

Die Analyse gab 36.09 statt 35.97 pCt. Cl, entsprechend der Formel $C_{10}H_6Cl_2$.

Dieses Dichlornaphtalin hat also denselben Schmelzpunkt wie das ϑ -Dichlornaphtalin, welches ich aus der ϑ -Säure erhalten habe.

Es geben also die beiden isomeren Nitronaphtalin- β -sulfonsäuren dasselbe Dichlornaphtalin, woraus hervorgeht, dass im einen oder im anderen Falle eine moleculare Umlagerung stattgefunden haben muss.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, im Juli 1886.

454. J. Bongartz: Ueber Aethenyltrisulfid.

(Eingegangen am 5. August.)

Leitet man durch ein Gemisch von Benzaldehyd und Thiacetsäure trockenes Salzsäuregas oder versetzt man dasselbe mit trockenem Chlorzink, so bildet sich unter Wasserabspaltung eine Verbindung, der Dithioacetylbenzaldehyd, welchen ich kürzlich beschrieb¹⁾. Während jedoch die Merkaptane und besonders die Thioglycolsäure mit Aldehyden fast quantitativ in Reaction treten, macht die Thiacetsäure eine Ausnahme, indem die Ausbeute obiger Verbindung eine sehr geringe ist. Es wurde auf Grund dessen von mir die Vermuthung ausgesprochen, dass hier entweder weiter gehende Condensationen der Componenten stattfinden, oder dass sich Producte durch Vereinigung von zwei oder mehreren Molekülen Thiacetsäure bilden. In weiterer Verfolgung dieses Gegenstandes konnte ich bald eine eigenthümliche Condensation der Thiacetsäure constatiren.

Versetzt man Thiacetsäure mit geschmolzenem Chlorzink, so erwärmt sich das Gemisch kaum merklich, gleichzeitig entsteht eine langsame Entwicklung von Schwefelwasserstoff, und nach etwa zwölfstündigem Stehen ist die Flüssigkeit, mit Ausnahme einer gelblich gefärbten Schicht, welche zum grössten Theile aus Essigsäure besteht, krystallinisch erstarrt. Diese Krystalle wurden zunächst zur Entfernung des in geringer Menge anhaftenden Schwefelzinks mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, hierauf wurden dieselben mit starker Kalilauge gekocht, wobei anderweitige Nebenproducte in Lösung gingen, und schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper bildet bei langsamer Krystallisation aus viel heissem Alkohol farblose Krystalle, welche in Aether und Chloroform leicht,

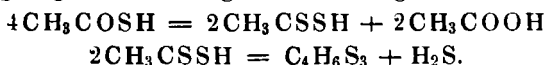
¹⁾ Diese Berichte XIX, 1934.

in heissem Alkohol schwerer löslich, in Wasser aber unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 224—225°. Ueber denselben erhitzt, beginnt eine allmähliche Sublimation von feinen Nadeln, welche den gleichen Schmelzpunkt haben, gegen 300° tritt eine theilweise Zersetzung ein.

Die Analyse des Körpers lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für C ₄ H ₆ S ₃
	I.	II.	
C	31.9	32.2	32.00 pCt.
H	4.2	4.14	4.00 »
S	63.9	64.07	64.00 »

Unter Berücksichtigung der sich aus obiger Zusammensetzung ergebenden Formel, sowie des gleichzeitigen Entstehens von Schwefelwasserstoff und Essigsäure, kann man dem Bildungsprocesse der Verbindung folgende Gleichung zu Grunde legen:



Zur weiteren Aufklärung des chemischen Vorganges wurde versucht, die analog zusammengesetzte Phenenylverbindung darzustellen, und zwar aus der Thiobenzoësäure sowohl wie aus der Dithiobenzoësäure, jedoch waren derartige Versuche ohne Resultat. Es scheint diese Reaction demnach nur den Thiosäuren der Fettreihe eigen zu sein, weitere Versuche hierüber werde ich demnächst noch anstellen und hoffe später darüber berichten zu können.

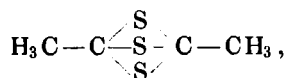
Bekanntlich beträgt die Ausbeute bei der Darstellung der Thi-acetsäure aus Essigsäure und Phosphorpentasulfid höchstens die Hälfte der angewandten Essigsäure, es lag deshalb die Annahme nahe, dass sich in dem Rückstande obige Verbindung befinden könne, gebildet durch die Einwirkung des gleichzeitig entstehenden Phosphorsäureanhydrides. Ein Versuch ergab jedoch, dass dieses nicht der Fall ist, indem dem Rückstande durch Behandeln mit Wasser und nachträgliches Extrahiren mit heissem Alkohol die Verbindung nicht entzogen werden konnte, ein Gegenversuch, welcher die Bildung der Verbindung durch Einwirkung von Phosphorperoxyd auf Thi-acetsäure bezweckte, war ohne Resultat, indem das Gemisch noch nach tage-langem Stehen flüssig blieb und erst auf Zusatz von Chlorzink zu erstarren begann, ebenso verhielt sich trockenenes Salzsäuregas.

Zur weiteren Charakterisirung der Verbindung wurde dieselbe im eingeschmolzenen Glasrohre sowohl mit concentrirter, alkoholischer Kalihydratlösung, als auch mit concentrirter, alkoholischer Kalium-sulfhydratlösung erhitzt. Durch das Kalihydrat konnte aus dem Körper nach mehrstündigem Erhitzen auf circa 150° nur sehr wenig Schwefel abgespalten werden, selbst nach mehrstündigem Erhitzen

auf 200—220° war die entzogene Schwefelmenge noch nicht bedeutend, der grösste Theil der Substanz scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser unverändert ab. Fast ohne jede Einwirkung blieb das Kaliumsulfhydrat, selbst nach sechsstündigem Erhitzen auf 200—220°.

Bei den Oxydationsversuchen der Verbindung mit Kaliumpermanganatlösung resultirte ein in viel heissem Wasser löslicher Körper, welcher über 200° erhitzt, sich unter Schwärzung und ohne zu schmelzen zersetzt. Das Verhalten desselben gegen rauchende Salpetersäure, in welcher er sich löst und beim Verdünnen mit Wasser wieder abscheidet, liessen ihn als Sulfon erkennen. Eine vorläufige Analyse ergab ferner, dass nicht aller Schwefel in die Sulfongruppe übergeführt sei, es scheint vielmehr ein Gemisch von Oxydationsproducten vorzuliegen, auch bilden sich ausser den Sulfonen geringe Mengen Schwefelsäure. Ueber weitere Oxydationsversuche hoffe ich später Ausführliches mittheilen zu können.

Aus dem Verhalten der Verbindung gegen Kalihydrat, Kaliumsulfhydrat und Permanganat geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass in derselben der Schwefel doppelt an Kohlenstoff gebunden ist und dürfte ihr deshalb die folgende Structurformel:



sowie die Bezeichnung Aethenyltrisulfid zukommen.

Weitere Belege für die Richtigkeit dieser Formel sollen demnächst noch von mir erbracht werden.

Freiburg, den 31. Juli 1886. Laborator. des Prof. Baumann.

455. Adolf Baeyer: Ueber ein Condensationsproduct von Pyrrol mit Aceton.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der k. Akademie der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 5. August.)

Vor einiger Zeit beobachtete ich die Bildung eines schön kristallisirenden Condensationsproductes von Pyrrol mit Aceton, welches vielleicht für einen oder den anderen Fachgenossen, von Interesse ist. Zur Darstellung desselben löst man einen Theil Pyrrol in zehn Theilen reinem, aus der Bisulfidverbindung dargestellten Aceton und fügt einen Tropfen Salzsäure hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich roth, erwärmt sich und kommt nach einigen Minuten zum Sieden. In diesem Augen-