sehr eignen; vom gereinigtem Bittermandelöl ausgehend, wird sich der Preis für 100 Gr. Stilben auf 15—20 Mk. berechnen. Durch Behandeln des Phtalthialdehyds, welchen ich darzustellen versuche, mit Kupfer ist es nach den beschriebenen Versuchen wahrscheinlich, das Phenyläthylen $C_6H_4 \begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix}$ oder ein Polymeres desselben zu erhalten.

Den von Cahours und von Fleischer beschriebenen γ -Benzothialdehyd (Sulfobenzol) konnte ich weder durch Acetylchlorid, noch durch Jod in den β -Benzothialdehyd überführen. Der letztere liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Benzaldehyd und

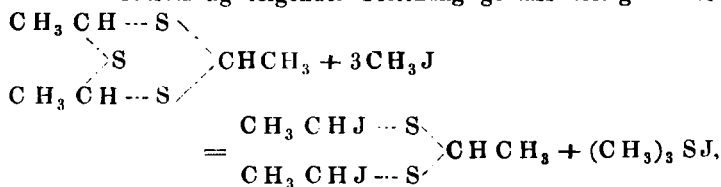
Benzoësäure, beim Erhitzen mit Bleioxyd Schwefelblei und Benzaldehyd neben wenig Stilben und schwefelhaltigen, sehr hoch siedenden Verbindungen.

Wenn dem trimolekularen Acethialdehyd die Constitutionsformel



zukommt, so ist es wahrscheinlich, dass derselbe in gewissen Beziehungen sich den wahren Sulfiden analog verhält und sich z. B. wie diese mit Alkoholjodüren zu Sulfinverbindungen vereinigt. Der Versuch hat nun ergeben, dass bei Einwirkung des Acethialdehyds auf Jodmethyl ähnliche Umsetzungen stattfinden, wie sie von Schoeller, Saytzeff und vorzüglich von Dehn¹⁾ beobachtet worden sind. Neben schmierigen, jod- und schwefelhaltigen Produkten bildet sich Trimethylsulfinjodür. Ich liess zuerst molekulare Mengen von Acethialdehyd und Jodmethyl auf einander einwirken. Nach mehrtägigem Stehen, schneller bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad schieden sich lange Nadeln ab, durchsetzt von schwarzen, öligen Tropfen. Man zieht die Masse zweckmässig mit Wasser aus; filtrirt und verdunstet die Lösung; die so erhaltenen grossen, aber braun gefärbten Prismen von Trimethylsulfinjodür krystallisirt man aus heissem Alkohol um; beim Erkalten der Lösung scheiden sich sehr schöne weisse, salmiakähnliche Krystalle aus. Dieselben sind schon vollkommen rein. In Wasser sind dieselben sehr leicht löslich; in kaltem Alkohol und in Aether sind sie fast unlöslich. Sie zersetzen sich ohne zu schmelzen bei 215°; die Spaltungsprodukte bestehen aus Jodmethyl und Schwefelmethyl; das letztere constatirte ich durch Ueberführung in die von Loir²⁾ beschriebene Verbindung mit Quecksilberchlorid.

Die Ausbeute an Trimethylsulfinjodür ist eine recht schwankende, aus 10 Grm. Acethialdehyd und 26 Grm. Jodmethyl erhielt ich 3.5, 5 und 6 Grm. des Sulfinjodürs. Eine richtigere Ausbeute an letzterem gewinnt man, wenn dem Gemisch der Reactionscomponenten etwas absoluter Alkohol zugesetzt wird; 10 Grm. Thialdehyd und 26 Grm. Jodmethyl lieferten alsdann 10 Grm. Sulfinjodür. In diesem Falle scheint die Umsetzung folgender Gleichung gemäss erfolgt zu sein:



¹⁾ Jahresbericht für 1874, 453; für 1867, 541; 1869, 353.

²⁾ Ann. chim phys. [3] 39, 448.

nach welcher 10,8 Grm. Sulfinjodür sich hätten bilden sollen. Um eine vollständige Umsetzung unter Bildung von Aethylidenjodid zu erzielen, liess ich eine Lösung von Acethialdehyd (5 Gr.) in überschüssigem Jodmethyl (36 Gr.) 8 Wochen hindurch im Dunkeln stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte die Flüssigkeit sich stark gebräunt und Krystalle und Oeltropfen waren in ihr suspendirt. Auf die oben beschriebene Weise erhielt ich 5,6 Gr. reines Trimethylsulfinjodür — also auch hier war der Process der aufgestellten Gleichung gemäss verlaufen, nach der 5,4 Gr. Sulfinjodür entstehen müssen.

Der α -Benzothialdehyd löst sich nur sehr schwer in Jodäthyl und geht nach kurzer Zeit in der β -Benzothialdehyd über, welcher in feinen Nadeln sich ausscheidet. Ich erhielt eine sehr geringe Menge eines in Wasser löslichen Jodids, aus welchem auf bekannte Weise ein in Octaëdern krystallisirendes Platinsalz dargestellt werden konnte. Mit der Untersuchung desselben bin ich noch beschäftigt.

473. H. Klinger: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Schwefel.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 29. October.)

Nachdem Cahours¹⁾ gezeigt hat, dass Schwefeläthyl und Brom sich zu der Verbindung $(C_2H_5)_2SBr_2$ vereinigen, war es von Interesse, zu erfahren, ob auch auf umgekehrte Weise ähnliche Substanzen erhalten werden können, durch Anlagerung von Alkoholjodüren also an Schwefel. Zu dem Zwecke habe ich Methyljodür (2 Mol.) mit aus Schwefelkohlenstoff krystallisirtem Schwefel (1 Mol.) 20 Stunden hindurch im geschlossenen Rohr auf 160—190° erbitzt. Eine beträchtliche Quantität der beiden Substanzen war unverändert geblieben; aus der entstandenen schwarzen, öligen Masse konnte durch Wasser Trimethylsulfinjodür ausgezogen werden, welches sich beim Verdunsten der Lösung in grossen, gebräunten Prismen ausschied und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Diese Verbindung, welche zuerst von Cahours und fast gleichzeitig von Dehn²⁾ dargestellt wurde, entsteht auch nach Schoeller³⁾ bei der Umsetzung zwischen Methyljodid und Benzylsulfid neben Benzyltrimethylsulfinjodür. Aus Alkohol krystallisirt sie in weissen Prismen, die sich zu grossen, fächerförmigen Aggregaten vereinigen; in kaltem Alkohol ist sie sehr wenig, in Aether fast nicht löslich⁴⁾. Den

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 854.

²⁾ Ib. Suppl. IV, 106.

³⁾ Diese Berichte VII, 1274.

⁴⁾ Vergl. vorhergehende Abhandlung.