

235. E. Baumann und E. Fromm: Die Isomerie der Thioaldehyde.

[Ueber Thioaldehyde. V. Mittheilung.]

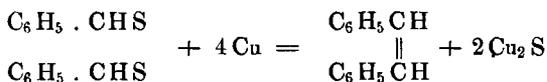
Auf wenigen Gebieten der organischen Chemie herrscht zur Zeit eine so grosse Unklarheit, und eine gleiche Unsicherheit hinsichtlich der Deutung der vorliegenden Beobachtungen, als es bei den geschwefelten Aldehyden der Fall ist.

Man kennt zur Zeit einen Trithioformaldehyd, das von A. W. v. Hofmann<sup>1)</sup> entdeckte Trithiomethylen, und einen gleichzusammengesetzten Körper, dessen Moleculargewicht bisher nicht ermittelt ist, den von Wohl<sup>2)</sup> dargestellten polymeren Thioformaldehyd.

Vom Acetaldehyd leiten sich ab: 1. der monomoleculare Thioacetaldehyd Marckwald's<sup>3)</sup>, 2. drei Trithioacetaldehyde, von welchen zwei, die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modification von Klinger<sup>4)</sup>, eine  $\gamma$ -Verbindung von Marckwald<sup>3)</sup> beschrieben worden sind.

Von Thiobenzaldehyden sind bekannt: 1. der von Laurent<sup>5)</sup> durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Bittermandelöl dargestellte als  $\alpha$ -Modification bezeichnete Körper, welcher nach Klinger<sup>6)</sup> mit der beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl entstehenden Verbindung identisch ist, 2. der von Klinger<sup>7)</sup> entdeckte  $\beta$ -Thiobenzaldehyd vom Schmelzpunkt 225—226°, 3. der von uns zuerst dargestellte  $\gamma$ -Thiobenzaldehyd vom Schmelzpunkt 167°<sup>8)</sup>.

Ueber die Moleculargrösse der Thiobenzaldehyde ist zur Zeit Nichts bekannt. Nachdem Laurent gezeigt hatte, dass der  $\alpha$ -Thiobenzaldehyd bei der trockenen Destillation in grosser Menge Stilben neben anderen Producten liefert, und Klinger gefunden hatte, dass die Bildung des Stilben aus dem  $\alpha$ - und dem  $\beta$ -Thiobenzaldehyd, wenn man den einen oder den anderen mit viel Kupfer erhitzt, fast quantitativ im Sinne der Gleichung:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 145, 337.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2345.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 1826.

<sup>4)</sup> Diese Berichte IX, 1023.

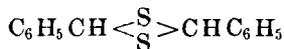
<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 37, 348.

<sup>6)</sup> Diese Berichte IX, 1895.

<sup>7)</sup> Diese Berichte X, 1877.

<sup>8)</sup> Diese Berichte XXII, 2605.

verläuft, konnte man daran denken, dass diese Thioaldehyde die Formel



besässen. Allein jene Reaction konnte doch nicht als ein Beweis für die Richtigkeit dieses Schlusses gelten, namentlich nicht seitdem wir gezeigt haben, dass ähnlich constituirte Thioderivate beim Erhitzen allein in isomere Körper von niedrigerem Moleculargewicht zerfallen. Ueber eine solche Umwandlung des Trithioacetons in Dithioaceton haben wir früher berichtet<sup>1)</sup>.

Bis vor Kurzem wurden als polymere Thioaldehyde auch diejenigen Producte angesehen, welche bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Acetaldehyd bei Gegenwart von Wasser gebildet werden, in welchen man Gemenge von polymeren Thioaldehyden mit wechselnden Mengen anderer Substanzen (Aldehyd<sup>2)</sup> oder Oxyäthylidencaptan<sup>3)</sup> erblickte. Dass indessen diese Producte mit den polymeren Thioaldehyden nichts zu thun haben, vielmehr Gemenge von verschieden zusammengesetzten Mercaptanen darstellen, hat der Eine von uns kürzlich gezeigt<sup>4)</sup>.

Wir haben vor längerer Zeit eine Reihe von Untersuchungen begonnen in der Absicht, die eigenartigen Isomerieverhältnisse der Thioaldehyde aufzuklären. Dabei erschien es in erster Linie von Wichtigkeit, festzustellen, in welcher Weise der Schwefelwasserstoff auf Aldehyde und Ketone einwirkt, bei Gegenwart und bei Abwesenheit von Condensationsmitteln<sup>5)</sup>.

Ein erstes allgemeines Ergebniss dieser Versuche war die Feststellung der Thatsache, dass Acetaldehyd und Benzaldehyd mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Condensationsmitteln immer je 2 isomere Thioaldehyde liefern<sup>6)</sup>. Die aus dem Acetaldehyd hierbei gewonnenen Körper erwiesen sich als identisch mit den von Klinger entdeckten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Trithioaldehyden. Von den beiden, unter gleichen Bedingungen erhaltenen, Thiobenzaldehyden war der eine identisch mit dem von Klinger als  $\beta$ -Thiobenzaldehyd beschriebenen Körper, während der zweite eine neue Modification, welche wir vorläufig als  $\gamma$ -Thiobenzaldehyd bezeichnet haben, darstellt.

Obschon die Moleculargrösse der eben genannten Thiobenzaldehyde damals noch nicht ermittelt war, konnte man nicht im Zweifel darüber sein, dass sie zu einander in den gleichen Beziehungen stehen, wie

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1040.

<sup>2)</sup> Pinner, diese Berichte 4, 257.

<sup>3)</sup> Klinger, diese Berichte 9, 1894.

<sup>4)</sup> Baumann, diese Berichte XXIII, 60 u. 1869.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XXII, 1035.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XXII, 2600.

die beiden Trithioaldehyde Klinger's, wobei nur unentschieden blieb, welches Mehrfache des Moleküls vom einfachen Thiobenzaldehyd ( $C_7H_6S$ ) beiden Körpern zukomme.

In scharfem Gegensatz zum Acetaldehyd und Benzaldehyd stand das Verhalten des Formaldehyds und des Acetons, bei gleicher Art der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs<sup>1)</sup>. Hier wurde immer nur ein und derselbe Körper erhalten: aus dem Formaldehyd das von A. W. v. Hofmann entdeckte Trithiomethylen, aus dem Aceton das von uns zuerst dargestellte Trithioaceton.

Aus diesem von den anderen Aldehyden abweichenden Verhalten des Formaldehyds und des Acetons konnte man den Schluss ziehen, dass die Existenz der isomeren Trithioaldehyde und der Thiobenzaldehyde lediglich dadurch bedingt sei, dass die an die Carbonylgruppe gebundenen Atome bez. Atomgruppen im Acetaldehyd und im Benzaldehyd ungleichartig sind, während sie beim Formaldehyd und im Aceton gleichartig sind. Dieser Gedanke ist bei unseren späteren Untersuchungen ein leitender geblieben. Seine Richtigkeit wird durch die folgenden Mittheilungen erwiesen.

Ein zweites, gleichfalls allgemeines Ergebniss unserer früheren Versuche<sup>2)</sup> war, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyde in wässrigen Lösungen, nicht wie früher geglaubt wurde, direct polymere Thioaldehyde entstehen, sondern zunächst immer Oxymercaptane, welche durch Wasserabspaltung in complicirter zusammengesetzte Körper verwandelt werden, die beim Formaldehyd und beim Acetaldehyd wieder Mercaptane oder Oxymercaptane sind. Aus allen diesen Producten werden durch starke Salzsäure, Chlorzink oder andere Condensationsmittel Trithioaldehyde gebildet. Sind durch fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoff aus den Aldehyden sauerstofffreie Mercaptane entstanden, so tritt bei der genannten Condensation reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein, was ohne Weiteres verständlich ist, da es sich hierbei um den Uebergang von Mercaptanen in Sulfide handelt.

Ist die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs nur bis zur Bildung von Oxymercaptanen gegangen, oder ist den Mercaptanen noch unveränderter Aldehyd beigemischt, so erfolgt die Condensation zum Trithioaldehyd nur unter Wasserspaltung.

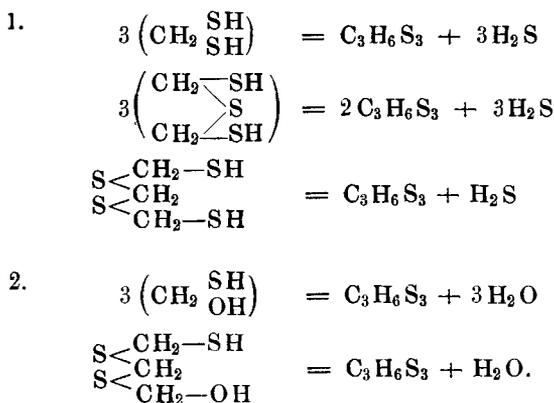
Die folgenden Reactionsgleichungen mögen als Beispiele für die Art und Weise der Bildung der Trithioaldehyde aus den genannten Körpern dienen<sup>3)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1035 und XXIII, 61.

<sup>2)</sup> E. Baumann, diese Berichte XXIII, 61.

<sup>3)</sup> Vgl. diese Berichte XXIII, 63.



Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Aldehyde der Benzolreihe erfolgt zunächst ebenso wie bei den Aldehyden der aliphatischen Reihe, indem ein Molekül Schwefelwasserstoff mit einem Molekül Aldehyd zu einem Oxymercaptan sich vereinigt. Aus diesem ersten Producte entstehen aber bald in Alkalien unlösliche Substanzen, welche in der Zusammensetzung mit den polymeren Thioaldehyden mehr oder weniger nahe übereinstimmen.

Bei den bisherigen Versuchen, deren wesentliche Ergebnisse, so weit sie auf die Bildung der Thioaldehyde Bezug haben, im Vorstehenden skizzirt wurden, haben wir es vermieden, auf die Frage nach der Constitution der polymeren Thioaldehyde und der Ursache ihrer Isomerieen näher einzugehen, weil für eine erfolgreiche Behandlung derselben nicht wenige neue Beobachtungen, welche zum Theil in anderer Richtung als die bisherigen Versuche lagen, gewonnen werden mussten.

Bevor wir zur Schilderung dieser Beobachtungen übergehen, haben wir einige Ergebnisse unserer Versuche voranzuschicken, durch welche die Bezeichnungsweise der neu dargestellten und einiger schon bekannter Substanzen, deren Namen von uns abgeändert werden, gerechtfertigt wird.

Moleculargewichtsbestimmungen ergaben zunächst, dass alle diejenigen Thioaldehyde, welche aus Aldehyden und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Salzsäure gebildet werden, trimolecular d. h. Substitutionsproducte des Trithiomethylens sind.

Bei dieser Art der Bildung entstehen immer — mit Ausnahme des Formaldehyds — je 2 isomere Trithioaldehyde, deren relative Menge abhängig ist von der Temperatur, bei welcher die Reaction ausgeführt wird, und von der Concentration der Salzsäure. Die höher schmelzenden Trithioaldehyde entstehen am reichlichsten bei Gegenwart von viel Salzsäure, sie stellen die stabilsten Verbindungen unter den

Thioaldehyden dar. Die höher schmelzenden Trithioaldehyde der aromatischen Reihe<sup>1)</sup> krystallisiren mit 1 Mol. Benzol.

Die niedriger schmelzenden Trithioaldehyde bilden sich reichlicher, wenn der Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von wenig Salzsäure und bei niedriger Temperatur zur Einwirkung gelangt. Sie werden durch Jod (und andere Umlagerung bewirkende Stoffe) in die höher schmelzenden Trithioaldehyde umgewandelt.

Da von den Trithioacetaldehyden nicht weniger als 3 Modificationen beschrieben worden sind (die beiden Klinger'schen  $\alpha$  und  $\beta$ , und der  $\gamma$ -Trithioaldehyd Marckwald's), war es von besonderem Interesse zu ermitteln, ob andere Trithioaldehyde gleichfalls in 3 isomeren Modificationen auftreten können. Da auch 3 Thiobenzaldehyde existiren, kam es vor allem darauf an, zu ermitteln, ob auch hier alle 3 Körper die gleiche Moleculargrösse besitzen. Der Versuch lehrte, dass nur 2 derselben Trithioaldehyde sind (die bisher als  $\beta$  und  $\gamma$  bezeichneten Modificationen), während der  $\alpha$ -Thiobenzaldehyd (Laurent und Klinger) ein Gemenge von Isomeren darstellt, welchen die Formeln  $(C_7H_6S)_{10}$  oder  $(C_7H_6S)_9$  zukommen.

Um über die Frage, wie viele Trithioaldehyde von bestimmter Zusammensetzung existiren, weitere Aufklärung zu gewinnen, haben wir die auf verschiedenen Wegen gebildeten Thioderivate einer ganzen Reihe von Aldehyden durchuntersucht. Ausnahmslos ergab sich, dass immer je zwei Trithioaldehyde gebildet wurden, welche zu einander in dem schon genannten Verhältnisse stehen.

Dieses Resultat veranlasste uns, die von Marckwald über den  $\gamma$ -Trithioacetaldehyd gemachten Beobachtungen zu wiederholen. Wir fanden dabei, dass die Angaben Marckwald's über den 3. isomeren Trithioacetaldehyd auf Täuschungen beruhen, wie weiter unten im Einzelnen gezeigt werden wird. Der Marckwald'sche  $\gamma$ -Trithioacetaldehyd ist thatsächlich nur ein unreines Präparat des  $\alpha$ -Trithioaldehyds von Klinger.

Soweit man an einem beschränktem Untersuchungsmateriale und mit Hülfe der bis jetzt bekannten Wege, Thioaldehyde zu gewinnen, es überhaupt feststellen kann, glauben wir uns überzeugt zu haben, dass alle Aldehyde, mit Ausnahme des Formaldehyds — welcher nur ein Trithioderivat giebt — je 2 Trithioderivate liefern, und dass diese Art der Isomerie auf die Zahl von zwei beschränkt bleibt.

Nach Allem was bisher über die stereochemische Isomerie bekannt geworden ist, unterliegt es keinem Zweifel, dass die Trithioaldehyde 2 Reihen stereoisomerer Körper darstellen. Dafür sprechen die Bedingungen unter welchen beide Körper jeweils neben einander gebildet werden (Abhängigkeit der Bildung des einen oder des anderen

<sup>1)</sup> Wofern die Aldehydgruppe im Benzolreste sich befindet.

von der Temperatur und Concentration der Säure), ferner die Reactionen, durch welche die niedriger schmelzenden in die höher schmelzenden Isomeren umgewandelt werden (Gegenwart von Jod und Jodäthyl, Säurechloride) und das durchaus übereinstimmende Verhalten der beiden Isomeren bei der Oxydation, gegen Alkalien, nascenten Wasserstoff etc.

Der letztere Umstand ebenso sehr als die Thatsache, dass es immer nur 2 isomere Trithioaldehyde giebt, sprechen nicht zu Gunsten der Annahme, welcher hin und wieder gemacht worden ist, dass diese Isomerie auf eigenartige Bindungsverhältnisse des Schwefels zurückzuführen sei. Wir sind auf Grund unserer Versuche vielmehr zu dem Schlusse gelangt, dass die Schwefelatome bei dieser Isomerie ganz und gar unbetheiligt sind, und dass dieselbe nicht anders zu verstehen ist, als wenn die in Betracht kommenden Körper vom Trimethylen sich ableiteten.

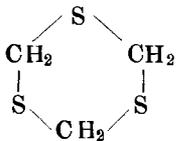
Der Beweis der Richtigkeit dieser Auffassung stützt sich auf folgende Ermittlungen:

1. Die kohlenstoffreicheren Trithioaldehyde sind Substitutionsproducte des Trithioformaldehyds (Trithiomethylen).

2. Der Formaldehyd und das Dimethylketon liefern nur je ein Trithioderivat.

3. Alle Aldehyde, in welchen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzbar ist, geben mit Ausnahme des Formaldehydes je zwei Trithioderivate, welche unter einander stereoisomer sind.

Die im ersten Satze bezeichnete Constitution der Trithioaldehyde ist unseres Wissens zuerst von Klinger<sup>1)</sup> für den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Trithioaldehyd aufgestellt worden. Dem Trithioformaldehyd aber kommt nach seinem Verhalten insbesondere bei der Oxydation<sup>2)</sup> die Formel



zu. Der Umstand, dass auch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Trithioaldehyd zu einem Trisulfon, welches 3 saure Wasserstoffatome enthält, oxydirt werden können, beweist, dass diese Körper keine andere als die ihnen von Klinger zugeschriebene Constitution besitzen. (l. c.)

Der 2. Satz, welcher ausspricht, dass es nur einen Trithioformaldehyd und nur ein Trithioaceton giebt, ist ein Resultat unserer früheren Beobachtungen (l. c.), welches nur in einem Punkte — der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1024.

<sup>2)</sup> Baumann und Camps, diese Berichte XXIII, 69.

Deutung des polymeren Thioformaldehyds von Wohl — einer Ergänzung bedarf.

Den in den folgenden Abhandlungen zu beschreibenden Experimenten fällt somit vornehmlich die Führung des Beweises für den dritten Satz zu, in welchem die Behauptung aufgestellt wird, dass mit Ausnahme des Trithioformaldehyds alle Aldehyde je zwei und nicht mehr Trithioderivate liefern, welche unter einander stereoisomer sind. Wir haben diesen Beweis bis jetzt für 6 Aldehyde verschiedener Constitution durchgeführt, bei welchen Complicationen durch Veränderungen in den mit der Aldehydgruppe verbundenen Radicalen <sup>1)</sup> ausgeschlossen waren.

Das in dieser Richtung bis jetzt vorliegende Material wird später durch weitere Belege (namentlich mit Beziehung auf die gemischten Ketone) vermehrt werden. Für die Begründung des obigen Satzes dürfte es schon jetzt mehr als hinreichend sein.

Wenn die Richtigkeit der obigen Sätze thatsächlich erwiesen ist, so ist die im Folgenden gegebene Erklärung der Isomerie der Trithioaldehyde nicht nur die einfachste, sondern auch die zur Zeit einzig allein mögliche Deutung dieser Erscheinung. Nach derselben stellen die Trithioaldehyde die einfachsten Beispiele derjenigen Art von Isomerie dar, welche A. von Baeyer bei den Hydroptalsäuren ermittelt und aufgeklärt hat <sup>2)</sup>.

Das Wesentliche bei dieser Isomerie ist die ringförmige Bindung der im übrigen einfach gebundenen Kohlenstoffatome. A. v. Baeyer's Hydroptalsäuren sind Hexamethylenderivate. Die hier in Betracht zu ziehenden Stoffe sind Derivate der Trimethylens, in welchem durch den Eintritt von je 1 Schwefelatom zwischen je 2 Kohlenstoffatome die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen nicht wesentlich geändert wird. Damit soll gesagt sein, dass durch diese Art der Bindung der Schwefelatome der Charakter des Trimethylens, soweit die Substitution der Wasserstoffatome in Betracht kommt, nicht alterirt sei.

Die im Folgenden zu erörternde Constitution der Trithioaldehyde steht durchaus auf dem Boden der von A. von Bayer entwickelten Erweiterung der durch van t' Hoff begründeten Lehre von der »geometrischen« Isomerie. A. v. Baeyer hat zuerst gezeigt, dass die Stereoisomerie bei den Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung nur als ein Specialfall der Isomerie bei gesättigten ringförmigen Gebilden erscheint. Das heisst mit anderen Worten, die gesättigte ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome hat in stereochemischer Hinsicht dieselbe Bedeutung, wie in offenen Ketten die doppelte Bindung.

<sup>1)</sup> Dies würde der Fall sein können z. B. bei den Zuckerarten, welche Aldehyde sind und bei anderen Oxyaldehyden.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 245, 103.

Wegen dieser völligen Uebereinstimmung der von uns zu entwickelnden Anschauungen mit der von A. von Baeyer aufgestellten Theorie, werden wir uns im Folgenden auch der von A. v. Baeyer eingeführten Benennungen »fumaroid« und »maleinoid«, der »trans«- und »ciss«-Bezeichnungen bedienen.

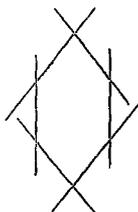
Vom Trimethylen und vom Trithiomethylen, für welche die Schemata



gebraucht werden, können je zwei stereoisomere Substitutionsproducte abgeleitet werden, wenn die Bindungen CHR zwei- oder dreimal vorkommen. Tritt neben 2 CH<sub>2</sub>-Gruppen die Combination CHR nur einmal auf, so ist keine Isomerie möglich.

Mit Hilfe von Tetraëdermodellen lassen sich diese Isomerieverhältnisse sehr einfach ableiten und darstellen. Abbildungen der so gewonnenen Configurationen geben aber wie fast immer in solchen Fällen kein vollständiges oder kein übersichtliches Bild derjenigen räumlichen Stellung der Atome, auf deren Veranschaulichung es in erster Linie ankommt.

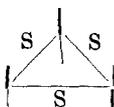
Von der gleichen Erwägung ausgehend, hat A. v. Baeyer (l. c.) zur Demonstration der Isomerie der Substitutionsproducte vom Hexamethylen sich des folgenden Schemas bedient:



Die Verlängerungen der Sechsecklinien bezeichnen hier die Methylenwasserstoffatome, bez. deren Substituenten. Dabei war erforderlich, sämtliche Verlängerungen der Sechsecklinien mit einer räumlich unterscheidenden Bezeichnung »oben« und »unten« zu versehen, welche aus der Zeichnung nicht unmittelbar als solche, d. h. als oben oder untenstehend zu erkennen waren. Viel einfacher und übersichtlicher sind die auch in geringerer Zahl auftretenden Stereoisomerien der Trimethylderivate zu veranschaulichen. Hier lässt sich im Schema selbst die Stellung »oben« und »unten« ohne Weiteres bemerkbar machen.

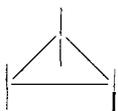
Auf ein hierfür zweckdienliches Bild sind wir zuerst durch Hrn. R. Camps, welcher im hiesigen Laboratorium seit längerer Zeit mit der Untersuchung des Trimethylentrisulfons beschäftigt ist, und die hierbei vorkommenden Isomerien mit Hilfe eines Glasdreifusses, dessen

Füße nach oben verlängert sind, sich räumlich vorzuführen versucht hat, aufmerksam gemacht worden. Mit Hilfe desselben lassen sich die bei den Derivaten des Trimethylens oder Trithiomethylens vorkommenden Stereoisomerien, die als Cis- und Trans-Formen zu unterscheiden sind, in einfachster Weise zum Ausdruck bringen.

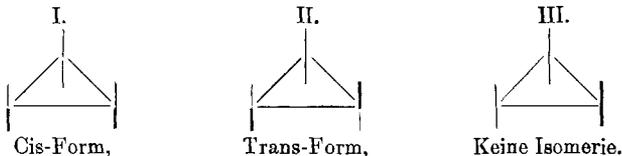
Die Spitzen des Dreiecks  bedeuten die Kohlenstoff-

atome des Trimethylens, während die schwachen nach oben und unten gerichteten Striche die Wasserstoffatome der Methylengruppen, die starken Striche die einwerthigen gleichartigen Substituenten dieser Wasserstoffatome bezeichnen. Auf die Seiten des Dreiecks sind die Schwefelatome eingetragen, wodurch zum Ausdruck gelangt, dass durch den Eintritt des Schwefels die stereochemische Bedeutung der 6 Wasserstoffatome des Trimethylens nicht verändert wird.

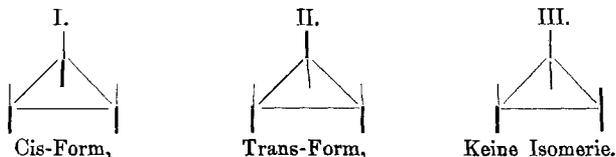
Es ist zunächst ersichtlich, dass das Monosubstitutionsproduct des Trimethylens bez. des Trithiomethylens nur in einer Form

 existiren kann.

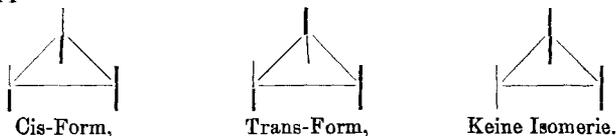
Bei den Disubstitutionsproducten ist Stereoisomerie nur möglich, wenn die Substituenten an zwei Kohlenstoffatome vertheilt sind:



Bei den Trisubstitutionsproducten sind gleichfalls zwei und nicht mehr stereoisomere Verbindungen möglich, wenn die drei (gleichartigen) Substituenten an alle drei Kohlenstoffatome vertheilt sind:



Bei Gegenwart von vier gleichartigen Substituenten treten wieder zwei Isomeriefälle auf, wenn die Substituenten so vertheilt sind, dass die Gruppe CHR zweimal vorkommt:



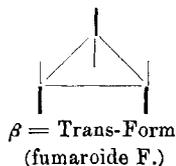
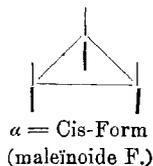
Bei den Penta- und Hexasubstitutionsproducten können Stereoisomerien nicht zu Stande kommen, wofern die Substituenten auch hier gleichartig sind. Sind letztere ungleichartig, so ist von den dreifach und höher substituirten Derivaten eine grössere Zahl von Stereoisomeriefällen möglich, welche im gegebenen Falle mit dem von uns benutzten Schema ebenso leicht wie mit Hülfe von Modellen sich feststellen lässt.

Bei den Trithioaldehyden existiren, wie früher gesagt wurde, zwei Reihen stereoisomerer Verbindungen, von welchen die Körper der einen Reihe einen höheren Schmelzpunkt besitzen, als die Isomeren der zweiten Reihe. Im Folgenden werden die niedrig schmelzenden als  $\alpha$ -, die höher schmelzenden Isomeren als  $\beta$ -Modification bezeichnet werden, eine Unterscheidung, welche bei den am längsten bekannten hierher gehörenden Körpern, den beiden Trithioacetaldehyden Klinger's, seit geraumer Zeit gebräuchlich ist. Bei den Thiobenzaldehyden hat eine Aenderung der Nomenclatur insofern einzutreten, als die bisher als  $\beta$ -Thiobenzaldehyd bezeichnete Substanz die Benennung  $\beta$ -Trithiobenzaldehyd erhält. Der früher von uns als  $\gamma$ -Thiobenzaldehyd beschriebene Körper ist nunmehr  $\alpha$ -Trithiobenzaldehyd zu benennen und der frühere  $\alpha$ -Thiobenzaldehyd verliert die Bezeichnung  $\alpha$  und ist schlechtweg als polymerer Thiobenzaldehyd von den beiden Trithiobenzaldehyden zu unterscheiden.

Alle anderen im Folgenden zu beschreibenden Substanzen sind neu und dem Vorstehenden entsprechend benannt.

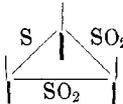
Wenn feststeht, dass die Isomerie der Trithioaldehyde auf den im Obigen dargelegten Unterschieden ihrer Constitution beruht, so erhebt sich die weitere Frage, ob die  $\alpha$ - oder die  $\beta$ -Reihe der »Cis«- oder »Trans«-Form angehört.

Lässt man die aus der Beobachtung anderer Körper gezogenen Schlüsse auch für die Trithioaldehyde gelten, so würden die Körper der  $\alpha$ -Reihe der »Cis«-Form von A. von Baeyer entsprechen, während der  $\beta$ -Reihe die »Trans«-Form zuzuschreiben wäre. Denn die  $\beta$ -Trithioaldehyde sind die beständigeren Verbindungen. Die Annahme der grösseren Stabilität für die Transform würde aber eine gewisse Begründung in dem Umstande finden, dass die Transform dasjenige Bild der Constitution darstellen, in welchem die sich abstossenden gleichartigen Elemente und Atomgruppen in der »Fern«-stellung, die ungleichartigen, welche sich anziehen, in der »begünstigten« oder genäherten Stellung zu einander sich befinden.



Es ist indessen auch möglich, einen directen Beweis dafür, ob die Cis-Form der  $\alpha$ - oder der  $\beta$ -Reihe zukommt, zu finden:

Bei der Oxydation der Trithioaldehyde (bez. des Trithioketons) der aliphatischen Reihe erhält man Trisulfone und Disulfonsulfide<sup>1)</sup>. Es ist nun ersichtlich, dass die Cisform nur ein Disulfonsulfid, dem

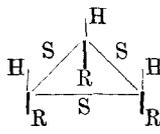
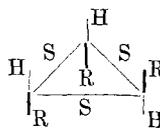
die Formel  zukommt, liefern kann, während der Transform zwei stereoisomere Disulfonsulfide entsprechen, welche durch die folgenden Schemata näher bezeichnet werden:



Ueber die in dieser Richtung angestellten Versuche wird in einer gesonderten Mittheilung berichtet werden.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten und der von uns neu dargestellten Trithioderivate der Aldehyde, welche mit \* bezeichnet sind. Der Vollständigkeit halber ist auch das Trithioacetone in die Tabelle aufgenommen:

Trithioderivate.

Stammsubstanz	$\alpha$ = Cis oder Maleinoide F.	$\beta$ = Trans oder Fumaroide F.
—		
Acetaldehyd . . . . .	$\alpha$ -Trithioacetaldehyd Schmp. 101°	$\beta$ -Trithioacetaldehyd Schmp. 125°
Benzaldehyd . . . . .	$\alpha$ -Trithiobenzaldehyd * Schmp. 167°	$\beta$ -Trithiobenzaldehyd Schmp. 225°
Anisaldehyd . . . . .	$\alpha$ -Trithioanisaldehyd * Schmp. 127°	$\beta$ -Trithioanisaldehyd * Schmp. 183°
Methylsalicylaldehyd . .	$\alpha$ -Trithiomethylsalicyl- aldehyd * Schmp. 157°	$\beta$ -Trithiomethylsalicyl- aldehyd * Schmp. 224°

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2599 und XXIII, 73.

Stammsubstanz	$\alpha$ = Cis oder Maleinoide F.	$\beta$ = Trans oder Fumaroide F.
Isobutylsalicylaldehyd	$\alpha$ -Trithioisobutylsalicyl- aldehyd * Schmp. 142°	$\beta$ -Trithioisobutylsalicyl- aldehyd * Schmp. 163°
Zimmtaldehyd . . . . .	$\alpha$ -Trithiozimmtaldehyd * Schmp. 167°	$\beta$ -Trithiozimmtaldehyd * Schmp. 213°
Formaldehyd . . . . .	Trithiomethylen Schmp. 216°	
Aceton . . . . .	Trithioaceton Schmp. 24°	

Die  $\beta$ -Trithioderivate derjenigen aromatischen Aldehyde, welche die Aldehydgruppe im Benzolkern enthalten, sind sämmtlich dadurch ausgezeichnet, dass sie aus Benzol mit je 1 Molekül Krystallbenzol krystallisiren. Durch dieses Verhalten sind diese  $\beta$ -Trithioderivate scharf unterschieden von den ihnen stereoisomeren  $\alpha$ -Trithiokörpern. Man könnte versucht sein, diese Eigenschaft auf Grund einer mechanischen Vorstellung von dem Gleichgewichtszustande in den Molekülen zu erklären. Es ist ersichtlich, dass bei den  $\beta$ -Derivaten, nach den früher gegebenen Darlegungen, eine unsymmetrische Vertheilung der Benzolreste und der Wasserstoffatome stattfindet, und dass eine Art von Gleichgewichtszustand hergestellt wird, wenn zu dem, 2 Benzolresten gegenüberstehenden, einzelnen Benzolreste noch 1 Molekül Benzol hinzutritt. Indem wir aber die Möglichkeit einer solchen Erklärung in Betracht ziehen, halten wir dieselbe noch keineswegs für erwiesen, wohl aber für werth, an der Hand eines grösseren Beobachtungsmaterials, als uns bis jetzt zu Gebote steht, weiter geprüft zu werden.

In den folgenden Abhandlungen werden ausser den Trithioaldehyden der Tabelle auch diejenigen Substanzen beschrieben, welche bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ohne Condensationsmittel oder von farblosem Schwefelammonium auf die in Alkohol gelösten Aldehyde der aromatischen Reihe gebildet werden.

Universitäts-Laboratorium, Freiburg i. Br.