

Das mit Wasser gewaschene Reactionsproduct ist in warmem Weingeist leicht löslich; beim Erkalten der Lösung krystallisiren lange Nadeln, welche zwischen 115 und 125° schmelzen. Durch ein- bis zweimal wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man diese Substanz mit dem constanten Schmelzpunkt von 125—126° und allen Eigenschaften des β -Trithioaldehyds von Klinger¹⁾.

Bei der zweiten oder dritten Krystallisation der weingeistigen Mutterlauge beobachtet man, dass neben den zolllangen biegsamen Nadeln des β -Trithioaldehyds, oft auf diesen sitzend, kurze durchsichtige Prismen einer zweiten Substanz in geringerer Menge abgetrennt werden, welche man mechanisch von ersterem trennen kann.

Durch Umkrystallisiren der Nadeln erhält man weitere Ausbeuten an reinem β -Trithioaldehyd. Die zweite Art von Krystallen liefert bei weiterer Reinigung insbesondere durch Umkrystallisiren aus Aceton eine kleine Menge des bei 101—102° schmelzenden α -Trithioaldehyds. Die Ausbeute an letzterem beträgt aber immer nur wenige Procente von der an der β -Modification erhaltenen Menge. Aus den Mutterlauge n gewinnt man noch weitere Krystallisationen, meist lange Nadeln, ähnlich dem β -Trithioaldehyd, deren Schmelzpunkt aber unter 100° liegt, meist zwischen 85 und 95°. Die Analysen dieser Substanzen ergeben für die Formel $(C_2H_4S)_x$ scharf stimmende Werthe; durch Umkrystallisiren aus Weingeist wird der Schmelzpunkt nur wenig geändert. Einzelne der aus den Mutterlauge n gewonnenen Präparate begannen schon bei 76° zu schmelzen, wodurch der Gedanke nahe gelegt wurde, dass in diesen Mutterlauge n die von Marckwald neuerdings entdeckte γ -Modification des Trithioaldehydes enthalten sei, welche bei 76° schmilzt²⁾ und sonst den beiden schon länger bekannten Trithioaldehyden sehr ähnlich ist. Es gelang indessen nie, den Thioaldehyd Marckwald's aus jenen Mutterlauge n abzuscheiden, so dass bis jetzt nur die Bildung der von Klinger entdeckten Modificationen des Trithioaldehyds bei der geschilderten Reaction vollkommen feststeht.

Die Producte der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf den Aldehyd bleiben dieselben, wenn man statt alkoholischer Salzsäure die concentrirte wässrige Säure verwendet, nur scheint die Ausbeute an β -Trithioaldehyd etwas geringer zu sein als bei dem ersten Verfahren.

Hauptproduct dieser Reaction ist immer der β -Trithioaldehyd. Klinger hat diesen Körper, dessen Dampfdichte er entsprechend der Formel $C_6H_{12}S_3$ fand, aus dem bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine wässrige Lösung von Aldehyd gebildeten Oel

¹⁾ l. c.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1828.

dargestellt. Letzteres wird durch concentrirte Schwefelsäure oder durch Acetylchlorid in die β -Modification umgewandelt. Durch dieselben Reagentien wird der α -Trithioaldehyd, wie Klinger¹⁾ gezeigt hat, in gleicher Weise umgewandelt. Marckwald²⁾ erhielt denselben Körper aus dem von ihm entdeckten γ -Trithioaldehyd bei Einwirkung von Jodäthyl und aus einfachem Thioaldehyd durch concentrirte Schwefelsäure.

α -Trithioaldehyd.

Dieser Körper entsteht als das Hauptproduct der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Aldehyd, wenn man diesen in eine Mischung gleicher Theile von käuflichem Aldehyd, Wasser und starker Salzsäure einleitet. Dabei scheiden sich zunächst ölige Producte ab, erst gegen das Ende der Reaction bilden sich reichlich Krystalle, durch welche das zuerst gebildete Oel bald auch zum Erstarren gebracht wird. Es ist zweckmässig, das Reactionsproduct erst nach etwa 24 Stunden abzufiltriren.

Aus den abgeschiedenen Krystallmassen kann man durch Umkrystallisiren aus Alkohol nur schwer ein reines Product gewinnen. Dieses erhält man sehr leicht, wenn man das Rohproduct aus Aceton krystallisirt. In der Regel zeigen schon die ersten Krystallisationen den richtigen Schmelzpunkt von 101° , der bei weiteren Reinigungsversuchen constant bleibt.

Der α -Trithioaldehyd wird aus der Acetonlösung in prächtig ausgebildeten, zolllangen, durchsichtigen Säulen erhalten. Hat man zwei bis drei Krystallisationen des α -Trithioaldehyds abgenommen, so liefern die Mutterlaugen weitere Abscheidungen, in welchen man ganz ebenso wie früher beim β -Trithioaldehyd zweierlei Krystalle, lange Nadeln und kurze dicke Prismen unterscheidet. Durch wiederholte Krystallisation dieses Gemenges aus Alkohol gewinnt man eine kleine Menge des β -Trithioaldehyds (Schmp. $125 - 126^{\circ}$), welcher hier als Nebenproduct der Reaction auftritt. Die übrigen in Alkohol leichter löslichen Krystallisationen aus der Mutterlauge stellen Gemenge dar, welche nicht völlig von einander getrennt werden können; sie zeigen alle Schmelzpunkte zwischen 80 und 100° . Auch hier ist vielleicht der Marckwald'sche γ -Trithioaldehyd in kleiner Menge vorhanden. Wahrscheinlicher ist aber die Annahme, dass hier, wie in dem früher beschriebenen Falle (s. oben bei β -Trithioaldehyd), Verunreinigungen, welche durch Krystallisation nicht getrennt werden können, den Schmelzpunkt des α - bzw. des β -Trithioaldehyds erniedrigt haben.

1) l. c.

2) l. c. und diese Berichte XX, 2817.

Je nach der Concentration der Salzsäure entsteht somit bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyd vorwiegend der eine oder der andere der beiden Klinger'schen Trithioaldehyde, stets aber finden sich beide neben einander in dem Reactionsproducte.

Klinger erhielt den α -Trithioaldehyd bei Behandlung sehr saurer wässriger Lösungen von Aldehyd mit Schwefelwasserstoff neben niedriger schmelzenden Producten und fand Schwierigkeiten bei der Reinigung desselben durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Denselben Körper erhielt Klinger viel leichter, als er das bei erschöpfender Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässrigen Aldehyd gebildete Oel mit einigen Tropfen Aldehyd versetzte.

Der Vortheil, welchen die oben geschilderte Bereitung des α -Trithioaldehyds vor den schon bekannten Methoden der Gewinnung dieses Körpers darbietet, besteht also lediglich in der Verwerthung des Acetons bei der Krystallisation, welches hierbei vortreffliche Dienste leistet.

Thiobenzaldehyde, (C₇H₆S)_x.

Man kennt bis jetzt zwei Körper von obiger Zusammensetzung, welche Polymere des Thiobenzaldehyds darstellen:

1. Den α -Thiobenzaldehyd, welcher beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Benzaldehyd gebildet wird; er stellt ein weisses Pulver dar, welches nach Klinger¹⁾ bei 83—85° erweicht, in Benzol und Chloroform leicht, schwer in Alkohol sich löst.

2. Den β -Thiobenzaldehyd, Krystalle vom Schmp. 225—226°, welche in Benzol schwer löslich sind und mit Krystallbenzol aus der heiss gesättigten Lösung sich abscheiden. Klinger²⁾ erhielt diesen Körper aus der ersteren Modification durch eine Umwandlung, welche Jod oder Jodäthyl bewirken.

Eine früher als 3. Modification des Thiobenzaldehyds angesprochene Substanz, welche aus Benzalchlorid und Kaliumsulfhydrat erhalten worden ist³⁾, hat Klinger⁴⁾ als identisch mit Benzyldisulfid erkannt; letzteres krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, welche bei 69—70° schmelzen.

Wir haben bei den im Folgenden zu beschreibenden Versuchen einen neuen Thiobenzaldehyd erhalten, den wir als γ -Modification bezeichnen.

1) Diese Berichte IX, 1895.

2) Diese Berichte X, 1877.

3) Fleischer, Ann. Chem. Pharm. 140, 234.

4) Diese Berichte XV, 862.

β -Thiobenzaldehyd.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Mischung von Benzaldehyd und alkoholischer Salzsäure¹⁾, so erstarrt die Flüssigkeit bald zu einem Krystallbrei, welcher ein Gemenge von β - und γ -Thiobenzaldehyd darstellt. Zur Trennung beider wird die abgesaugte Krystallmasse mit Benzol ausgekocht, bis fast alles gelöst ist.

Beim Erkalten der Benzollösungen krystallisirt der β -Thiobenzaldehyd mit Krystallbenzol aus, während der γ -Thiobenzaldehyd ganz in Lösung bleibt.

Der β -Thiobenzaldehyd verliert das Benzol bei 130—140° völlig. Klinger hat diesen Körper die Zusammensetzung $C_7H_6S + C_6H_6$ zugeschrieben, in Wirklichkeit besitzt er die Formel $3(C_7H_6S) + C_6H_6$, was aus folgenden Belegen hervorgeht:

0.337 g der frisch bereiteten, über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verloren bei 140° 0.0575 g = 17.06 pCt.

Ber. für $3(C_7H_6S) + C_6H_6$	Gefunden
Verlust 17.56	17.06 pCt.

Ein kleiner Theil des Benzols entweicht aus den Krystallen schon beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur, wobei dieselben ein verwittertes Ansehen bekommen. Beispielsweise verloren 1.4375 g eines mehrere Monate alten Präparates bei 140° 0.226 g = 15.82 pCt. (statt 17.56).

Die bei 140° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

I. 0.1534 g Substanz gaben 0.3853 g Kohlensäure = 68.5 pCt. Kohlenstoff und 0.0705 g Wasser = 5.1 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1305 g Substanz gaben 0.289 g Baryumsulfat = 26.20 pCt. Schwefel.

	Ber. für C_7H_6S		Gefunden	
			I.	II.
C_7	84	68.85	68.5	— pCt.
H_6	6	4.92	5.1	— »
S	32	26.23	—	26.20 »
	<hr/>	<hr/>		
	122	100.00		

Der Körper schmilzt, wie Klinger für den β -Thiobenzaldehyd angiebt, bei 225°, und stimmt mit letzterem in der geringen Löslichkeit in Alkohol, Benzol und Chloroform überein.

10 g Bittermandelöl lieferten 5.7 g des reinen β -Thiobenzaldehyds.

¹⁾ Statt der Salzsäure kann man auch Chlorzink anwenden.

γ -Thiobenzaldehyd.

Verdunstet man die Benzollösung, aus welchen der β -Thiobenzaldehyd auskrystallisirt ist, und behandelt den Rückstand mit Benzol in der Kälte, so bleibt noch etwas β -Thiobenzaldehyd ungelöst.

Beim Verdunsten der Benzollösung krystallisirt der γ -Thiobenzaldehyd in kleinen, spitzen Nadeln aus. Derselbe unterscheidet sich von der β -Modification, dadurch, dass er in Benzol und in Chloroform viel leichter löslich ist als letztere. In Alkohol und in Aether ist er schwer löslich wie der β -Thiobenzaldehyd. Aus der gesättigten Lösung in Benzol wird er durch Alkohol in Krystallen gefällt.

Die Krystalle schmelzen bei $166 - 167^{\circ}$ und zersetzen sich bei höherer Temperatur. Aus Benzol krystallisirt er benzolfrei. Die Analyse ergab die von der Formel (C_7H_6S) erforderten Werthe:

I. 0.1822 g Substanz gaben 0.4565 g Kohlensäure = 68.33 pCt. Kohlenstoff und 0.0826 g Wasser = 5.04 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1034 g Substanz gaben 0.1994 g Baryumsulfat = 26.48 pCt. Schwefel.

	Ber. für C_7H_6SO		Gefunden		
			I.	II.	
C_7	84	68.85	68.33	—	pCt.
H_6	6	4.92	5.04	—	»
S	32	26.23	—	26.48	»
		100.00			

Wird die Lösung des γ -Thiobenzaldehyds in Benzol mit Jod versetzt, so erstarrt sie nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei von β -Thiobenzaldehyd. In dieser Beziehung verhält sich somit die neue Modification ganz so wie der α -Thiobenzaldehyd ¹⁾.

10 g Bittermandelöl lieferten 2 bis 2.5 g γ -Thiobenzaldehyd.

Man kennt nunmehr 3 Thiobenzaldehyde, von welchen 2 leicht in die 3., die beständige Form, d. i. den β -Thiobenzaldehyd, übergeführt werden können.

Die Moleculargewichte der Thiobenzaldehyde sind noch nicht bestimmt. Nach ihrer Bildung entsprechen sie aber durchaus den 3 Trithioacetaldehyden. Bei einer Vergleichung dieser beiden Reihen von Thioaldehyden fällt sofort in die Augen, dass zwischen dem β -Thiobenzaldehyd hinsichtlich der Art seiner Bildung und seiner Beständigkeit eine völlige Analogie mit dem β -Trithioacetaldehyd besteht.

Der neue γ -Thiobenzaldehyd entspricht nach manchen seiner Eigenschaften und seiner Bildung dem α -Trithioacetaldehyd. Er entsteht wie dieser neben der β -Verbindung, und kann wie der Trithioacetaldehyd in die entsprechende β -Verbindung umgewandelt werden.

Der α -Thiobenzaldehyd bildet sich wie der γ -Trithioaldehyd Markwald's, wenn Säuren oder Condensationsmittel nicht zugegen

¹⁾ Klinger, diese Berichte X, 1877

producte beider Trithioaldehyde hat bis jetzt nirgends scharfe Unterschiede derselben erkennen lassen; insbesondere gilt dies für die sauerstoffreichsten Producte. Das aus dem α -Trithioaldehyd gewonnene Trisulfon unterscheidet sich in Nichts von dem aus dem β -Trithioaldehyd gebildeten Körper gleicher Zusammensetzung. Auch ein von Hrn. Dr. B. Jaffé uns überlassenes Oxydationsproduct, welches aus einem unter 100° schmelzenden Trithioaldehyd dargestellt worden war, erwies sich als durchaus mit dem von uns aus α - und β -Trithioaldehyd gewonnenen Trisulfon übereinstimmend. Somit scheint es, als ob durch die Verwandlung des Sulfides in das Sulfon die bei den Sulfiden in den Trithioaldehyden zu Tage tretenden Isomerieverhältnisse verschwinden. Dieser Vorgang wäre nicht ohne Analogie; es sei daran erinnert, dass, wie Autenrieth gefunden hat, 2 β -Thiophenyl- und 2 β -Thioethyl-Crotonsäuren ¹⁾ existiren, während, wie Friedrich ²⁾ zeigte, nur eine β -Aethoxycrotonsäure erhalten werden kann. Da die angeregte Frage von einer principiellen Bedeutung für die Isomerieverhältnisse der Thioaldehyde ist, haben wir eine sichere Entscheidung derselben noch auf anderem Wege zu erlangen versucht, worüber später berichtet werden soll.

Das Trialdehydtrisulfon stellt feine Nadeln dar, welche beim Erhitzen leicht sublimiren. Dasselbe bleibt im Schmelzröhrchen bei 300° unverändert, bei 340° erweicht es unter Gelbfärbung und sublimirt bei weiterem Erhitzen völlig, ohne vorher zu schmelzen. Erhitzt man eine nicht zu kleine Probe der Substanz in einem Röhrchen rasch über der Flamme, so sublimirt der grössere Theil derselben in wolligen Flocken, eine kleine Menge des Körpers schmilzt dabei unter Zersetzung und Gelbfärbung.

Das Trialdehydtrisulfon ist in Wasser und in verdünnten Säuren fast unlöslich, in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol löst es sich sehr schwer, etwas leichter in heissem Alkohol und noch leichter in Eisessig beim Erwärmen. Concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure lösen das Trisulfon leicht auf, Wasserzusatz fällt es unverändert wieder aus.

In Alkalien wird es sehr leicht schon in der Kälte ³⁾ gelöst; alle Säuren, schon Kohlensäure, fallen es wieder aus. In Ammoniak und in kohlensauren Alkalien löst es sich beim Erwärmen und krystallisirt beim Erkalten wieder aus.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1532.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 219, 363.

³⁾ Diese Eigenschaft lässt sich vortheilhaft bei der Darstellung des Trisulfons verwenden, indem man dasselbe dem bei der Oxydation abgeschiedenen Braunstein durch Digeriren mit verdünnter Natronlauge entzieht, und das alkalische Filtrat ansäuert; das so erhaltene Product bedarf kaum noch weiterer Reinigung.

Die Analysen der aus β - und α -Trithioaldehyd gewonnenen Präparate ergaben folgende Werthe:

1. Trisulfon aus β -Trithioaldehyd:

I. 0.182 g Substanz gaben 0.1714 g Kohlensäure = 25.70 pCt. Kohlenstoff und 0.0735 g Wasser = 4.56 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1773 g Substanz gaben 0.1705 g Kohlensäure = 26.22 pCt. Kohlenstoff und 0.720 g Wasser = 4.50 pCt. Wasserstoff.

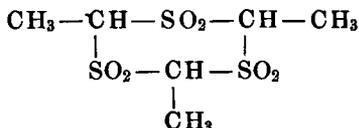
III. 0.1275 g Substanz gaben 0.325 g Baryumsulfat = 34.97 pCt. Schwefel.

2. Trisulfon aus α -Trithioaldehyd.

IV. 0.2083 g Substanz gaben 0.2018 g Kohlensäure = 26.42 pCt. Kohlenstoff und 0.0826 g Wasser = 4.14 g Wasserstoff.

Ber. für $C_6H_{12}S_3O_6$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C_6	72 26.09	25.70	26.22	—	26.42 pCt.
H_{12}	12 4.35	4.56	4.50	—	4.41 »
S_3	96 34.78	—	—	34.97	— »
O_6	96 34.78	—	—	—	— »
	<hr/> 276 100.00				

Dem aus einem Trithioaldehyd gebildeten Sulfon kommt die Formel:



zu. Aus derselben ist ersichtlich, dass

3 Wasserstoffatome in dem Trisulfon saure Eigenschaften besitzen müssen, ganz ähnlich wie dieses früher bei den Disulfonen von der Zusammensetzung: $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{R})_2$ und $\overset{\cdot}{\text{R}}\text{CH}(\text{SO}_2\text{R})_2$ und ferner bei einem Trisulfon von der Formel $\text{CH}(\text{SO}_2\text{R})_3$ constatirt wurde ¹⁾.

In dem Aldehydtrisulfon sind in der That 3 Wasserstoffatome durch Metall, durch die verschiedensten Alkyle, durch Halogene substituierbar.

Sehr bemerkenswerth ist die grosse Leichtigkeit, mit welcher je 3 Alkyle in das Trisulfon eingeführt werden können. Jodmethyl wirkt schon in der Kälte auf die weingeistige, alkalische Lösung des Trisulfons ein, in der Wärme erfolgt die Reaction in ganz kurzer Zeit; bei Zimmertemperatur verläuft sie in 1—2 Tagen quantitativ. Das Product dieser Reaction ist in jedem Falle, wie zu erwarten, das Acetontrisulfon, das man hierbei in schönen, langen Nadeln

¹⁾ Vergl. E. Fromm, Ueber Disulfone und Trisulfone, Inauguraldissertation, Erlangen 1888.

krystallisirt erhält, wenn man die Reaction bei niederer Temperatur sich vollziehen lässt.

Bei einem solchen Versuche wurden aus 1.200 g Trialdehydtrisulfon 1.370 g reines Acetontrisulfon vom Schmp. 302° gewonnen, während die Theorie eine Ausbeute von 1.383 g erwarten liess.

Die Analyse dieses Productes ergab folgende Werthe:

0.1876 g Substaanz gaben 0.2348 g Kohlensäure = 34.13 pCt. Kohlenstoff und 0.1016 g Wasser = 6.01 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $C_9H_{18}S_3O_6$		Gefunden
C_9	108	33.96	34.13 pCt.
H_{18}	18	5.66	6.01 »
S_3	96	30.19	— »
O_6	96	30.19	— »
	<hr/>	<hr/>	
	318	100.00	

Fast ebenso leicht wie Methylgruppen werden Aethyl-, Allyl-, Benzylreste in das Molekül des Aldehydtrisulfons aufgenommen. Durch ein eingehendes Studium dieser Abkömmlinge des Aldehydtrisulfons beabsichtigen wir die Frage, ob bei einem solchen Körper, bezw. bei seinen Substitutionsproducten, Isomerieen, welche denjenigen der Tri-thioaldehyde entsprechen, überhaupt vorkommen, zur Entscheidung zu bringen.

Freiburg i/Br. Universitätslaboratorium.

470. A. Pinner: Ueber Pyrimidine.

[Sechste Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In Fortsetzung meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand, über welchen ich vor Kurzem berichtet habe ¹⁾, habe ich sowohl die Reaction zwischen Oxalessigather und Benzamidin völlig aufzuklären gesucht, als auch, um zunächst die Tragweite der zu Pyrimidinen führenden Reaction zu erforschen, die Producte studirt, welche bei der Wechselwirkung zwischen Benzamidin und verschiedenen Ketodicarbonsaure-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1612.