

237. **E. Baumann und E. Fromm:** Ueber aromatische Thioaldehyde.

(Ueber Thioaldehyde. VII. Mittheilung).

[Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt von Hrn. F. Tiemann].

Da eine Verallgemeinerung der aus dem Verhalten des Benzaldehydes gezogenen Schlüsse nicht möglich war, bevor nicht auch das Verhalten anderer Aldehyde der aromatischen Reihe gegen Schwefelwasserstoff bekannt war, haben wir eine Reihe solcher Körper in gleicher Weise geprüft, wie es zuvor mit dem Benzaldehyd geschah.

1. Thioderivate des Anisaldehydes.

Der Anisaldehyd verhält sich gegen Schwefelwasserstoff unter gleichen Bedingungen fast genau so wie der Benzaldehyd.

Eine völlige Uebereinstimmung dieses wie aller anderen von uns untersuchten Aldehyde mit dem Benzaldehyd zeigt sich hinsichtlich der Bildung der beiden Trithioaldehyde. Die allgemeinen Bedingungen, von welchen die Bildung der α - und der β -Trithioaldehyde abhängig ist, sind immer dieselben. Nur beobachtet man im einzelnen Falle, dass bald die eine, bald die andere ihren Einfluss stärker geltend macht. Zuweilen gelingt es nicht ohne Weiteres, beide Trithioaldehyde, welche, wie früher gezeigt wurde, beim Benzaldehyd immer neben einander entstehen, beim ersten Versuche zu erhalten. Die Gewinnung der β -Trithioaldehyde macht in keinem Falle irgend eine Schwierigkeit. Zu ihrer Darstellung löst man 10 g des Aldehyds in 100 ccm alkoholischer Salzsäure und sättigt die Mischung mit Schwefelwasserstoff. Letzterer erstarrt bald zu einem Krystallbrei, welcher abgesaugt, und aus Benzol oder Eisessig umkrystallisirt wird. Dabei entstehen gefärbte und harzige Nebenproducte, wenn stärkere Erwärmung während der Reaction vermieden wird, nur in Spuren. Beim Benzaldehyd werden unter diesen Bedingungen neben dem β -Trithioaldehyd immer auch geringe Mengen der α -Verbindung (ca. $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ von der Menge des β -Trithioaldehydes) gebildet. Aus Anisaldehyd erhält man unter den gleichen Umständen ausschliesslich die β -Verbindung. Von der α -Verbindung konnte keine Spur aufgefunden werden, auch nicht, als die Menge der Salzsäure erheblich reducirt wurde. Im Allgemeinn ist es für die Gewinnung der α -Trithioaldehyde der aromatischen Reihe zweckmässig folgende Mengenverhältnisse anzuwenden: 10 Theile Aldehyd, 100 Theile Alkohol und 10 Theile concentrirte wässrige Salzsäure¹⁾. Indessen auch bei

¹⁾ Man kann mit dem Salzsäurezusatz noch bis auf 5 Theile zurückgehen; bei stärkerer Verdünnung erhält man indessen neben den Trithio-

Anwendung dieser Verhältnisse erhielten wir aus dem Anisaldehyd neben unkrystallisirbaren Producten Anfangs nur die β -Verbindung. Erst als wir den Temperaturverhältnissen bei der Reaction die genügende Aufmerksamkeit schenkten, gelang die Darstellung der α -Verbindung. Man erhält den α -Trithioanisaldehyd in guter Ausbeute, wenn man die alkoholische Lösung des Anisaldehyds, welcher 10 pCt. concentrirte Salzsäure zugesetzt werden, in einer Kältemischung auf minus 5—10° abkühlt und bei dieser Temperatur mit Schwefelwasserstoff sättigt. Auch hier erstarrt die Flüssigkeit nach einiger Zeit — langsamer als bei der Bereitung des β -Trithioaldehydes — zu einem Krystallbrei. Dieser wird abgesaugt mit Alkohol gewaschen und mit Benzol geschüttelt. Das Benzol löst den α -Trithioanisaldehyd leicht, während die β -Verbindung ungelöst zurückbleibt. Durch Zusatz von viel Weingeist zu der Benzollösung wird der α -Trithioanisaldehyd krystallinisch gefällt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist gereinigt.

a) α -Trithioanisaldehyd, $C_{24}H_{24}S_3O_3$.

Der α -Trithioanisaldehyd bildet kleine nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 127°. Er ist in Benzol leicht, schwerer in Eisessig, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich. Setzt man zu der Lösung in Benzol ein Körnchen Jod, so erstarrt die Flüssigkeit in weniger als einer Minute zu einem Krystallbrei des β -Trithioanisaldehyds. Die gleiche Umwandlung bewirkt Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb von 1—2 Tagen.

Bei den Analysen ergaben 0.2444 g Substanz:

0.5646 g Kohlensäure = 63.0 pCt. Kohlenstoff und 0.1193 g Wasser = 5.42 pCt. Wasserstoff.

0.1145 Substanz lieferten 0.1725 g Baryumsulfat = 20.7 pCt. Schwefel.

	Ber. für $C_{24}H_{24}S_3O_3$	Gefunden
C	63.16 pCt.	63.00 pCt.
H	5.26 »	5.42 »
S	21.05 »	20.70 »
O	10.53 »	—
	<u>100.00</u> pCt.	

Bei der Moleculargewichtsbestimmung wurden folgende Werthe beobachtet:

g Substanz	g Naphtalin	Moleculargew.	
		Beobachtete Erniedrigung	Gefunden Ber. für $C_{24}H_{24}S_3O_3$
0.6595	30.0	0.34	453 456.

aldehyden schon erhebliche Mengen nicht krystallisirender Producte, welche Gemenge der hochpolymerisirten Thioaldehyde mit sauerstoffhaltigen Substanzen darstellen.

b) β -Trithioanisaldehyd, $C_{24}H_{24}S_3O_3$.

Die β -Verbindung ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als der α -Trithioaldehyd. In kaltem Benzol ist er fast unlöslich; von siedendem Benzol wird er reichlich aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in durchsichtigen Tafeln und Blättchen, welche 1 Molekül Krystallbenzol enthalten. Aus heissem Eisessig krystallisirt er gleichfalls in Tafeln und Blättchen, welche, um ganz frei von Eisessig zu sein, bei 120^0 getrocknet werden müssen. Die reine Substanz schmilzt bei 183^0 , die benzolhaltige schon bei $175 - 177^0$.

Das Krystallbenzol ist ausserordentlich fest gebunden. Es entweicht erst völlig bei stundenlangem Erhitzen auf 150^0 .

Analysen:

1.2600 g Substanz verloren bei $145 - 150^0$ 0.1886 g = 14.97 pCt.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{24}S_3O_3 \cdot C_6H_6$
Benzol	14.97	14.61 pCt.

0.193 benzolfreie Substanz gaben 0.4472 g Kohlensäure = 63.19 pCt. Kohlenstoff und 0.913 g Wasser = 5.28 pCt. Wasserstoff.

0.0865 benzolfreie Substanz gaben 0.1325 g Baryumsulfat = 21.04 pCt. Schwefel.

	Ber. für $C_{24}H_{24}S_3O_3$	Gefunden
C	63.16	63.19 pCt.
H	5.26	5.28 »
S	21.05	21.04 »
O	10.53	—
	<u>100.00</u>	

Moleculargewichtsbestimmung:

g Substanz	g Naphtalin	Beobachtete Erniedrigung	Moleculargewicht.	
			Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{24}S_3O_3$
0.614	30.0	0.32	448	456.

c) Thioanisaldehyd, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung von Anisaldehyd.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf eine alkoholische Lösung von Anisaldehyd erfolgt genau in derselben Weise, wie beim Bittermandelöl unter gleichen Bedingungen. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung begann erst nach 18 Stunden sich zu trüben. Aus derselben wurde allmählich eine röthlich gefärbte, weiche Masse abgeschieden, welche zur weiteren Reinigung in Benzol gelöst und aus dieser Lösung durch viel Alkohol als eine plastische Masse gefällt wurde. Diese wurde beim längeren Trocknen im Vacuum hart und pulverisierbar.

Die zum constanten Gewicht getrocknete Substanz sinterte bei 75—77°. Ihre Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0.2047 g Substanz gaben 0.4471 g Kohlensäure = 59.57 pCt. Kohlenstoff und 0.0978 g Wasser = 5.3 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1605 g Substanz gaben 0.3547 g Kohlensäure = 60.27 pCt. Kohlenstoff und 0.0825 g Wasser = 5.71 pCt. Wasserstoff.

III. 0.1025 g Substanz gaben 0.1755 g Baryumsulfat = 23.52 pCt. Schwefel.

Aus den analytischen Werthen erhellt, dass hier eine schwefelreichere Substanz als der Thioanisaldehyd vorliegt; die Differenz im Schwefelgehalt beträgt 2.5 pCt. und beim Kohlenstoff nahe 3 pCt. Aus diesem Grunde haben wir eine Moleculargewichtsbestimmung nicht ausgeführt.

d) Polymerer Thioanisaldehyd und Anisyldisulfid.

Wird farbloses Schwefelammonium ungefähr in der berechneten Menge zu einer alkoholischen Lösung von Anisaldehyd hinzugefügt, so entsteht bald ein körniger Niederschlag, welcher durch Waschen mit Weingeist, Lösen in wenig Benzol und Fällen mit Alkohol gereinigt wurde. Die so gewonnene, bis zu constantem Gewicht im Vacuum getrocknete Substanz schmolz zwischen 90 und 92° und war undeutlich krystallinisch. Die Analyse ergab, dass dieser Körper in seiner Zusammensetzung dem Thioanisaldehyd (C_8H_8SO) sehr nahe kommt, nur im Schwefelgehalt zeigt er ein geringes Plus, das wie bei dem polymeren Thiobenzaldehyd gedeutet werden kann.

0.1849 g Substanz gaben 0.4277 g Kohlensäure = 63.08 pCt. Kohlenstoff und 0.0924 g Wasser = 5.55 pCt. Wasserstoff.

0.1128 g Substanz gaben 0.177 g Baryumsulfat = 21.54 pCt. Schwefel.

Berechnet für $(C_8H_8SO)_x$		Gefunden
C	63.16	63.08 pCt.
H	5.26	5.55 »
S	21.05	21.54 »
O	10.53	—
100.00 pCt.		

Hier zeigt sich also, dass die Klinger'sche Methode der Gewinnung polymerer Thioaldehyde der aromatischen Reihe nicht oder nicht immer dieselben Producte liefert, wie das Verfahren von Laurent.

Die Moleculargewichtsbestimmung lieferte folgende Werthe:

g Substanz	g Naphtalin	beobachtete Moleculargewicht	
		Erniedrigung	Gefunden Ber. für $(C_8H_8SO)_5$
1.5295	30.0	0.48	743 760.

Nach dieser Bestimmung könnte es scheinen, dass der polymere Thioanisaldehyd ein vom polymeren Thiobenzaldehyd, dessen Molekül zu $(C_7H_6S)_9$ oder $(C_7H_6S)_{10}$ bestimmt wurde, wesentlich verschiedener Körper (bezw. Gemenge von Körpern) sei. Das ist indessen nicht der Fall. Es zeigte sich vielmehr, dass dem polymeren Thio-

anisaldehyd ein Körper von niedrigerem Moleculargewicht, als das der Trithioaldehyde ist, beigemischt ist. Der polymere Thioanisaldehyd gab an siedenden Alkohol eine Substanz in geringer Menge ab, welche bei der vorsichtigen Concentration der weingeistigen Lösung oder auf Zusatz von wenig Wasser in grossen dünnen Blättchen krystallisirte, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht gereinigt werden. Nach der Art der Gewinnung dieses Körpers lag die Vermuthung nahe, dass er eine der von uns gesuchten, noch unbekannt Modificationen eines polymeren Thioanisaldehydes darstelle.

Die genauere Untersuchung dieser Substanz belehrte uns indessen, dass sie ein Reductionsproduct des Thioanisaldehydes — das Anisyl-disulfid ($C_6H_4 \cdot CH_2S \cdot OCH_3$)₂ — ist. Die Bildung dieser Substanz zeigt, dass durch Schwefelammonium sehr leicht eine Reduction der aromatischen Aldehyde zu Thioalkoholen erfolgen kann, welche bei Luftzutritt bald in Disulfide übergehen. Der Anisaldehyd und manche andere aromatischen Aldehyde erleiden diese Reduction viel leichter als das Bittermandelöl. Aus letzterem wird das polymere Thioderivat verhältnissmässig rein auch deshalb gewonnen, weil die gleichzeitig gebildeten Nebenproducte in Alkohol wesentlich leichter löslich sind, als es beispielsweise bei den aus dem Anisaldehyd gebildeten schwefelhaltigen Reductionsproducten der Fall ist.

Bringt man einen grösseren Ueberschuss von Schwefelammonium zur Einwirkung auf Anisaldehyd, so erhält man fast gar keinen polymeren Thioanisaldehyd, sondern nur Anisyl-disulfid.

Das Anisyl-disulfid ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, in siedendem Alkohol löst es sich reichlich. In Benzol und Chloroform ist es leicht löslich.

- I. 0.1804 g gaben 0.4175 g Kohlensäure = 63.12 pCt. Kohlenstoff und 0.0980 g Wasser = 6.03 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.1953 g Substanz gaben 0.4521 Wasser = 63.13 pCt. Kohlenstoff und 0.1060 Wasser = 6.03 pCt. Wasserstoff.
 III. 0.1035 g Substanz gaben 0.161 g Baryumsulfat = 21.36 pCt. Schwefel.

Ber. für $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ \diagdown \\ CH_2S \end{smallmatrix})_2$	Gefunden:			pCt.
	I.	II.	III.	
C 62.74	63.12	63.13	—	
H 5.89	6.03	6.03	—	»
S 20.91	—	—	21.36	»
O 10.46	—	—	—	»
100.00				

Die Moleculargewichtsbestimmung ergab gleichfalls einen für Anisyl-disulfid gut stimmenden Werth.

		Moleculargewicht		
g Substanz	g Naphtalin	beob. Ernied.	Gefunden	Ber. f. Anisyl-disulfid
1.031	30.0	0.83	290	306

Das Anisyldisulfid wird durch Reductionsmittel in Anisylmercaptan übergeführt. Letzteres ist ein gelbliches Oel, welches mit Wasserdampf flüchtig ist. Das Mercaptan giebt mit alkalischer Kupferlösung und mit ammoniakalischer Silberlösung amorphe, gelb gefärbte Niederschläge der Mercaptide.

0.147 g des Silbermercaptides lieferten 0.061 g Ag = 41.49 pCt.

ber. für $C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ CH_2.SAg \end{cases}$	Gefunden.
Ag 41.38	41.49 pCt.

Die geschilderten Versuche zeigen, dass bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Anisaldehyd neben dem amorphen, polymeren Thioanisaldehyd das Disulfid des Anisylmercaptans gebildet wird.

Das Disulfid wird durch Jod nicht verändert, der erstere giebt, in völliger Analogie zum polymeren Thiobenzaldehyd, mit Jod in Benzollösung alsbald den β -Trithioanisaldehyd.

2. Thioderivate des Methylsalicylaldehydes.

a) α -Trithiomethylsalicylaldehyd $C_{24}H_{24}S_3O_3$.

Die Darstellung der Trithiomethylsalicylaldehyde geschah in derselben Weise, wie die der entsprechenden Derivate des Anisaldehyds. Für die Gewinnung der α -Verbindung war es nicht erforderlich, deren Bildung durch starke Abkühlung zu befördern. Er schmilzt bei 157° , ist leicht in Benzol und in Chloroform, schwer in Eisessig und noch schwerer in Weingeist löslich.

Analyse:

0.1833 g Substanz gaben 0.425 g Kohlensäure = 63.24 pCt. Kohlenstoff und 0.0847 g Wasser = 5.13 pCt. Wasserstoff.

0.130 g Substanz gaben 0.197 g Baryumsulfat = 20.82 pCt. Schwefel.

Ber. f. $C_{24}H_{24}S_3O_3$	Gefunden
C 63.16	63.24 pCt.
H 5.26	5.13 »
S 21.05	20.82 »
O 10.53	— »
100.00	

Molekulargewichtsbestimmung:

			Molekulargewicht
g Substanz	g Naphtalin beob.	Ernied.	Gef. Ber. f. $C_{24}H_{24}S_3O_3$
0.5405	30.0	0.275	459 456

Jod und Jodmethyl bewirken in der beim α -Trithioanisaldehyd geschilderten Weise die Umwandlung der α - in die β -Verbindung.

b) β -Trithiomethylsalicylaldehyd, $C_{24}H_{24}S_3O_3$.

Dieser bei 224° schmelzende Körper wird wie der β -Trithioanisaldehyd gewonnen. Er ist in Weingeist, Aether, kaltem Eisessig fast

unlöslich, in Benzol und Chloroform schwer löslich. Aus der heiss gesättigten Benzollösung krystallisirt er in feinen Nadeln mit 1 Mol. Krystallbenzol, welches bei 130° entweicht.

0.540 g der benzolhaltigen lufttrockenen Krystalle verloren bei 150° 0.081 g = 15.0 pCt.

Ber. f. $C_{24}H_{24}S_3O_3 + C_6H_6$	Gefunden
Benzol 14.61	15.0 pCt.

Analyse:

0.187 g benzolfreie Substanz gaben 0.4345 g Kohlensäure = 63.37 pCt. Kohlenstoff und 0.0877 g Wasser = 5.31 pCt. Wasserstoff.

0.106 g benzolfreie Substanz gaben 0.1645 g Bariumsulfat = 21.21 pCt. Schwefel.

Ber. f. $C_{24}H_{24}S_3O_3$.	Gefunden
C 63.16	63.37 pCt.
H 5.26	5.21 »
S 21.05	21.21 »
O 10.53	— »
<hr/> 100.00	

Moleculargewichtsbestimmung:

benzolfreie g Substanz	g Naphtalin	beobachtete Depression	Moleculargewicht Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{24}S_3O_3$
0.502	30.0	0.26	451	456

Bei der Darstellung des β -Trithio-methylsalicylaldehyds wurde beim Verdunsten der Benzolmutterlaugen ein röthlich gefärbter glasiger Körper erhalten, welcher in Benzol sehr leicht, in Weingeist nicht löslich war. Diese Substanz erweichte bei 60° und schmolz gegen 70°. Beim Erwärmen riecht sie nach Methylsalicylaldehyd. Die Menge dieses Productes ist geringer, wenn man beim Einleiten von Schwefelwasserstoff gut abkühlt, als wenn dieser bei gewöhnlicher Temperatur zur Einwirkung gelangt. Diese amorphe Substanz enthält keinen Trithioaldehyd mehr, sondern stellt ein Gemenge sauerstoffhaltiger Sulfide dar, wofür der geringe Schwefelgehalt dieser Substanz spricht: 0.129 g derselben gaben 0.114 g in $BaSO_4 = 12.14$ pCt. Schwefel, während der Thiomethylsalicylaldehyd einen beinahe doppelt so grossen Schwefelgehalt (21.05 pCt.) besitzt.

c) Polymerer Thiomethylsalicylaldehyd (C_8H_8SO)_x.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung von Methylsalicylaldehyd bleibt die Flüssigkeit zunächst klar. Bei mehrtägigem Stehen scheidet sich eine zähe, röthlich gefärbte Masse ab, welche noch weniger als die auf gleichem Wege aus dem Anisaldehyd gewonnene Substanz die Eigenschaften einer reinen Verbindung zeigte, und deshalb nicht weiter untersucht wurde.

Bei der Einwirkung von farblosem Schwefelammonium auf die alkoholische Lösung von Methylsalicylaldehyd entsteht ein farbloser pulveriger Niederschlag, welcher in Benzol leicht löslich ist, und aus dieser Lösung durch Weingeist wieder gefällt wird.

Auch diese Substanz ist kein reiner Körper. Sie schmilzt zwischen 85 und 88°. Sie enthält eine geringe Menge Stickstoff, und ihre Zusammensetzung weicht von der des polymeren Thiomethylsalicylaldehydes schon merklich ab:

Analysen:

- I. 0.1941 g Substanz gaben 0.4388 g Kohlensäure = 61.65 pCt. Kohlenstoff, 0.0930 g Wasser = 5.32 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.1898 g Substanz gaben 0.431 g Kohlensäure = 61.93 pCt. Kohlenstoff, 0.0898 g Wasser = 5.25 pCt. Wasserstoff.
 III. 0.0905 g Substanz gaben 0.129 g Baryumsulfat = 19.58 pCt. Schwefel.

Berechnet		Gefunden			
für $(C_8H_8SO)_x$		I.	II.	III.	
C	63.16	61.65	61.93	—	pCt.
H	5.26	5.32	5.25	—	»
S	21.05	—	—	19.58	»
O	10.53	—	—	—	»
<hr/>					
100.00					

Trotz dieser Differenzen, aus welchen auf eine nicht unerhebliche Beimengung zu schliessen war, wurde auch hier eine Moleculargewichtsbestimmung ausgeführt:

g Substanz	g Naphtalin	beob. Depression	Moleculargewicht
1.590	30.0	0.39	951

Das gefundene Moleculargewicht (951) ist wenig höher als der von der Formel $(C_8H_8SO)_6$ geforderte Werth (912). Da jede Verunreinigung dieser hochmolecularen Körper bei der Raoult'schen Bestimmung einen zu niedrigen Werth finden lässt, darf man aus den mitgetheilten Belegen schliessen, dass der in unserem Producte enthaltene polymere Thio-methylsalicylaldehyd in Wirklichkeit ein noch höheres Moleculargewicht als das gefundene besitze, was im Einklange mit den beim Benzaldehyd gemachten Erfahrungen steht.

3. Thioderivate des Isobutylsalicylaldehyds.

Es war von Interesse zu erfahren, ob die beim Benzaldehyd und anderen einfacher zusammengesetzten Abkömmlingen der Oxybenzaldehyde beobachteten Verhältnisse in gleicher Weise bei analogen Substanzen von höherem Moleculargewicht auftreten. Wir haben zu diesem Zwecke den Isobutylsalicylaldehyd und seine geschwefelten Abkömmlinge dargestellt. Der bis jetzt nicht beschriebene Isobutylsalicylaldehyd ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 265°.

Analyse:

0.190 g Substanz gaben 0.5199 g Kohlensäure = 74.63 pCt. Kohlenstoff
und 0.1375 g Wasser = 8.05 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_{11}H_{14}O_2$		Gefunden
C	74.15	74.63 pCt.
H	7.85	8.05 »
O	18.00	— »
<hr/>		
100.00		

Bei der Darstellung der Trithioaldehyde zeigte sich, dass die α - und die β -Modification durch Benzol nicht mehr von einander getrennt werden konnten, weil beide Körper in demselben sich sehr leicht lösen. Deshalb wurde bei der Bereitung der α -Verbindung von vornherein darauf Bedacht genommen, dass derselben so wenig als möglich der β -Modification beigemischt war, was dadurch erreicht wurde, dass in die stark abgekühlte Lösung von 10 g Isobutylsalicylaldehyd in 100 ccm Alkohol, welchem nur 5 ccm Salzsäure zugesetzt waren, Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Das Reactionsproduct wurde erst aus Eisessig, zuletzt wiederholt aus heissem absolutem Alkohol krystallisirt, bis der Schmelzpunkt bei 142° constant blieb.

Die β -Modification wurde auf gewöhnliche Weise dargestellt, und gleichfalls aus Eisessig, dann aus Alkohol und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt.

a) α -Trithioisobutylsalicylaldehyd, $C_{33}H_{42}S_3O_3$.

Dieser Körper krystallisirt in feinen Nadeln aus der heiss gesättigten Lösung in absolutem Alkohol. Er ist in Benzol und in Chloroform sehr leicht, etwas schwerer in Aether und noch weniger in Eisessig und in Alkohol löslich. Er schmilzt bei 142° .

Analyse:

0.1993 g Substanz gaben 0.4993 g Kohlensäure = 68.34 pCt. Kohlenstoff
und 0.1312 g Wasser = 7.33 pCt. Wasserstoff.

0.109 g Substanz gaben 0.129 g Baryumsulfat = 16.25 pCt. Schwefel.

Ber. für $C_{33}H_{42}S_3O_3$		Gefunden
C	68.04	68.34 pCt.
H	7.22	7.33 »
S	16.49	16.25 »
O	8.25	— »
<hr/>		
100.00		

Molekulargewichtsbestimmung:

g Substanz	g Naphtalin	beob. Depression	Molekulargewicht	
			Gefunden	Ber. für $C_{33}H_{42}S_3O_3$
0.6575	30.0	0.235 ⁰	613	582

b) β -Trithioisobutylsalicylaldehyd, $C_{33}H_{42}S_3O_3$.

Die β -Verbindung krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol in wasserklaren grossen Tafeln und Prismen. Aus der heissen Lösung in Eisessig scheidet sie sich in feinen Tafeln und Blättchen ab. Sie schmilzt bei $162-163^\circ$, wenn sie benzolfrei ist, der Schmelzpunkt der benzolhaltigen Verbindung liegt dagegen schon bei $148-150^\circ$. Das Benzol scheint hier noch fester als in den anderen β -Trithioaldehyden gebunden zu sein; denn es gelingt nicht, dasselbe durch Erhitzen auf $145-150^\circ$ völlig zu verjagen. Dabei beginnt die durch den Geruch bemerkbare Zersetzung der Substanz, schon bevor alles Benzol entwichen ist. Wir haben deshalb den Benzolgehalt in diesem Falle auf indirectem Wege, durch die Analyse der benzolhaltigen und der benzolfreien, aus Eisessig krystallisirten Verbindung ermittelt:

Analyse der benzolhaltigen Substanz:

0.1533 g Substanz gaben 0.3959 g Kohlensäure = 70.43 pCt. Kohlenstoff und 0.1060 g Wasser = 7.68 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_{33}H_{42}S_3O_3 + C_6H_6$		Gefunden
C	70.91	70.43 pCt.
H	7.27	7.68 »

Die aus Eisessig krystallisirte benzolfreie Verbindung ergab dagegen folgende Werthe:

0.2123 g Substanz gaben 0.5313 g Kohlensäure = 68.25 pCt. Kohlenstoff und 0.1410 g Wasser = 7.37 pCt. Wasserstoff.

0.1365 g Substanz gaben 0.1637 g Kohlensäure = 16.47 pCt. Schwefel.

Ber. für $C_{33}H_{42}S_3O_3$		Gefunden
C	68.04	68.25 pCt.
H	7.22	7.37 »
S	16.49	16.47 »
O	8.25	— »
100.00		

Moleculargewichtsbestimmung:

g Substanz (benzolfrei)	g Naphtalin	beob. Depression	Moleculargewicht Gefunden	Ber. für $C_{33}H_{42}S_3O_3$
0.790	30.0	0.32	576	582

c) Polymerer Thioisobutylsalicylaldehyd.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und von Schwefelammonium auf den Isobutylsalicylaldehyd erfolgt in gleicher Weise und unter denselben Bedingungen wie beim Methylsalicylaldehyd. Die Producte stellen in beiden Fällen pflasterartige Massen dar, die erst nach wochenlangem Liegen im Vacuum zu einer glasigen pulverisirbaren Masse erstarren. Dass auch hier keine reinen Producte vorlagen, war ohne Weiteres ersichtlich, auch schien keine Möglichkeit

zu existiren, aus denselben krystallisirbare Körper abzuscheiden. Wir haben uns deshalb darauf beschränkt, die mit Schwefelammonium gewonnene Substanz zu analysiren. Diese schmolz völlig getrocknet bei 52—56°. Sie erwies sich als ein Gemenge des polymeren Thioisobutylsalicylaldehyds mit Schwefel oder einer schwefelreichen Substanz, welche von ersterem nicht getrennt werden können.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

0.1788 g Substanz gaben 0.4333 g Kohlensäure = 66.09 pCt. Kohlenstoff und 0.1150 g Wasser = 7.14 pCt. Wasserstoff.

0.155 g Substanz gaben 0.3772 g Kohlensäure = 66.36 pCt. Kohlenstoff und 0.1048 g Wasser = 7.51 pCt. Wasserstoff.

0.086 g Substanz gaben 0.1195 g Baryumsulfat = 19.08 pCt. Schwefel.

Diese Werthe weichen erheblich ab von der Zusammensetzung des Thioisobutylsalicylaldehyds und nähern sich ziemlich den von der Formel $C_{44}H_{56}O_4S_5 = (C_{11}H_{14}OS)_4 + S$ geforderten Zahlen:

Berechnet		Gefunden	
für $(C_{11}H_{14}OS)_x$	für $C_{44}H_{56}O_4S_5$	I.	II.
C	68.04	65.35	66.09 66.36 pCt.
H	7.22	6.93	7.14 7.51 >
S	16.49	19.80	— 19.08 >
O	8.25	7.92	— — >
	100.00	100.00	

Die Moleculargewichtsbestimmung führte zu einem Werthe, welcher der von 4 Molekülen Isobutylsalicylaldehyd abgeleiteten, schwefelreicheren Substanz annähernd entspräche.

g Substanz	g Naphtalin	beob. Depression	Moleculargewicht Gefunden	Ber. für $C_{44}H_{56}O_4S_5$
1.8045	30.0	0.57	739	808

Indessen kann man aus den vorstehenden Daten keineswegs den Schluss ziehen, dass eine einheitliche Substanz vorliege. Unsere Versuche beweisen vielmehr nur das Eine, dass die analysirten Producte keinen Trithioaldehyd darstellen und einen solchen nicht wohl enthalten können.

Die Erfahrung lehrt somit auch beim Isobutylsalicylaldehyd, dass immer nur zwei Trithioaldehyde aus demselben erhalten werden können.

6. Thioderivate des Zimmtaldehyds.

Es war von Wichtigkeit, die Thioderivate auch eines solches Aldehydes der aromatischen Reihe kennen zu lernen, bei welchem die Aldehydgruppe in der Seitenkette sich befindet. Wir wählten für die hierzu erforderlichen Versuche den Zimmtaldehyd.

Hinsichtlich der Bildung der Trithioderivate zeigte der Zimmtaldehyd völlige Uebereinstimmung mit den anderen bisher untersuchten

Aldehyden. Es gelang ohne Weiteres, die α - und die β -Verbindungen zu erhalten. Es ist hierbei wesentlich von Interesse, dass der β -Trithiozimtaldehyd nicht mit Benzol krystallisirt, eine Eigenschaft, welche allen denjenigen β -Trithioaldehyden zukommt, bei welchem die Aldehydgruppe im Benzolkern sich befindet.

Ein Unterschied von den früher behandelten Aldehyden wurde beim Zimmtaldehyd auch bei der Einwirkung von Schwefelammonium beobachtet. Während der Benzaldehyd dabei, wie gezeigt wurde, ein stickstofffreies Product lieferte (weil das etwa gebildete Thio-benzaldin im Alkohol gelöst bleibt), entsteht aus dem Zimmtaldehyd ein Thioderivat, welchem stickstoffhaltige Substanzen beigemischt sind. Letztere von dem ersteren zu trennen, erwies sich als unmöglich.

Ein von den früheren Aldehyden abweichendes Verhalten zeigt der Zimmtaldehyd ferner dadurch, dass beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Zimmtaldehyds sauerstoffhaltige Producte entstehen, welche in Form eines dickflüssigen Oeles sich abscheiden. Diese Producte entwickeln beim Erwärmen auf $70-80^{\circ}$, auch nachdem sie Monate lang im Vacuum getrocknet worden sind, noch immer den Geruch von Zimmtöl.

a) α -Trithiozimtaldehyd, $C_{27}H_{24}S_3$.

10 Th. Zimmtöl werden in 200 Th. Alkohol, welchem 15 ccm concentrirte Salzsäure zugesetzt werden, gelöst. In die durch Kältemischung gekühlte Lösung wird bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der krystallinische Niederschlag, welcher sich bald abzuschneiden beginnt, wird nach 24 Stunden abgesaugt und mit wenig Benzol in der Kälte angerührt. Aus der abfiltrirten Benzollösung wird die α -Verbindung durch Alkohol gefällt und aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Sie ist in Benzol und Chloroform sehr leicht, schwer in Alkohol und in Eisessig löslich. Sie schmilzt bei 167° .

Analysen:

0.171 g Substanz gaben 0.459 g Kohlensäure = 73.21 pCt. Kohlenstoff und 0.088 g Wasser = 5.71 pCt. Wasserstoff.

0.108 g Substanz gaben 0.172 g Baryumsulfat = 21.87 pCt. Schwefel.

	Ber. für $C_{27}H_{24}S_3$	Gefunden
C	72.97	73.21 pCt.
H	5.40	5.71 »
S	21.62	21.87 »
	<hr/> 99.99	

Moleculargewichtsbestimmung:

		beob.	Moleculargewicht	
g Substanz	g Naphtalin	Depression	Gefunden	Ber. für $C_{27}H_{24}S_3$
0.469	30.0	0.25	438	444

Bei dem α -Trithiozimtaldehyd gelang zum ersten Male die Umwandlung in die β -Verbindung durch Zusatz von Jod zur Benzolösung des ersteren nicht¹⁾. Sie erfolgte aber leicht, als die α -Verbindung in Jodäthyl gelöst wurde und einige Tage lang in dieser Lösung bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt wurde.

b) β -Trithiozimtaldehyd, $C_{27}H_{24}S_3$.

Die β -Verbindung wird als Nebenproduct bei der Darstellung des α -Trithioaldehydes gewonnen, reichlicher erhält man sie, wenn man die weingeistige Lösung des Zimtaldehyds vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffes mit dem gleichen Volumen alkoholischer Salzsäure vermischt.

Der β -Trithiozimtaldehyd ist in kaltem Benzol fast unlöslich und krystallisirt aus der Lösung in siedendem Benzol, welcher erhebliche Mengen davon aufnimmt, in kleinen prismatischen Kryställchen ohne Benzol. Er ist in Eisessig schwer, in kaltem und warmem Alkohol, ebenso in Aether fast unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 213°.

Analysen:

0.1733 g Substanz gaben 0.4647 g Kohlensäure = 73.13 pCt. Kohlenstoff und 0.0836 g Wasser = 5.36 pCt. Wasserstoff.

0.070 g Substanz gaben 0.1105 g Baryumsulfat = 21.68 pCt. Schwefel.

	Ber. für $C_{27}H_{24}S_3$	Gefunden
C	72.97	73.13 pCt.
H	5.40	5.36 »
S	21.62	21.68 »
	99.99	

Moleculargewichtsbestimmung:

g Substanz	g Naphtalin	beob.		Moleculargewicht	
		Depression	Gefunden	Ber. für $C_{27}H_{24}S_3$	
0.4515	30.0	0.24	439	444	

Einwirkung von Schwefelwasserstoff allein und von Schwefelammonium auf Zimtaldehyd.

Leitet man Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung von Zimtaldehyd ein, so scheidet sich nach einiger Zeit ein gelbes dickflüssiges Oel ab, welches im Vacuum allmählich zu einer zähen Masse erstarrt. Beim Erwärmen entwickelt es den Geruch von Zimmtöl. Das Product löst sich in Benzol und wird aus dieser Lösung durch Weingeist wieder gefällt.

Die Analyse zeigte, dass eine sauerstoffhaltige Verbindung vorlag, deren Schwefelgehalt gleichwohl nicht niedriger als der des Thio-

¹⁾ Durch die Addition von Jod wurden andere Producte gebildet.

zimmtaldehydes gefunden wurde. Daraus geht hervor, dass in derselben ein Bestandtheil enthalten sein muss, welcher mehr Schwefel enthält als dem Thiozimmtaldehyd oder seinen Polymeren zukommt.

Analysen:

0.1806 g Substanz gaben 0.4450 g Kohlensäure = 67.19 pCt. Kohlenstoff und 0.0938 g Wasser = 5.77 pCt. Wasserstoff.

0.313 g Substanz gaben 0.489 g Baryumsulfat = 21.45 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für Thiozimmtaldehyd (C ₉ H ₈ S)
C	67.19	72.97 pCt.
H	5.77	5.40 »
S	21.45	21.62 »
O	5.59	
	100.00	

Die gefundenen Werthe lassen erkennen, dass jedenfalls ein Gemenge vorlag. Eine sauerstofffreie Substanz oder ein polymerer Thiozimmtaldehyd konnte aus demselben nicht abgeschieden werden.

Bringt man farbloses Schwefelammonium zu einer Lösung von Zimmtaldehyd in absolutem Alkohol (in ungefähr äquivalenten Mengen), so entsteht bald ein flockiger weisser Niederschlag, dessen Ausscheidung nach einigen Stunden beendigt ist. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Weingeist und Trocknen stellt dieses Product ein weisses, amorphes Pulver dar, welches bei 127° erweicht und bei 142° geschmolzen ist. Bei weiterem Erhitzen entweicht etwas Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Dieselbe Abspaltung erfolgt beim Erhitzen der Substanz mit Alkali. Es wurde daher versucht, das Product durch Lösen in Benzol und Fällen dieser Lösung mit Weingeist zu reinigen. Indessen gelang auf diesem Wege die Abscheidung der stickstoffhaltigen Substanz nicht. Da die Substanz nicht krystallisirt, und andere Lösungsmittel als das Benzol nicht verwendet werden konnten, haben wir die stickstoffhaltige Substanz analysirt.

Analysen:

0.2988 g Substanz gaben 0.7580 g Kohlensäure = 69.18 pCt. Kohlenstoff und 0.1665 g Wasser = 6.19 pCt. Wasserstoff.

0.3849 g Substanz gaben 9 cem Stickstoff bei 14° und 732 B = 2.64 pCt. Stickstoff.

0.1125 g Substanz gaben 0.1725 g Baryumsulfat = 21.06 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Ber. für (C ₉ H ₈ S) _x
C	69.18	72.97 pCt.
H	6.19	5.40 »
S	21.06	21.62 »
N	2.64	

Aus der Analyse ist auch hier lediglich zu ersehen, dass ein Gemenge vorliegt, in welchem der schwefelhaltige Bestandtheil mehr Schwefel enthält als einem polymeren Thiozimmtaldehyd zukommt.

Dass auch in diesem Producte nicht wohl ein Trithiozimmtaldehyd enthalten sein kann, zeigte die Moleculargewichtsbestimmung, bei welcher folgende Werthe beobachtet wurden.

g Substanz	g Naphtalin	beob. Depression	Gef.	Moleculargewicht Berechnet für Trithiozimmtaldehyd
1.6405	30.0	0.53	722	444

Dieser Befund steht ganz im Einklang mit den Resultaten, welche früher bei den Moleculargewichtsbestimmungen der in ähnlicher Weise gebildeten Producte aus aromatischen Aldehyden erhalten worden sind, d. h. wenn überhaupt in dem Producte ein polymerer Thioaldehyd enthalten war, so ist sein Moleculargewicht ein wesentlich höheres als das eines Trithioaldehydes.

Die bisher beschriebenen Versuche lehren, dass aus den Aldehyden der Benzolreihe in allen bis jetzt untersuchten Fällen je 2 Trithioaldehyde gebildet werden können, dass die durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff allein und von Schwefelammonium aus diesen Aldehyden gebildeten Körper in keinem Falle Trithio-Derivate sind, sondern entweder hochmoleculare Polymere der Thioaldehyde darstellen, oder Gemenge verschieden zusammengesetzter Producte (wie beim Zimmtaldehyd) sind.

Die Analogie der Bildung der Trithioaldehyde der aromatischen Reihe mit den Trithioderivaten der aliphatischen Aldehyde, die Festigkeit der Bindung des Schwefels in demselben, ihre Stabilität gegen Reductionsmittel, stellen es ausser Zweifel, dass auch die aromatischen Trithioaldehyde Sulfide sind, in welchen die Schwefelatome an je 2 Kohlenstoffatome gebunden sind, d. h. mit anderen Worten, dass sie Substitutionsproducte des Trithiomethylens sind.

In einzelnen Punkten zeigen die Thioaldehyde der aromatischen Reihe ein besonderes Verhalten: sie können nicht so leicht zu Sulfonen oxydirt werden, als dies beim Trithiomethylen und bei den Trithioacetaldehyden der Fall ist; sie sind nicht ohne Zersetzung flüchtig, und beim Erhitzen für sich allein spalten sie leicht Schwefel ab.

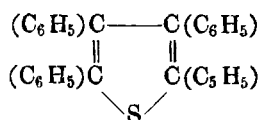
Der polymere Thiobenzaldehyd gibt, wie Laurent¹⁾ vor langer Zeit gefunden hat, bei der Destillation Stilben und Thionessal neben Schwefelwasserstoff, und Klinger²⁾ hat gezeigt, dass der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 38, 320.

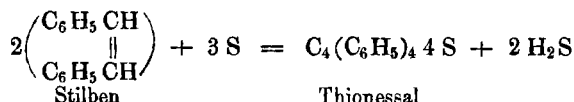
²⁾ Diese Berichte X, 1878.

β -Trithiobenzaldehyd beim Erhitzen mit metallischem Kupfer eine reichliche Ausbeute an Stilben liefert.

Wir haben gefunden, dass die Zersetzungstemperaturen der Trithioaldehyde und der hochpolymerisirten Thioaldehyde grosse Verschiedenheiten zeigen. Die zuletzt genannten Körper erweisen sich dabei als die unbeständigsten Verbindungen. Der polymere Thiobenzaldehyd zerfällt z. B. schon wenig über der Schmelztemperatur des β -Trithiobenzaldehyds in Schwefel und Stilben. Bei höherer Temperatur wirkt dann der Schwefel unter Schwefelwasserstoffentbindung auf das Stilben ein, wodurch Thionessal und das sog. Tolallylsulfür entstehen. Da nach den Versuchen von Japp und Klingemann¹⁾ die dem Thionessal entsprechende Sauerstoffverbindung, das Lepiden, nichts anderes als Tetraphenylfuran ist, so kann es nicht zweifelhaft sein, dass das Thionessal als das Tetraphenylthiophen anzusehen



ist. Eine nicht unwesentliche Bestätigung dieser Auffassung ergibt sich aus der Bildung dieses Körpers beim Schmelzen von Schwefel und Stilben, welche durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Diese Bildung des Thionessals steht offenbar in naher Beziehung zu der von Ziegler²⁾ kürzlich aufgefundenen Synthese desselben Körpers durch Erhitzen von Schwefel und Phenyllessigsäure.

Die genannten Reactionen bieten einen einfachen Weg dar, um zu verschiedenen substituirten Stilbenen und zu complicirt zusammengesetzten Derivaten des Thiophens zu gelangen. Ueber diese Versuche, welche mit der Isomerie der Thioaldehyde nicht in directem Zusammenhange stehen, behalten wir uns vor, später zu berichten.

Universitätslaboratorium, Freiburg i. B.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2932 und XXIII, 2880; vergl. Magnanini und Angeli, diese Berichte XXIII, 854.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2473.