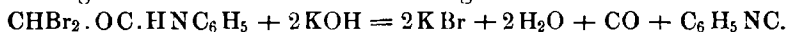


einen neuen Beweis, dass die Gruppen NH und CO im Indigo wirklich an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Schliesslich möchte ich noch einen erfolglosen Versuch erwähnen, Indigo aus Dibromacetanilid darzustellen. Das letztere entsteht, wenn die Benzollösungen von Anilin und Dibromacetyl bromid unter Abkühlen vermischt werden. Es besteht aus kleinen, weissen Krystallen, die bei 138—139° schmelzen. Wird dasselbe mit Aetzkali zusammengeschmolzen oder mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge erhitzt, so entsteht Isocyanphenyl in ganz bedeutender Menge. Die Bildung des letzteren wird durch die folgende Formel erklärt:



Indigo konnte ich nicht erhalten.

Darmstadt, den 10. Januar 1890.

8. E. Baumann: Ueber Thioaldehyde.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Formaldehyd und Acetaldehyd.

Vor einigen Monaten wurde gezeigt, dass beim Zusammenbringen von Schwefelwasserstoff mit Acetaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure die beiden von Klinger entdeckten α - und β -Trithioaldehyde vom Schmelzpunkt 125—126° bezw. 101—102° gebildet werden, und dass das Mengenverhältniss dieser beiden Producte zu einander von der Concentration der Salzsäure beherrscht wird¹⁾. Auch der Benzaldehyd liefert unter denselben Bedingungen 2 isomere Thiobenzaldehyde, den von Klinger zuerst dargestellten β -Thiobenzaldehyd (Schmp. 225°) und eine neue Modification, welche als γ -Thiobenzaldehyd (Schmelzpunkt 166—167°) bezeichnet worden ist²⁾.

Durch die Ermittlung bestimmter Bedingungen, von welchen die Bildung des einen oder des anderen der polymeren Thioaldehyde abhängig ist, noch mehr aber durch den Nachweis, dass diese Körper bei der Oxydation Sulfone liefern, welche 3 saure Wasserstoffatome

¹⁾ Baumann und Fromm, diese Berichte XXII, 2600 ff.

²⁾ loc. cit.

enthalten, waren neue Hilfsmittel an die Hand gegeben, um die Natur der eigenartigen Isomerieverhältnisse, welche bei den Thioaldehyden beobachtet worden sind, genauer zu ermitteln. Ueber die nach dieser Richtung hin angezeigten Versuche, welche noch nicht abgeschlossen sind, wird später berichtet werden.

Inzwischen habe ich noch einen anderen Weg eingeschlagen, welcher dasselbe Ziel verfolgt. Bevor die Beziehungen der bisher beschriebenen Trithioaldehyde zu einander und die Ursache dieser Isomerie erörtert werden, war es von Wichtigkeit, zu ermitteln, ob aus dem einfachst zusammengesetzten Aldehyd, dem Formaldehyd, gleichfalls isomere Trithioderivate erhalten werden können.

Bis jetzt ist nur ein solches Product, der von A. W. Hofmann ¹⁾ entdeckte Trithioformaldehyd, $C_3H_6S_3$, bekannt. Einen polymeren Thioformaldehyd, dessen Moleculargewicht unbekannt ist, erhielt Wohl ²⁾ bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Hexamethylenamin. Von diesem Körper wird in einer späteren Mittheilung weiter die Rede sein. Hofmann hat die Bereitung des erstgenannten Körpers aus Formaldehyd und Paraformaldehyd kennen gelehrt, seine Dampfdichte bestimmt und ermittelt, dass dieser Trithioformaldehyd identisch ist mit einem von Girard beschriebenen Körper ³⁾, welcher durch Reduction von Schwefelkohlenstoff mit Zink und Salzsäure gebildet wird und mit einer von Husemann ⁴⁾ aus Methyljodid und Kaliumsulfid gewonnenen Substanz. Hofmann ⁵⁾ selbst zeigte weiter, dass der Trithioformaldehyd auch aus Senfölen und aus Rhodankalium bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff entsteht. Hofmann ⁶⁾ hat die auf so verschiedenen Wegen gebildeten Körper ($C_3H_6S_3$) mit einander verglichen und mit vollkommener Sicherheit die Identität aller dieser Producte bewiesen.

Unter diesen Umständen musste es von vornherein aussichtslos erscheinen, nach einem isomeren Trithioformaldehyd zu suchen. In der That zeigte es sich, dass aus Formaldehyd, unter den Bedingungen, bei welchen aus anderen Aldehyden je 2 isomere Thioaldehyde gebildet werden, immer nur ein und derselbe Trithioformaldehyd entsteht. Der Formaldehyd zeigt in dieser Hinsicht somit dasselbe Verhalten, wie das Aceton, aus welchem, wie früher gezeigt wurde ⁷⁾ nur ein Trithioaceton gewonnen werden kann.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 357—361.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2345.

³⁾ Jahresberichte für Chem. 1856, 294.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 126, 269.

⁵⁾ Diese Berichte I, 176 und 179.

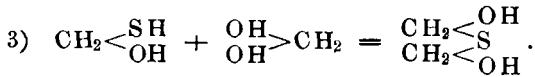
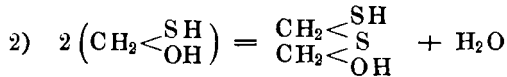
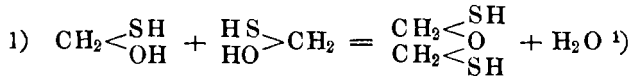
⁶⁾ Diese Berichte II, 153.

⁷⁾ Baumann und Fromm, diese Berichte XXII, 2596.

Nach dem Gesagten würde es überflüssig sein, über die von mir angestellten Versuche der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Formaldehyd weiter zu berichten, wenn dieselben nicht, nach einer anderen Richtung hin, zu wesentlich neuen Gesichtspunkten über die Art der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Aldehyde überhaupt geführt hätten.

Diese besteht beim Formaldehyd und den Aldehyden, welche bis jetzt geprüft wurden, darin, dass zunächst Schwefelwasserstoff und Aldehyd sich addiren zu einem Körper von der Zusammensetzung $R \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, von welchem 2 oder mehr Molecüle unter Wasserabspaltung sich mit einander oder mit Aldehydmolekülen vereinigen.

Die Prozesse, welche hierbei in Betracht kommen, sind folgende:



Diese Wasserabspaltungen können weiter bei den Producten der ersten Reactionen in derselben Art, wie bei der Bildung der Polyäthylenalkohole, sich fortsetzen, indem zugleich auch bei der weiteren Einwirkung des Schwefelwasserstoffs immer schwefelreichere Producte gebildet werden. Zuletzt können, wie Weidenbusch²⁾ und Klinger³⁾ beim Acetaldehyd gezeigt haben, sauerstofffreie Körper erhalten werden, welche bisher als Additionsproducte des Schwefelwasserstoffs zu einem polymeren Thioaldehyd angesehen worden sind.

Diese Producte haben aber in Wirklichkeit nichts mit den polymeren Thioaldehyden gemeinsam und sind von diesen in ihrem chemischen Verhalten durchaus verschieden. Polymere Thioaldehyde werden bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyde in wässerigen Lösungen, und bei Ausschluss von wasserentziehenden Stoffen, überhaupt nicht gebildet. Die Producte dieser Reaction sind immer mehr oder weniger complicirt zusammengesetzte Körper (meist

¹⁾ Eine solche Wasserabspaltung ist auch bei den Additionsproducten von Brenztraubensäure und Mercaptanen beobachtet worden (vergl. E. Baumann, diese Berichte XVIII, 266).

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 66, 15S.

³⁾ Diese Berichte XI, 1023.

Gemenge), welche Schwefelwasserstoff-Reste enthalten und die Eigenschaften der Mercaptane zeigen.

Bezüglich des Trithioformaldehyds möchte ich zunächst einige unrichtige Angaben corrigiren, welche über diesen Körper in die Literatur übergegangen sind. In Beilstein's Handbuch der organischen Chemie ¹⁾ heisst es: »Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Formaldehyd oder Trioxymethylen geleitet, giebt einen Niederschlag von Trithioformaldehyd, $C_3H_6S_3$ «. Von diesem Körper wird weiter angegeben, dass er einen durchdringenden Geruch besitze. Beides ist nicht der Fall. Der Trithioformaldehyd ist in ganz reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen geruchlos, ebenso wie die beiden Klinger'schen Trithioacetaldehyde.

Allerdings erhält man diese Körper bei den meisten Darstellungen zunächst als stark riechende Substanzen und oft kann man durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Benzol und anderen Lösungsmitteln diese überaus leicht und schön krystallisirenden Stoffe von den anhaftenden stark riechenden Beimengungen überhaupt nicht ganz befreien.

Am leichtesten gelingt es, diese Verunreinigungen durch längeres Erhitzen der Präparate mit Natronlauge und etwas Bleiacetat zu beseitigen, wobei die unreinen Producte mehr oder weniger Schwefelblei abspalten. Die genannten reinen Trithioaldehyde besitzen diese Eigenschaft nicht und werden bei dieser Behandlung überhaupt nicht angegriffen ²⁾.

Die angeführte ungenaue Angabe über die Bildung des Trithioformaldehyds ist nicht durch die Mittheilung A. W. Hofmann's (loc. cit.) veranlasst worden, welcher die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf eine Lösung von Formaldehyd in folgender Weise beschreibt:

»Lässt man die (mit Schwefelwasserstoff) gesättigte Lösung des Formaldehyds einige Stunden stehen, so mehrt sich die Trübung und es können sich selbst grössere Mengen dieses Körpers auf dem Boden des Gefässes ansammeln. Wird die Flüssigkeit alsdann mit ihrem halben Volum concentrirter Salzsäure versetzt, und zum Sieden erhitzt, so klärt sie sich und erstarrt beim Erkalten zu einer prachtvollen Masse blendend weisser verfilzter Nadeln (Schmelzpunkt 218^0)«.

A. W. Hofmann hat also zunächst die Bildung einer Substanz beobachtet, welche erst beim Erhitzen mit Salzsäure den Trithioformaldehyd entstehen lässt, hat diesen Körper aber nicht weiter untersucht.

¹⁾ 2. Aufl. I, 747.

²⁾ Von dem γ -Trithioacetylaldehyd bemerkt dagegen Marckwald (diese Berichte XIX, 1828), dass dieser Körper beim Erhitzen mit Natronlauge leicht Schwefel abspalte.

Zu den folgenden Versuchen wurde die von Mercklin und Lösekann in Hannover in den Handel gebrachte 40 procentige Lösung von Formaldehyd verwendet. Diese Lösung enthält keine merklichen Mengen von freier Säure.

Als 50 ccm dieser Formaldehydlösung 10 Stunden lang mit Schwefelwasserstoff behandelt wurden, blieb die Flüssigkeit vollkommen klar, und bei 14 tägigem Stehen bei ca. 10—12° wurde kein Niederschlag in der Flüssigkeit gebildet. Wurde die Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, und die ätherische Lösung verdunstet, so hinterblieb ein dickflüssiger Rückstand einer durchdringend knoblauchartig riechenden Substanz, welche nach einiger Zeit undeutlich krystallinisch erstarrte, und alsdann in Wasser nur unvollständig sich wieder löste. In Alkohol, Aether, Benzol war dieser Rückstand leicht löslich, besonders beim Erwärmen, beim Erkalten der heiss gesättigten Lösungen wurde er in undeutlich krystallinischen Massen wieder abgeschieden. In Natronlauge ist er leicht und vollkommen löslich; beim Erwärmen mit Bleilösung wird Schwefelblei gebildet.

In der alkalischen Lösung wird durch Säuren eine reichliche Fällung der scheinbar unveränderten Substanz bewirkt. Die weingeistige oder wässrige Lösung der Substanz giebt mit Bleiacetat einen reichlichen intensiv gelb gefärbten Niederschlag, dessen Farbe bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist, beim Erwärmen durch Bildung von Schwefelblei aber verändert wird. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, oder durch Uebergiessen mit alkoholischer Salzsäure, wird dieser Körper, wie A. W. Hofmann es beschrieben hat, in eine Krystallmasse von Trithioformaldehyd umgewandelt.

Da die geschilderte Substanz offenbar ein Gemenge darstellte, welches beim Trocknen im Vacuum an Gewicht beständig verlor, indem es eine widerlich riechende, leicht flüchtige Substanz abgab, neben welcher auch der Geruch von Formaldehyd auftrat, wurde dieselbe nicht analysirt.

Einen Körper von ganz ähnlichen Eigenschaften erhält man, wenn man in eine Mischung von 1 Theil der Formaldehydlösung und 3 Theilen einer 4—5 procentigen Salzsäure Schwefelwasserstoff einleitet.

Auch hier bleibt die Flüssigkeit zunächst ganz klar; wird die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung aber erwärmt, oder lässt man sie mehrere Tage lang stehen, so scheidet sich ein voluminöser weisser, undeutlich krystallinischer Niederschlag ab, welcher, in Wasser fast unlöslich, in seinem übrigen Verhalten aber ganz mit dem schon beschriebenen Körper übereinstimmte.

Diese Substanz konnte durch Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Aether weiter gereinigt, und im Vacuum bis zu constantem Gewicht getrocknet werden; die so gereinigten Producte besaßen noch immer einen durchdringend lauchartigen Geruch; beim Zerreiben

zwischen den Fingern verwandelten sich dieselben in harzige klebrige Massen. Die ein Mal aus Alkohol umkrystallisirten Producte schmolzen zwischen 80 und 90°; bei wiederholtem Krystallisiren aus Aether wurde der Schmelzpunkt auf 97 bis 103° erhöht. Das Verhalten der so gewonnenen Präparate zeigte, dass stets Gemenge von sehr ähnlich sich verhaltenden Stoffen vorlagen, welche bei jeder Behandlung sich noch weiter veränderten, wobei indessen, wie die Analysen zeigen, die Zusammensetzung nur wenig alterirt wird.

Die folgenden Analysen sind mit einem aus Alkohol umkrystallisirten Product A, welches zwischen 80 und 90° schmolz, und mit einem Präparate B, welches 3 Mal aus Aether krystallisirt war und zwischen 95 und 103° sich verflüssigte, angestellt.

- I. 0.2631 g Substanz A gaben 0.2686 g Kohlensäure = 27.8 pCt. Kohlenstoff und 0.1265 g Wasser = 5.34 pCt. Wasserstoff.
- II. 0.174 g Substanz A gaben 0.726 g Baryumsulfat = 57.29 pCt. Schwefel.
- III. 0.212 g Substanz A gaben 0.880 g Baryumsulfat = 57.03 pCt. Schwefel.
- IV. 0.2260 g Substanz B gaben 0.2349 g Kohlensäure = 28.34 pCt. Kohlenstoff und 0.1110 g Wasser = 5.45 pCt. Wasserstoff.
- V. 0.2354 g Substanz B gaben 0.2424 g Kohlensäure = 28.08 pCt. Kohlenstoff und 0.1136 g Wasser = 5.36 pCt. Wasserstoff.

	Gefunden				
	für A			für B	
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	27.8	—	—	28.34	28.08 pCt.
H	5.34	—	—	5.45	5.36 »
S	—	57.29	57.03	—	— »

Die Zusammensetzung der auf verschiedenen Wegen gereinigten Producte A und B ist somit, obwohl ihre Eigenschaften etwas differiren, kaum merklich verschieden.

Annähernd stimmen die Analysen für die Formel eines Körpers von der Zusammensetzung $C_3H_6S_3 + CH_2O$:

	Berechnet für $C_4H_6S_3O$		Gefunden im Mittel
C ₄	48	28.57	28.07 pCt.
H ₆	8	4.76	5.38 »
S ₃	96	57.14	57.16 »
O	16	9.52	8.45 »
	168	99.99	100.00

Der vorliegende Körper steht wahrscheinlich in naher Beziehung zu einer Substanz, welche Renard beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine saure, der Elektrolyse unterworfenen Lösung von Glycerin erhalten hat. Renard beschreibt seinen Körper als amorphe, wachsartige Substanz, welche unlöslich in Alkohol und in Aether ist,

bei 82° schmilzt und bei 180—185° siedet, und schreibt ihm die Formel $C_6H_{14}S_4O_3$ zu (Beilstein, 2. Aufl., I, 747).

Allein die analysirte Substanz ist keineswegs eine Additionsverbindung von Trithioformaldehyd und Formaldehyd, wofür schon der höhere Wasserstoffgehalt derselben spricht. Denn sie lässt sich durchaus nicht durch Zusammenbringen der beiden Körper bilden. Sie enthält überhaupt keinen Trithioformaldehyd, wie sich aus den ganz abweichenden Löslichkeitsverhältnissen beider Substanzen ergibt.

Beide Körper sind ferner in folgenden Punkten von einander verschieden:

Die analysirte Substanz ist, wie angegeben, in Alkalien leicht löslich, sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird Formaldehyd abgespalten. Bei der Destillation mit Wasserdampf gehen Schwefelwasserstoff und Formaldehyd über, wobei eine geringe Menge einer amorphen, weissen Substanz zurückbleibt. Die weingeistige Lösung entfärbt Jodlösung wie Mercaptan, wobei gut krystallisirende Sulfide gebildet werden; mit Bleisalzen und Kupferlösungen entstehen Metallverbindungen, welche den Mercaptiden ähnlich sind, beim Erhitzen mit Alkalien aber leicht Schwefelmetall abscheiden¹⁾. Bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung entsteht kein Sulfon, sondern unter Bildung reichlicher Mengen von Schwefelsäure tritt tiefgehende Zersetzung ein.

Der Trithioformaldehyd zeigt im Gegensatz hierzu in jedem der angeführten Punkte ein ganz anderes Verhalten:

Der Trithioformaldehyd schmilzt bei 216° und verflüchtigt sich unzersetzt²⁾, bei der Destillation mit Wasserdampf geht er langsam, aber unverändert in das Destillat über. Die weingeistige Lösung wird durch Jod nicht verändert. Mit Bleisalzen giebt er ungefärbte Verbindungen, in Alkalien ist er ganz unlöslich; beim Erhitzen mit Alkalien wird kein Schwefel abgespalten. Bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung wird der Trithioformaldehyd fast ganz glatt zu Trimethylentrisulfon $C_3H_6S_3O_6$ oxydirt (vergleiche die folgende Abhandlung).

Aus der Zusammenstellung der Eigenschaften beider Körper ist ersichtlich, dass der erste wie ein Mercaptan sich verhält, während der zweite, wie bekannt, ein Sulfid darstellt.

Die Bildung des Trimethylensulfids aus der mercaptanähnlichen Substanz geschieht immer nur beim Erwärmen mit starker Salzsäure, oder bei Einwirkung anderer Wasser entziehender Mittel.

¹⁾ Eine krystallisirbare Quecksilberverbindung darzustellen, ist bis jetzt nicht geglückt.

²⁾ A. W. Hofmann, loc. cit.

Eine Substanz, welche eine SH-Gruppe enthält, kann aber aus dem Formaldehyd nur gebildet werden, wenn die erste Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd in der Addition beider Körper zu dem Oxymethylmercaptan $\text{CH}_2\text{<}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SH} \end{matrix}$ besteht. Aus diesem in Wasser leicht löslichen Körper werden durch Vereinigung mehrerer Moleküle mit einander oder mit Formaldehyd, unter Wasserabspaltung, die weiter beobachteten Producte gebildet.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der mit Schwefelwasserstoff gesättigten, säurefreien Lösung des Formaldehyds. Fügt man zu der klaren Flüssigkeit concentrirte Salzsäure, so erstarrt diese plötzlich zu einer festen Gallerte, welche fast ganz aus den mercaptanähnlichen Körpern besteht. Erwärmt man aber mit einer grösseren Menge concentrirter Salzsäure, oder fügt man zu der wässerigen Lösung einen Ueberschuss von alkoholischer Salzsäure, so werden nur die Krystalle des Trithioformaldehyds abgeschieden.

Die Bildung dieses Körpers findet beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine angesäuerte Lösung um so reichlicher statt, je concentrirter die Säure ist.

Zur Darstellung des Trithioformaldehyds verwendet man am besten eine Mischung von 1 Vol. Formaldehydlösung und 2--3 Vol. concentrirter Salzsäure, und sättigt diese mit Schwefelwasserstoff. Die Abscheidung des Trithioformaldehydes erfolgt hierbei schon nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde und wird durch gelindes Erwärmen, während der Schwefelwasserstoffeinwirkung, noch beschleunigt. Die Umwandlung des Formaldehyds in den Trithioformaldehyd erfolgt hierbei nahezu quantitativ, indem nur Spuren der lauchartig riechenden, mercaptanähnlichen, Körper gebildet werden, deren Menge aber doch genügt, um das Product mit dem früher bemerkten durchdringenden Geruch zu behaften. Beim Umkrystallisiren des Trithioformaldehyds aus Benzol werden die riechenden Stoffe in den letzten Benzolmutterlaugen angesammelt und können durch ihr Verhalten gegen Bleilösungen nachgewiesen werden.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf wässrige Lösungen von Acetaldehyd führt zu flüssigen Producten, deren Eigenschaften mit den aus dem Formaldehyd gebildeten mercaptanähnlichen Substanzen durchaus übereinstimmen. Das aus Acetaldehyd und Schwefelwasserstoff gebildete Oel ist seit langer Zeit bekannt und wiederholt untersucht worden ¹⁾.

¹⁾ Weidenbusch, Ann. Chem. Pharm. 66, 158; Pinner, diese Berichte IV, 258; Klinger, diese Berichte IX, 1893 und XI, 1024.

Dieses Oel ist zunächst sauerstoffhaltig, doch gelingt es, durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelwasserstoff ein sauerstofffreies Product zu erzielen, welchem nach Weidenbusch die Zusammensetzung $6(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}) + \text{H}_2\text{S}$, nach Klinger ungefähr die Formel $8(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}) + \text{H}_2\text{S}$ zukommt.

Die Bedingungen, unter welchen dieses Oel in Trithioaldehyde umgewandelt werden kann, hat schon Klinger eingehend beschrieben. Ich beschränke mich hier darauf, diejenigen Eigenschaften des Oeles zu verzeichnen, welche dasselbe als ein Gemenge von Mercaptanen und als das Analogon der aus dem Formaldehyd gewonnenen Producte erkennen lassen. In dem Oel ist keine Spur von Trithioaldehyden enthalten; die letzteren werden aus dem Oel immer erst durch Schwefelwasserstoff- bzw. durch Wasser-Abspaltung gebildet.

Schüttelt man einen Tropfen des Oeles mit Wasser und fügt Bleilösung hinzu, so entsteht ein rein gelber Niederschlag, der beim Erwärmen mit Natronlauge Schwefelblei abspaltet. Die gelbe Bleiverbindung ist etwas weniger beständig als die aus dem Formaldehyd in analoger Weise gebildete Substanz, deren Farbe beim Aufbewahren unter Wasser sich wochenlang unverändert erhält, während die Bleiverbindungen, welche aus den Schwefelungsproducten des Acetaldehyds gebildet werden, nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur schwarz werden.

In Natronlauge löst sich das Oel, indem die Flüssigkeit sich schwach erwärmt, fast völlig auf und wird durch Säuren wieder abgeschieden.

Eine weingeistige Jodlösung wird durch einige Tropfen des Oeles in der Kälte augenblicklich entfärbt.

Bei der Destillation mit Wasserdampf werden Schwefelwasserstoff und Aldehyd abgespalten, welche in der Vorlage zum Theil wieder zu dem Oele sich vereinigen.

Bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung wird keine Spur von den Sulfonen¹⁾ gebildet, welche bei gleicher Behandlung der Trithioacetaldehyde leicht und in reichlicher Menge erhalten werden.

Die mercaptanähnliche Beschaffenheit des Oeles aus dem Acetaldehyd wird aber noch weiter bestätigt dadurch, dass Jodalkyle mit der alkalischen Lösung des Oeles leicht unter Bildung von Alkylderivaten reagiren, ferner dadurch, dass das Oel das den Mercaptanen eigenthümliche Verhalten gegen Aldehyde und Ketone²⁾ besitzt, mit welchen es unter Wasseraustritt Condensationsproducte liefert.

Diese Producte stellen allerdings auch noch Gemenge dar. Bei der Oxydation dieser Substanzen entstehen aber Sulfone, welche durch

¹⁾ Vergl. Baumann und Fromm, diese Berichte XXII, 2606.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 883 und XIX, 2803.

Krystallisation von einander getrennt werden können. Ueber diese Versuche soll später berichtet werden.

Für die Richtigkeit der entwickelten Ansicht über die aus Schwefelwasserstoff und Aldehyden gebildeten Verbindungen spricht endlich auch das Verhalten des von Marckwald¹⁾ entdeckten einfachen Thioacetaldehyds, $\text{CH}_3\cdot\text{CHS}$. Dieser Körper verbindet sich mit Wasser leicht zu dem Oxyäthylmercaptan, $\text{CH}_3\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, welcher mit Bleilösung gelbe Niederschläge liefert und beim Stehen unter Wasserabspaltung in die öligen Producte sich verwandelt, welche Marckwald als polymere Thioaldehyde betrachtete. Ich habe das Verhalten der aus reinem Thioacetaldehyd gebildeten öligen Producte mit dem beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aldehydlösung gewonnenen Oele verglichen und in den Eigenschaften beider Körper eine beinahe völlige Uebereinstimmung gefunden, welche bei der Analyse wegen des wechselnden Schwefel- und Sauerstoffgehaltes, wie leicht erklärlich ist, nicht in gleichem Maasse zu Tage tritt.

Die leichte Veränderlichkeit des Thioacetaldehyds ist, wie Marckwald beobachtet hat, wesentlich durch die Gegenwart des Wassers bedingt. Befreit man den Thioaldehyd durch wiederholte Destillation so weit als möglich von Wasser, so lässt er sich in zugeschmolzenen Röhren als leicht bewegliche, gegen 40° siedende Flüssigkeit eine Zeit lang unverändert aufbewahren.

Freiburg i/Br. Universitäts-Laboratorium.

9. E. Baumann und R. Camps: Ueber Thioaldehyde.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Ueber die Oxydation des Trithioformaldehyds.

In der ersten Mittheilung wurde gezeigt, dass das α - und β -Tri-thioacetaldehyd mit Permanganat in saurer Lösung leicht zu einem durch seine grosse Beständigkeit ausgezeichneten Trisulfon, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{O}_6$, oxydirt werden können. Noch bevor die Untersuchung dieser Körper, bei welcher besonders die dabei etwa zu Tage tretenden Isomerieverhältnisse zu berücksichtigen sind, abgeschlossen ist, erschien es von Wichtigkeit zu ermitteln, ob auch der Trithioformaldehyd zu einem Sulfon sich oxydiren lässt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1826.