

Die neue Verbindung schmilzt constant bei 180°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether und unlöslich in Wasser.

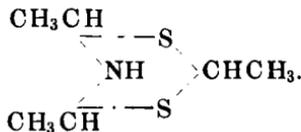
Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch	
C	72.97	72.66	—
H	6.75	6.99	—
N	9.45	—	9.59

381. W. Marckwald: Ueber Zersetzungsproducte des rhodanwasserstoffsäuren Thialdins.

[Aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin No. DCXXXXVI.]
(Eingegangen am 2. Juli.)

Liebig und Wöhler¹⁾ haben zuerst das Thialdin, C₆H₁₃NS₂, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Aldehydammoniak dargestellt; demselben kommt nach den Untersuchungen Guareschi's²⁾ sehr wahrscheinlich die Constitutionsformel zu:



Löst man diese Base in der äquivalenten Menge etwa dreiprocentiger Salzsäure unter Erwärmen auf und versetzt die Lösung mit einem Ueberschuss einer concentrirten Rhodankaliumlösung, so krystallisirt beim Erkalten rhodanwasserstoffsäures Thialdin in prächtigen, langen Nadeln nahezu vollständig aus. Die Schwefelbestimmung ergab

	Gefunden	Berechnet
S	43.21	43.20 pCt.

Das Salz ist fast gar nicht in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 132° unter Zersetzung. Die Verbindung giebt sowohl mit Eisenchlorid die Rhodan-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 61, 1.

²⁾ Diese Berichte XI, 1384, 1692.

reaction, als auch mit Ammoniak freies Thialdin, so dass zweifellos die bezeichnete Verbindung vorliegt.

Kocht man nun dieses Salz in wässriger Lösung am Rückflusskühler, so scheidet sich aus der Lösung innerhalb einer halben Stunde in reichlicher Menge ein schwach gelblich gefärbtes Oel ab, das zu Boden sinkt, während eine niedrig siedende Flüssigkeit gelöst bleibt. Von letzterer wird später die Rede sein.

Von dem ersterwähnten Oele ist der grössere Theil, etwa zwei Drittel, mit Wasserdämpfen flüchtig und erstarrt beim Uebertreiben schon im Kühler zu einer weissen, krystallinischen Masse, die aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln krystallisirt und bei der Analyse die Zusammensetzung C_2H_4S ergab.

	Gefunden	Berechnet
C	41.41	41.38 pCt.
H	6.86	6.89 »
S	55.65	55.19 »

Die Dampfdichtebestimmung der Substanz mittelst des Hofmannschen Apparates im Anilindampf ausgeführt führte zur Molekularformel $(C_2H_4S)_3$.

	Gefunden	Berechnet
	6.09	6.24

Die Substanz, welche in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in heissem, sowie in Aether und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich ist und einen äusserst heftigen Geruch besitzt, schmilzt bei 76° und siedet ohne Zersetzung bei 242° . Sie ist mit den beiden Trithioaldehyden isomer, welche Klinger¹⁾ durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aldehydlösung dargestellt hat, und von denen der eine, α -Trithioaldehyd, bei 101° , der andere, β -Trithioaldehyd, bei 125° schmilzt, und welche beide gegen $245-246^\circ$ siedend.

Die neue Verbindung, die γ -Trithioaldehyd heissen möge, unterscheidet sich in ihren chemischen Eigenschaften nicht wesentlich von den beiden früher erhaltenen, die ich behufs der Vergleichung dargestellt und untersucht habe. Die γ -Verbindung giebt mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid unlösliche Verbindungen, die allerdings amorph sind, während die entsprechenden Salze der α - und β -Verbindung theils krystallinisch, theils schön krystallisirt erhalten werden. Mit Silbernitrat bilden der α - und β -Trithioaldehyd krystallisirte Verbindungen von der Zusammensetzung $(C_2H_4S)_3AgNO_3$ und $(C_2H_4S)_3(AgNO_3)_3$; ein dem ersteren entsprechendes Argyronitrat kann mit der γ -Verbindung nicht erhalten werden, sondern es entsteht,

¹⁾ Diese Berichte XI, 1023.

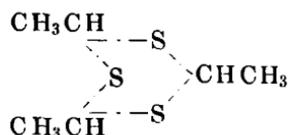
auch wenn man einen grossen Ueberschuss des γ -Trithioaldehydes mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung versetzt, nur die Verbindung $(C_2H_4S)_3 (AgNO_3)_3$, die sich in Blättchen ausscheidet, welche stets durch Spuren von Schwefelsilber bräunlich gefärbt erscheinen und sich in Wasser leicht lösen. Die Silberbestimmung ergab

	Gefunden	Berechnet
Ag	47.42	46.96 pCt.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Silberverbindungen der beiden andern Trithioaldehyde zerfällt diese Substanz ungemein leicht und zersetzt sich beim geringen Erwärmen mit Alkohol grösstentheils, beim Kochen vollständig unter Abscheidung von Schwefelsilber, während die anderen Argyronitrate sich fast ohne Zersetzung in siedendem Alkohol lösen.

Beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Alkohol bleiben alle drei Trithioaldehyde unverändert, von siedender Kalilauge dagegen wird die γ -Verbindung langsam unter Bildung von Aldehydharz und Schwefelkalium zersetzt, während die beiden Isomeren unverändert bleiben. Während der α -Trithioaldehyd unter der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure augenblicklich in die β -Verbindung übergeht, die sich unter vorübergehender Rothfärbung in der Säure auflöst und auf Zusatz von Wasser gefällt wird, löst sich der γ -Trithioaldehyd in concentrirter Schwefelsäure klar auf und fällt beim Verdünnen unverändert aus.

Durch die Existenz eines dritten Trithioaldehydes wird die Frage nach der Constitution dieser Verbindungen noch mehr complicirt. Hatte Klinger die Vermuthung ausgesprochen, dass den beiden von ihm beschriebenen Verbindungen die gleiche Constitutionsformel



zukäme, so wird man diese Formel dem γ -Trithioaldehyde mit noch mehr Wahrscheinlichkeit zusprechen müssen, da er aus dem ganz analog constituirten Thialdin entsteht. Immerhin scheint bei Beurtheilung dieser Frage die nahezu völlige Uebereinstimmung der Siedepunkte der drei Isomeren beachtenswerth.

Hat man aus dem beim Kochen des Rhodanthialdins entstehenden Oele den Trithioaldehyd durch Uebertreiben mit Wasserdampf entfernt, so erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einer harten, gelblich gefärbten Krystallmasse, die aus heissem Wasser oder Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt. Die Analyse derselben führte zur Formel: $C_5H_9NS_3 = (C_2H_4S)_2SCNH$.

	Gefunden	Berechnet
C	33.79	33.52 pCt.
H	5.21	5.03 „
N	7.94	7.82 „
S	53.93	53.63 „

Die Verbindung ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, in heissem Wasser leichter, in heissem Alkohol sehr leicht, in Aether ziemlich löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ebenfalls klar aufgelöst und auf Zusatz von Wasser unverändert abgeschieden. Die fast geruchlose Substanz schmilzt bei 138°, beginnt bei etwa 170° sich zu zersetzen und geht mit Silbernitrat eine in mikroskopischen Nadelchen krystallisirende Verbindung ein von der Zusammensetzung $C_5H_9NS_3AgNO_3$. Die Silberbestimmung ergab

	Gefunden	Berechnet
Ag	31.37	30.95 pCt.

Das in Wasser leicht lösliche Silbersalz wird beim Kochen seiner Lösung in Schwefelsilber zersetzt. Platinchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung der Verbindung $C_5H_9NS_3$ einen krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_5H_9NS_3)_2PtCl_4$. Die Platinbestimmung ergab

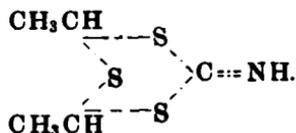
	Gefunden	Berechnet
Pt	27.76	28.01 pCt.

Ferner erzeugen Quecksilberchlorid und Kupfersulfat schwach gelblich gefärbte, amorphe Niederschläge. Mit Eisenchlorid giebt die Verbindung keine Rhodanreaction.

Zur Erkenntniss der Constitution der vorliegenden Verbindung erscheinen folgende Reactionen von Wichtigkeit. Beim Kochen mit Kalilauge spaltet sie sich glatt in Aldehydharz, Schwefelkalium und Rhodankalium. Beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd wird sie entschweifelt und zerfällt unter Auftreten von Aldehydgeruch; der Alkohol hinterlässt nach dem Abfiltriren von dem gebildeten Schwefelquecksilber beim Verdunsten keinen Rückstand.

In Säuren ist die Verbindung nicht löslich, dagegen wird sie von heissem Ammoniak leicht in grossen Mengen aufgenommen und scheidet sich nicht beim Erkalten, sondern erst auf Zusatz von Säuren unverändert wieder ab. Das augenscheinlich gebildete Ammoniaksalz konnte indessen bisher nicht in festem Zustande erhalten werden, da beim Verdunsten seiner Lösung auf dem Wasserbade nur die ursprüngliche Verbindung verblieb. Ob vielleicht bei langsamer Verdunstung an der Luft das Ammoniaksalz sich nicht zersetzt, bleibt zu untersuchen. Jedenfalls erscheint es unzweifelhaft, dass der Körper eine äusserst schwache Säure ist, und diese Eigenschaft in Verbindung mit den erst-erwähnten Reactionen, die das Vorhandensein lediglich von Thialdehyd-

resten und von Rhodan im Moleküle der Verbindung ergeben, scheinen, zumal bei Berücksichtigung der Entstehungsweise der Verbindung, auf die folgende Constitution derselben um so mehr hinzudeuten, als keine andere Formel irgendwelche Wahrscheinlichkeit für sich hat:



Die Verbindung lässt sich also als eine Isosulfocyanwasserstoffsäure betrachten, in der die eine der beiden Bindungen des Schwefelatoms mit dem Kohlenstoffatome gelöst ist und die beiden freien Werthigkeiten der genannten Atome durch zwei aneinander gebundene Thioaldehydgruppen gesättigt sind. Der Verbindung muss, die Richtigkeit der hier angenommenen Constitutionsformel vorausgesetzt, der Name Dithioaldehydisosulfocyanwasserstoffsäure beigelegt werden.

Es wurde bereits oben erwähnt, dass sich bei der Zersetzung des Rhodanthialdins durch Kochen mit Wasser in der wässrigen Lösung eine niedrig siedende Flüssigkeit bildet. Nimmt man das Kochen am kurzen Rückflusskühler vor, so geht diese Flüssigkeit fast vollständig in reichlichen Mengen durch den Kühler und kann durch einen zweiten, abwärts geneigten, langen Kühler geleitet in einer stark gekühlten Vorlage aufgefangen werden. Aus dem wasserhaltigen Destillat liessen sich durch Fractioniren einige Tropfen der bei circa 40° siedenden Flüssigkeit in nahezu trockenem Zustand gewinnen, deren Analyse und Dampfdichtebestimmung unzweifelhaft die Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ zeigten und also erkennen liessen, dass der bisher unbekannte monomolekulare Thioaldehyd vorliegt. Die Schwefelbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	52.83	53.33 pCt.;

die Dampfdichte im Hofmann'schen Apparate bei Zimmertemperatur ausgeführt:

	Gefunden	Berechnet
	2.22	2.08

Der Thioaldehyd besitzt einen äusserst heftigen Geruch, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether und brennt mit schwachleuchtender Flamme. Seine wässrige Lösung scheidet schon nach kurzer Zeit ein Oel ab, das sich als ein polymerer Thioaldehyd charakterisirte. Schon nach 1 $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen ist etwa $\frac{3}{4}$ des wässrigen Aldehydes polymerisirt, während er sich, in reinem Zustand unter Abschluss von Luft aufbewahrt, mehrere Stunden unverändert hält. Mit con-

centrirter Schwefelsäure polymerisirt er sich augenblicklich zu β -Tri-thioaldehyd, mit concentrirter Salzsäure dagegen zu dem oben beschriebenen γ -Trithioaldehyd. Ebenso geht das erwähnte polymere Oel, das keinen constanten Siedepunkt zeigt, sondern von 80° bis 200° , zuletzt unter Zersetzung, siedet, mit den genannten Säuren in dieselben Verbindungen über.

Der einfache Thioaldehyd bildet mit Natriumbisulfit keine Verbindung. Mit Ammoniak geht er auch in wässriger Lösung unter Wärmeentwicklung augenblicklich in Thialdin über. Ferner verbindet er sich mit einigen andern Basen, so mit Methylamin, Aethylamin, Anilin u. s. w. augenblicklich zu Körpern, die durch ihr Verhalten als Homologe des Thialdins charakterisirt sind. Das Studium dieser Verbindungen, sowie anderer Derivate des Thioaldehydes wird in der nächsten Zeit fortgesetzt werden.

Aus Silbernitrat, Platinchlorid und Bleinitrat scheidet der Thioaldehyd sogleich die Schwefelmetalle ab. Mit Quecksilberchlorid giebt er einen gelblichen, mit Kupfersulfat einen röthlichen Niederschlag, die beide innerhalb weniger Minuten ebenfalls in die Schwefelmetalle zersetzt werden.

Zum Schluss sei einer Beobachtung Erwähnung gethan, die bei Gelegenheit des Studiums der Arbeiten Klinger's über die Trithioaldehyde gemacht wurde. Der genannte Autor giebt an, dass er beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine stark saure Aldehydlösung als Product der ersten Einwirkung ein Oel erhalten habe, das bald erstarrte und bei 35° schmolz. Die Schwefelbestimmung, deren Zahlenresultat nicht angeführt wird, gab dem genannten Autor kein genaues Resultat, liess indessen auf die Zusammensetzung $C_2H_4OC_2H_4S$ schliessen. Ich habe diese Krystalle ebenfalls in derselben Weise erhalten. Es genügt indessen, dieselben zwischen Filtrirpapier zu pressen und so von dem anhaftenden Oele zu befreien, um ihren Schmelzpunkt auf $48-50^{\circ}$ zu erhöhen. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol steigt derselbe auf $60-61^{\circ}$ und bleibt bei fernerm Umkrystallisiren constant. Die Schwefelbestimmung bewies die erwartete Zusammensetzung $C_2H_4OC_2H_4S$.

	Berechnet	Gefunden
S	30.36	30.77 pCt.

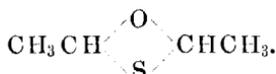
Die Dampfdichtebestimmung, im V. Meyer'schen Apparat im Anilindampfe ausgeführt, ergab

Gefunden	Berechnet
2.61	2.60

Die Substanz, die in langen Nadeln krystallisirt, ist ungemein flüchtig. Ueber Schwefelsäure sowohl, wie über Chlorcalcium im Exsiccator verflüchtigte sich ein Gramm innerhalb achtundvierzig

Stunden fast vollständig. Sie ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich, siedet unzersetzt bei 166—168°, und scheidet mit Silbernitrat und Platinchlorid sofort Schwefelmetalle ab. Dagegen giebt sie mit Quecksilberchlorid einen weissen, amorphen Niederschlag.

Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd wurde die Verbindung nicht entschwefelt, liefert aber mit Kalilauge Aldehydharz und Schwefelkalium. Ihre Constitutionsformel scheint demnach die folgende zu sein:



382. Robert Otto: Ueber den Benzolsulfonsäurephenyläther und den Paratoluolsulfonsäurephenyläther.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 3. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bevor mir die Synthese der sogenannten Alkyldisulfoxyde aus den Halogenverbindungen von Alkylen und den Alkalisalzen von Thio-sulfonsäuren gelang¹⁾, habe ich mit C. Pauly u. A.²⁾ vergeblich versucht, den Phenyläther der Thiobenzolsulfonsäure wie den der Parathio-toluolsulfonsäure aus den gleichen Aethern der entsprechenden Sulfonsäuren durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid darzustellen. Da diese letzteren Ester meines Wissens bislang nicht beschrieben worden sind, so möge eine kurze Mittheilung über deren Darstellung und Eigenschaften hier Platz finden.

I. Benzolsulfonsäurephenyläther.

Man erhält die Verbindung leicht und in fast theoretischer Menge, wenn man molekulare Mengen von Phenolnatrium und Benzolsulfonchlorid in Benzol auf einander unter gelindem Erwärmen so lange

¹⁾ Diese Berichte XV, 121.

²⁾ R. Otto und C. Pauly: Fernere Beiträge zur Kenntniss der Bildung und Constitution der sogenannten Disulfoxyde des Benzols und Toluols. Diese Berichte XI, 2070.