

238. E. Baumann und E. Fromm: Die Trithioderivate des Acetaldehyds und der polymere Thioformaldehyd.

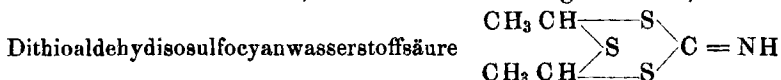
[Ueber Thioaldehyde. VIII. Mittheilung.]

Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Trithioaldehyde der aromatischen Reihe entsprechen hinsichtlich der Bedingungen ihrer Entstehung durchaus dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Trithioacetaldehyd. Auch ihre Beziehung zu einander und ihre Eigenschaften stehen in völliger Analogie zu den beiden genannten Trithioacetaldehyden.

Die in der ersten Mittheilung entwickelte Theorie der Isomerie der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Trithioaldehyde würde als unrichtig oder als unzulänglich erwiesen sein, wenn aus einem und demselben Aldehyd mehr als zwei Trithioderivate sich ableiten liessen, welche zu einander in ähnlichen Beziehungen, wie die bisher geschilderten Trithioaldehyde stünden.

Es liegen nun in der That Beobachtungen vor, mit welchen die früher entwickelten Vorstellungen über die Isomerie der Trithioaldehyde schlechterdings unvereinbar sind, die von Marckwald gemachten Angaben über die Existenz eines dritten Trithioacetaldehyds<sup>1)</sup>. Wir haben schon vor längerer Zeit, bevor wir noch an eine Erklärung der vorliegenden Isomerieverhältnisse denken konnten, die Versuche Marckwald's wiederholt und haben sie als irrig erkannt. Da die Frage, ob ein dritter Trithioaldehyd existirt, wesentlich nur im Zusammenhange mit den früher mitgetheilten Untersuchungen von Bedeutung ist, haben wir die Veröffentlichung dieser Beobachtungen über Marckwald's  $\gamma$ -Trithioaldehyd so lange verschoben, bis sie im Sinne jener Erklärung Verwendung finden konnten.

Marckwald hat beobachtet, dass beim Erhitzen von rhodanwasserstoffsäurem Thialdin 3 Producte gebildet werden: der monomoleculare Thioacetaldehyd, ein Trithioacetaldehyd, welcher als  $\gamma$ -Modification bezeichnet wurde, und eine stickstoffhaltige Substanz, welche



benannt wurde. Diese Substanzen werden in folgender Weise gewonnen: Das rhodanwasserstoffsäure Thialdin wird in wässriger Lösung am Rückflusskühler gekocht, aus der Lösung scheidet sich innerhalb einer halben Stunde in reichlicher Menge ein schwach gelblich gefärbtes Oel ab, während eine niedrigsiedende Flüssigkeit gelöst bleibt, welche durch gelindes Erwärmen ausgetrieben und in einer gut gekühlten Vorlage aufgesammelt wird. Die leicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1826 u. 2378.

flüssige Substanz ist der monomoleculare Thioaldehyd, welchen Marckwald zuerst dargestellt hat. Aus dem Oele erhält man durch Destillation mit Wasserdampf Marckwald's  $\gamma$ -Trithioaldehyd, während die Dithioaldehydisosulfocyanwasserstoffsäure im Rückstande bleibt.

Der  $\gamma$ -Trithioaldehyd wird bei dieser Reaction offenbar durch eine Polymerisation des monomolecularen Thioaldehyds gebildet. Von letzterem erhielt Marckwald wenige Tropfen in Form einer bei ca.  $40^\circ$  siedenden Flüssigkeit, von welcher eine Schwefel- und eine Dampfdichte-Bestimmung ausgeführt wurden. Der aus Alkohol umkrystallisirte  $\gamma$ -Trithioaldehyd Marckwald's bildet Nadeln, welche bei  $76^\circ$  schmelzen und bei  $242^\circ$  ohne Zersetzung sieden. Er besitzt einen heftigen Geruch, ist in Aether und Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in Wasser nicht löslich. Er unterscheidet sich von dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Trithioacetaldehyd dadurch, dass er beim Kochen mit Kalilauge langsam unter Bildung von Aldehydharz und Schwefelkalium zerlegt wird.

Vom  $\alpha$ -Trithioaldehyd ist Marckwald's  $\gamma$ -Trithioaldehyd dadurch verschieden, dass er in concentrirter Schwefelsäure sich klar auflöst und durch Wasser aus dieser Lösung unverändert gefällt wird, während der  $\alpha$ -Trithioaldehyd, wie Klinger gezeigt hat, durch concentrirte Schwefelsäure alsbald in die  $\beta$ -Modification verwandelt wird. Dagegen bewirkt Jodäthyl bei längerer Einwirkung in der Kälte die Umwandlung des  $\gamma$ -Trithioaldehydes in die  $\beta$ -Verbindung, ganz so wie dies beim  $\alpha$ -Trithioaldehyd der Fall ist<sup>1)</sup>.

Marckwald erwähnt noch zwei andere Bildungsweisen seines  $\gamma$ -Trithioaldehydes aus dem monomolecularen Thioaldehyd. Dieser soll bei Behandlung mit concentrirter Salzsäure den  $\gamma$ -Trithioaldehyd liefern, während durch concentrirte Schwefelsäure aus der monomolecularen Substanz der  $\beta$ -Trithioaldehyd entstehe.

Marckwald giebt ferner an, dass die wässrige Lösung des monomolecularen Thioaldehydes schon nach kurzer Zeit ein Oel abscheide, welches sich als ein polymerer Thioaldehyd charakterisire. Aus diesem werde durch concentrirte Salzsäure wieder der  $\gamma$ -Trithioaldehyd gebildet, während concentrirte Schwefelsäure das »polymere Oel« in die  $\beta$ -Verbindung verwandle.

Marckwald hat also den von ihm beschriebenen  $\gamma$ -Trithioaldehyd auf drei verschiedenen Wegen, welche von derselben Substanz ausgingen, gewonnen. Er hat diesen Körper analysirt, die Dampfdichte bestimmt, welche für die Formel  $C_6H_{12}S_3$  stimmt, und eine Verbindung desselben mit Silbernitrat dargestellt, aus deren Silbergehalt auf die Zusammensetzung  $C_6H_{12}S_3 + 3 AgNO_3$  geschlossen wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 12817.

Wir sind bei der Wiederholung der von Marckwald beschriebenen Versuche über den  $\gamma$ -Trithioaldehyd zu wesentlich anderen Ergebnissen gelangt, als dieser Autor, dessen Beobachtungen im Vorstehenden, soweit sie sich auf den  $\gamma$ -Trithioaldehyd beziehen, in der Hauptsache wiedergegeben worden sind.

Als Ausgangsmaterial diente das rhodanwasserstoffsäure Thialdin, welches man nach der Vorschrift Marckwald's in der Art bereitet, dass zu der warmen Lösung von Thialdin in der äquivalenten Menge ca. 3 procentiger Salzsäure ein Ueberschuss von concentrirter Rhodankaliumlösung hinzugesetzt wird. Alsbald scheiden sich reichlich Krystalle des rhodanwasserstoffsäuren Thialdins ab, welche beim Erkalten der Flüssigkeit sich noch vermehren.

Wir haben die abgesaugten Krystalle mit wenig kaltem Wasser gewaschen, und aus Wasser von ca. 60° umkrystallisirt, um völlig reines Ausgangsmaterial zu verwenden. Diese Reinigung bedingt indessen einen erheblichen Verlust an rhodanwasserstoffsäurem Thialdin; denn letzteres ist zwar in Rhodankaliumlösung fast unlöslich, keineswegs aber in Wasser, wie Marckwald angiebt. Setzt man zu der wässerigen Mutterlauge, aus welcher rhodanwasserstoffsäures Thialdin auskrystallisirt ist, Rhodankaliumlösung, so werden reichliche Mengen des in Lösung gebliebenen Salzes wieder gefällt. Marckwald scheint sein Präparat nicht aus Wasser umkrystallisirt zu haben, sonst würde er die Löslichkeit desselben in kaltem Wasser bemerkt haben. Auf die Art der Zersetzung und die dabei gebildeten Producte ist indessen, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, die erwähnte Reinigung des rhodanwasserstoffsäuren Thialdins ohne Einfluss.

Erhitzt man die wässerige Lösung des Salzes zum Sieden, so trübt sie sich, und bald scheidet sich ein dickes Oel ab, welches zu Boden sinkt, während in der Flüssigkeit der monomoleculare Thioaldehyd gelöst bleibt. Letzteren gewinnt man — nach Marckwald's Vorschrift — indem man das Erhitzen am kurzen Rückflusskühler vornimmt, und durch einen zweiten abwärts geneigten langen Kühler die leicht flüchtige Substanz verdichtet, welche in einer gut gekühlten Vorlage gesammelt wird. Wir haben den zweiten Kühler durch drei U-förmige Röhren ersetzt, welche mit einander verbunden in einer Kältemischung standen.

Bei dieser Versuchsanordnung gelangt von dem übelriechenden Thioaldehyd Nichts in die umgebende Luft. Die Lösung des rhodanwasserstoffsäuren Salzes trübt sich, wenn sie bis nahe zum Sieden erhitzt wird; sobald letzteres eingetreten ist, beginnt in der ersten U-Röhre eine farblose, anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit sich zu sammeln, deren Menge allmählich zunimmt, in der zweiten U-Röhre

verdichtet sich auch, nachdem das Kochen eine Stunde und länger gedauert hat, kaum noch ein Tropfen Flüssigkeit und die dritte Röhre bleibt ganz leer. Vom Beginne des Kochens an ist aber eine schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoff bemerkbar, welche während der ganzen Dauer des Versuches besteht. Diese Thatsache ist von Bedeutung für das Verständniss der hier in Betracht kommenden Reactionen. Marckwald erwähnt dieselbe nicht.

50 g rhodanwasserstoffsäures Thialdin lieferten ausser dem im Destillationsgefäss zurückbleibenden gelben Oele ca. 10 ccm einer farblosen Flüssigkeit, welche fast ganz in der ersten Vorlage sich angesammelt hatte. Dieselbe erstarrte in der Kältemischung zum grösseren Theile zu einer strahligen Krystallmasse, welche bei gewöhnlicher Temperatur in eine ölige Flüssigkeit sich verwandelte. Beim vorsichtigem Erhitzen im Wasserbade entweicht aus derselben eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, welche zwischen 20 und 40° siedete, während der grössere Theil der Substanz als ein dickflüssiges Oel zurückbleibt.

Nach den Angaben Marckwald's glaubten wir in dem leicht flüchtigen Producte den reinen Thioacetaldehyd gewonnen zu haben. Dieses lieferte in der That mit Ammoniak alsbald Thialdin; mit concentrirter Salzsäure wurde es unter Erwärmung in eine Masse farblosener Krystalle verwandelt. Mit Silbernitrat, Platinchlorid und Bleinitrat gab die leicht bewegliche Flüssigkeit oder ihre wässrige Lösung alsbald Niederschläge der Schwefelmetalle.

Folgende Beobachtung belehrte uns indessen, dass nicht reiner Thioacetaldehyd, sondern ein Gemenge dieser Körper mit gewöhnlichem Aldehyd vorlag. Setzt man zu dem Destillate wenige Tropfen Wasser, so wird es wieder dickflüssig. Diese Veränderung erfuhr es auch schon beim Stehen an der Luft. Dieses Oel zeigte ganz dieselben Eigenschaften wie das zuerst erhaltene Oel, bei erneutem Erhitzen auf 40° entwich wieder eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung condensirt wurde. Dieses zweite Destillat gab mit concentrirter Salzsäure dieses Mal unter Braunfärbung nur eine sehr geringe Menge von Krystallen des Trithioaldehydes; auch die Thialdinbildung mit Ammoniak blieb fast ganz aus. Wurde das zweite Destillat von Neuem mit einigen Tropfen Wasser geschüttelt und wieder destillirt, so erhielt man reinen Aldehyd, der zwischen 21 und 25° destillirte und eine nur geringe Menge des Oeles im Rückstande.

Dass in dem zuerst erhaltenen Destillate der monomoleculare Thioacetaldehyd in Wirklichkeit enthalten ist, daran ist nach Marckwald's und nach unseren Beobachtungen gar nicht zu zweifeln. Allein diesem Thioaldehyd sind nach der Art seiner Gewinnung und auf Grund seines Verhaltens zu Wasser stets gewisse Mengen von

gewöhnlichem Aldehyd beigemischt. Marckwald hat nicht nur die von uns beobachtete Bildung von Schwefelwasserstoff bei der Zersetzung des rhodanwasserstoffsäuren Thialdins übersehen, sondern das Verhalten des Thioacetaldehyds gegen Wasser ganz unrichtig beurtheilt. Marckwald spricht sich hierüber in folgender Weise aus: »Seine (des Thioaldehyds) wässrige Lösung scheidet schon nach kurzer Zeit ein Oel ab, das sich als ein polymerer Thioaldehyd characterisirte.«

Dieses Oel hat nun in Wirklichkeit mit einem polymeren Thioaldehyd ganz und gar nichts zu thun, es stellt vielmehr ein Oxymercaptan dar, wie schon vor einiger Zeit gezeigt wurde<sup>1)</sup>. Seine alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen rein gelben Niederschlag wie alle Mercaptane. Das in Wasser unlösliche Oel ist in Natronlauge leicht löslich, und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgeschieden. Wird es mit Wasserdampf destillirt, so geben Aldehyd und Schwefelwasserstoff neben dem monomolecularen Thioacetaldehyd über. Schwefelwasserstoff und Aldehyd vereinigen sich zum grössten Theile im Destillate wieder zu dem öligen Oxymercaptan, in welches der einfache Thioaldehyd beim Zusammenkommen mit Wasser auch verwandelt wird. Als Destillationsrückstand erhält man hierbei eine geringe Menge einer zähflüssigen Masse, welche beim Erhitzen mit Wasser nicht weiter verändert wird, aber noch in Alkalien löslich ist und wie ein Mercaptan sich verhält.

Lässt man das bei der Zersetzung des rhodanwasserstoffsäuren Thialdins erhaltene Destillat einige Zeit stehen, oder setzt man ihm von vornherein einige Tropfen Wasser hinzu, so liefert es beim Erhitzen auf 40° und etwas darüber keinen Thioaldehyd mehr. Dieses Verhalten hat auch Marckwald beobachtet, denn er giebt an, dass dasselbe zwischen 80 und 200°, zuletzt unter Zersetzung, siede.

Die Analysen des Oeles, welches mit geschmolzenem Chlorcalcium völlig getrocknet worden war, ergaben folgende Werthe:

- I. 0.1868 g Substanz gaben 0.2714 g Kohlensäure = 39.62 pCt. Kohlenstoff und 0.1239 g Wasser = 7.38 pCt. Wasserstoff.  
 II. 0.1913 g Substanz gaben 0.2823 g Kohlensäure = 40.29 pCt. Kohlenstoff und 0.1325 g Wasser = 7.69 pCt. Wasserstoff.  
 III. 0.1393 g Substanz gaben 0.435 g Baryumsulfat = 42.88 pCt. Schwefel.  
 IV. 0.0955 g Substanz gaben 0.297 g Baryumsulfat = 42.71 pCt. Schwefel.

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
C	39.62	40.29	—	—	39.95
H	7.38	7.69	—	—	7.53
S	—	—	42.88	42.71	42.79
O	—	—	—	—	9.73

<sup>1)</sup> E. Baumann, diese Berichte XXIII, 69.

Die Analysen zeigen, dass eine sauerstoffhaltige Substanz vorliegt. Die für Wasserstoff und Schwefel gefundenen Zahlen weichen sehr erheblich von den Werthen ab, welche einem polymeren Thioaldehyd zukommen, wie aus folgender Vergleichung ersichtlich ist:

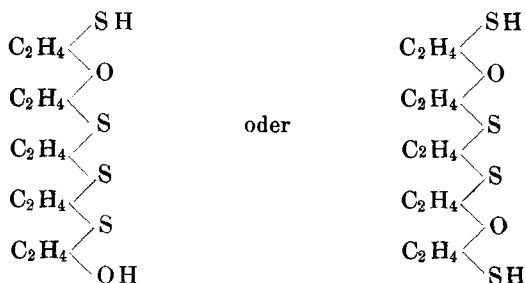
	Gefunden	Ber. für C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S
C	39.95	40.00 pCt.
H	7.53	6.66 »
S	42.79	53.33 »
		<hr/> 99.99 pCt.

Der grössere Wasserstoff- und der geringere Schwefelgehalt des Oeles ist nicht etwa dadurch zu erklären, dass das analysirte Oel wasserhaltig gewesen sei. Abgesehen davon, dass letzteres vor der Analyse auf das sorgfältigste getrocknet worden war, wird diese Annahme auch dadurch ausgeschlossen, dass der Kohlenstoffgehalt nicht niedriger, als dem Thioaldehyd entspricht, gefunden wurde.

Die analytischen Werthe stimmen dagegen ziemlich genau für einen Körper C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>S<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> S <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
C	39.95	39.73 pCt.
H	7.53	7.28 »
S	42.79	42.38 »
O	9.73	10.61 »
		<hr/> 100.00 pCt.

Ein solcher Körper, welcher ein ein- oder zweiwerthiges Mercaptan sein muss, kann nach dem, was früher über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Aldehyde gesagt wurde, eine der folgenden Formeln besitzen:



Dabei bleibt aber die Stellung der doppelt an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffatome ganz unentschieden. Versuche, die Constitution des Oeles weiter aufzuklären, schlugen fehl, weil es nicht gelingt, dieses Mercaptan in Aether oder Ester überzuführen, ohne dass Spaltungen oder Umwandlungen dabei zugleich eintreten. Da das Oel auch schon bei schwachem Erwärmen Veränderungen er-

leidet, ist es auch nicht möglich festzustellen, ob es eine Verbindung oder ein Gemenge sehr ähnlicher Substanzen ist. Wir möchten die letztere Annahme für die richtigere halten.

Allein, welches auch die Constitution des aus dem Thioaldehyd erhaltenen Oeles sein mag, es kann immer nur aus dem durch Vereinigung des Thioaldehydes mit Wasser zuerst gebildeten Oxyäthylidenmercaptan,  $C_2H_4 < \begin{matrix} OH \\ SH \end{matrix}$ , hervorgehen, welches in Wasser löslich ist und durch die bald eintretende Wasserabspaltung und Vereinigung mehrere Moleküle mit einander und mit Aldehyd in das in Wasser unlösliche Oel verwandelt wird.

Nach Marckwald soll nun dieses Oel in Berührung mit concentrirter Salzsäure in den  $\gamma$ -Trithioaldehyd übergehen, während es durch concentrirte Schwefelsäure in den  $\beta$ -Trithioaldehyd umgewandelt werde. Wir brachten etwa 8 ccm des Oeles mit 20 ccm concentrirter Salzsäure unter heftigem Schütteln zusammen. Dabei trat unter merklicher Erwärmung eine Reaction ein und in Kurzem erstarrte das Oel zu einer farblosen Krystallmasse, welche abgepresst und zweimal aus Aceton umkrystallisirt wurde. Die so gewonnenen Krystalle bestanden — in scharfem Gegensatze zu der Angabe von Marckwald — aus reinem  $\alpha$ -Trithioaldehyd. Löslichkeit und Krystallform und Schmelzpunkt ( $101-102^\circ$ ) stimmten völlig mit dem auf anderem Wege gewonnenen  $\alpha$ -Trithioaldehyd überein. In den Acetonmutterlaugen blieb nur wenig von einer niedriger schmelzenden Substanz zurück.

Die Bildung des  $\alpha$ -Trithioaldehydes erfolgt bei der eben geschilderten Reaction ganz genau unter denselben Bedingungen, wie bei seiner Darstellung aus dem Oele, welches man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung von Aldehyd erhält. Dieses Oel wird, so lange es noch sauerstoffhaltig ist, d. h. Oxymercaptane enthält, beim Schütteln mit concentrirter Salzsäure zum weitaus grössten Theile in den  $\alpha$ -Trithioaldehyd verwandelt<sup>1)</sup>. Ist es durch fortgesetzte Einwirkung des Schwefelwasserstoffs (und durch Erhitzen) sauerstofffrei geworden, d. h. mit anderen Worten, wenn es völlig in Mercaptane verwandelt ist, so widersteht es der Einwirkung von Condensationsmitteln, so dass, wie Klinger<sup>2)</sup> schon gezeigt hat, Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr einwirkt.

Wir haben bei weiterer Vergleichung des aus dem Thioaldehyd und Wasser gebildeten Oeles und des durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässrigen Aldehyd gebildeten ölförmigen Productes

<sup>1)</sup> Daneben entstehen wechselnde Mengen niedriger schmelzender Producte, wie beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung des Aldehydes. Vgl. Klinger, diese Berichte XI, 1024.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 1026.

eine völlige Uebereinstimmung in dem Verhalten beider Körper gefunden. Mit concentrirter Salzsäure entsteht in beiden Fällen der  $\alpha$ -Trithioaldehyd, mit concentrirter Schwefelsäure der  $\beta$ -Trithioaldehyd. Die letztere Umwandlung hat auch Marckwald bei dem aus dem Thioaldehyd gebildeten Oele beobachtet.

Bemerkenswerth ist das Verhalten dieser Oele bei der Destillation mit Wasserdampf. Dabei tritt eine Zersetzung ein, durch welche Aldehyd und Schwefelwasserstoff abgespalten werden, welche zum grössten Theile im Kühler oder in der Vorlage zu dem Oele sich wieder vereinigen. Geringe Mengen von Schwefelwasserstoff, welche entweichen, entziehen sich dieser Reaction. In der wässerigen Lösung des Destillates ist in Folge dessen immer Aldehyd enthalten, der schon durch seinen Geruch sich bemerkbar macht. Wahrscheinlich geht hierbei immer auch der monomoleculare Thioaldehyd in das Destillat über, welcher mit Wasser gleichfalls das Oel bildet.

Während die Reinigung des  $\beta$ -Trithioaldehydes durch Umkrystallisiren aus Weingeist immer ohne Schwierigkeit gelingt, erfordert dieser Punkt beim  $\alpha$ -Trithioaldehyd einer besonderen Aufmerksamkeit. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine starke saure Lösung (vergl. Klinger l. c.) ganz ebenso wie bei der Umwandlung der Oele durch concentrirte Salzsäure erhält man zunächst farblose Krystalle von starkem Geruch, welche nach einmaliger Krystallisation aus Weingeist meist zwischen 70 und 80° schmelzen. Erst durch wiederholte Krystallisation erhält man aus diesem Producte schliesslich den bei 101° schmelzenden  $\alpha$ -Trithioaldehyd. Wir haben für diese weitere Reimung das Aceton als ein besonders geeignetes Lösungsmittel gefunden. Schon die erste Krystallisation aus Aceton liefert meist ein nahezu reines Product. In den Mutterlaugen bleiben niedriger schmelzende Substanzen zurück, welche die Zusammensetzung des Thioaldehyds besitzen und von den Trithioaldehyden nur durch die Eigenschaft, beim Erhitzen mit Alkalien unter Bildung von Schwefelmetall sich zu zersetzen, verschieden sind. Dass in diesen niedriger schmelzenden Producten jedenfalls kein neuer Trithioaldehyd enthalten ist, geht daraus mit Sicherheit hervor, dass aus ihnen durch fortgesetztes Umkrystallisiren immer weitere Mengen von  $\alpha$ -Trithioaldehyd abgeschieden werden können, und dass die Schmelzpunkte der einzelnen Krystallisationen — je nach dem Grade der Reinheit — bei allen Temperaturen zwischen 60 und 100° liegen.

Der zweite Weg, auf welchem nach Marckwald die Bildung des  $\gamma$ -Trithioaldehydes erfolgen soll, ist die Umwandlung des monomolecularen Thioaldehyds durch concentrirte Salzsäure. Bei der Wiederholung dieses Versuches wurden 5 ccm des nach Marckwald's Vorschrift dargestellten Thioaldehyds, welchem wie früher gezeigt wurde, immer etwas Aldehyd beigemischt ist, stark abgekühlt und mit



dem doppelten Volumen concentrirter Salzsäure vermischt. Die Mischung erstarrte in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei, welcher abgesaugt und aus Aceton umkrystallisirt wurde. Hierbei lieferte schon die erste Krystallisation sehr gut ausgebildete Krystalle, welche bei 99—100° schmolzen und durch einmaliges Umkrystallisiren reinen  $\alpha$ -Trithioaldehyd ergaben. Die aus der Mutterlauge gewonnenen niedriger schmelzenden Krystalle verhielten sich genau so wie die früher beschriebenen, aus dem »Oele« erzielten Producte.

Es ist im Uebrigen einleuchtend, dass das aus dem Thioacetaldehyd und Wasser gebildete Oxyäthylidenmercaptan nicht verschieden sein kann von dem durch Addition von Schwefelwasserstoff zu Aldehyd zunächst gebildeten Producte, und weiter, dass die Producte (das »Oel«) welche aus dem Oxyäthylidenmercaptan — durch die bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Condensation — gebildet werden, nicht danach verschieden von einander sein können, ob das Oxymercaptan auf dem einen oder dem anderen Wege gewonnen worden ist. Wer die Richtigkeit dieses Schlusses anerkennt, wird aber auch zugeben, dass bei der weiteren Behandlung der ölförmigen Producte mit den gleichen Agentien und unter den gleichen Bedingungen nicht wohl ungleiche, auch nicht stereochemisch verschiedene, Körper entstehen können.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine stark salzsaure Lösung von Aldehyd, so wirkt die Salzsäure wasserentziehend, d. h. sie verhindert die Bildung eines Oxymercaptans, an dessen Stelle vorübergehend der monomoleculare Thioaldehyd entsteht, der alsbald in den Trithioaldehyd verwandelt wird. Es wäre nun nicht wohl zu verstehen, wenn durch die Einwirkung der concentrirten Salzsäure auf den fertigen Thioaldehyd ein anderer Trithioaldehyd gebildet würde als in dem ersten Falle, wo der Thioaldehyd bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure erst bereitet wird<sup>1)</sup>.

Wir haben endlich auch auf dem dritten Wege versucht, zu dem  $\gamma$ -Trithioaldehyd Marckwald's zu gelangen: durch Wasserdampf-Destillation des gelben, schweren Oeles, welches beim Erhitzen der Lösung von rhodanwasserstoffsäurem Thialdin abgeschieden wird. Hierbei erhält man farblose Krystalle, welche leicht den Kühler verstopfen.

Dieselben werden zwischen Papier abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so lange Nadeln, welche nach Marckwald bei 76° schmelzen und den  $\gamma$ -Trithioaldehyd bilden. Wir

---

<sup>1)</sup> Als Zwischenproduct könnte in beiden Fällen auch das Chlorhydrin des Oxyäthylidenmercaptans,  $C_2H_4 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{SH} \end{matrix}$ , vorübergehend auftreten, dessen Umwandlung in den Trithioaldehyd aber auch wieder unter denselben Bedingungen in beiden Fällen denselben Körper liefern muss.

fanden bei verschiedenen Darstellungen, dass die so gewonnenen Krystalle bei  $71-72^{\circ}$ , bei  $73-74^{\circ}$  und bei  $76-77^{\circ}$  schmolzen. Durch Umkrystallistren aus Aceton wurde bei jeder der drei Darstellungen reiner  $\alpha$ -Trithioaldehyd vom Schmelzpunkt  $101^{\circ}$  erhalten, der, was Löslichkeit, Krystallform, Verhalten gegen Alkalien anlangt, mit dem auf gewöhnlichem Wege dargestellten  $\alpha$ -Trithioaldehyd Klinger's völlig übereinstimmte.

Die niedriger schmelzenden Producte, welche in den Mutterlaugen blieben, besaßen den von Marckwald dem  $\gamma$ -Trithioaldehyd zugeschriebenen heftigen Geruch, und wurden durch Erhitzen mit Alkali unter Bildung von Schwefelmetall zersetzt.

Marckwald hat auf dem zuletzt genannten Wege, wie es scheint, die Hauptmenge seines  $\gamma$ -Trithioaldehydes gewonnen, und hat ein bei  $76^{\circ}$  schmelzendes Präparat analysirt. In dem Berichte über diese Analyse findet sich eine Reihe von Irrthümern oder Druckfehlern, welche wir nicht mit Stillschweigen übergelien dürfen. Der betreffende Passus in Marckwald's Arbeit hat folgenden Wortlaut:

»Von dem erwähnten Oele ist der grössere Theil, etwa zwei Drittel, mit Wasserdämpfen flüchtig und erstarrt beim Uebertreiben schon im Kühler zu einer weissen Masse, die aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln krystallisirt und bei der Analyse die Zusammensetzung  $C_2H_4S$  ergab:«

	Gefunden	Berechnet
C	41.41	41.38 pCt.
H	6.86	6.89 »
S	55.65	55.19 »

Addirt man die Procentwerthe, so ergeben die gefundenen Zahlen 103.92 und die »berechneten« die Summe von 103.46. Dabei ist es höchst merkwürdig und unverständlich, dass die »gefundenen« und die »berechneten« Werthe ausgezeichnet unter einander übereinstimmen.

Die wirklich berechneten Werthe für die Formel des Thiacetaldehyds,  $C_2H_4S$ , sind folgende:

$C_2$	24	40.00 pCt.
$H_4$	4	6.66 »
S	<u>32</u>	53.33 »
	60	

Es sind also sämmtliche von Marckwald »berechnete« Procentzahlen unrichtig und damit natürlich auch die »gefundenen«. Indessen welches Missgeschick auch die Verwirrung in jenen Zahlenreihen herbeigeführt haben mag, an der Thatsache, dass Marckwald wirklich einen Trithioaldehyd in Händen gehabt hat, wird dadurch nichts geändert.

Um den noch fehlenden Beleg über die Zusammensetzung der von Marckwald erhaltenen Substanz zu gewinnen, haben wir ein bei 74—76° schmelzendes Product sowohl als den durch Umkrystallisiren daraus dargestellten  $\alpha$ -Trithioaldehyd analysirt. Die Analysen zeigen, dass die Verunreinigung, welche den Schmelzpunkt des  $\alpha$ -Trithioaldehyds von 101° auf 76° erniedrigte, in der Zusammensetzung gar nicht zum Ausdrucke gelangt.

Analysen: I. Präparat vom Schmelzpunkt 74—76°.

0.2113 g Substanz gaben 0.3147 g Kohlensäure = 40.61 pCt. Kohlenstoff und 0.1288 g Wasser = 6.77 pCt. Wasserstoff.

0.1152 g Substanz gaben 0.4445 g Baryumsulfat = 52.99 pCt. Schwefel.

0.120 g Substanz gaben 0.4645 g Baryumsulfat = 53.16 pCt. Schwefel.

II. Präparat vom Schmelzpunkt 101—102°.

0.2066 g Substanz gaben 0.3048 g Kohlensäure = 40.23 pCt. Kohlenstoff und 0.1258 g Wasser = 6.76 pCt. Wasserstoff.

0.134 g Substanz gaben 0.523 g Baryumsulfat = 53.60 pCt. Schwefel.

	Gefunden			Ber. für $(C_2H_4S)_3$
	I.		II.	
C	40.61	—	40.23	40.00 pCt.
H	6.77	-	6.76	6.66 »
S	52.99	53.16	53.60	53.33 »
				<hr/> 99.99 pCt.

Unter diesen Umständen ist es nicht zu verwundern, dass auch die Dampfdichtebestimmung der bei 76° schmelzenden Substanz Marckwald einen für den Trithioaldehyd stimmenden Werth ergeben hat. Es ist bei dieser Gelegenheit daran zu erinnern, dass die schon vor langer Zeit ausgeführten Analysen des »festen Sulfaldehyds« von Weidenbusch ebenso richtige Werthe geliefert haben, als die von A. W. von Hofmann <sup>1)</sup> mit derselben Substanz ausgeführten Dampfdichtebestimmungen. Der Schmelzpunkt dieses Productes, von welchem Klinger gezeigt hat, dass es ein Gemenge ist, ist aber von dem einen Beobachter bei 91° <sup>2)</sup>, von dem andern bei 45° <sup>3)</sup> in wieder anderen Fällen zwischen 30 und 80° <sup>4)</sup> liegend gefunden worden.

Aus dem Vorstehenden erhellt, dass der Marckwald'sche  $\gamma$ -Trithioaldehyd nichts anderes als ein unreiner  $\alpha$ -Trithioaldehyd ist. Poleck und Thümmel <sup>5)</sup> haben vor nicht langer Zeit bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Vinylquecksilberoxychlorid einen bei 75—76° schmelzenden Körper dargestellt, welcher in allen seinen Eigenschaften mit dem  $\gamma$ -Trithioaldehyd Marckwald's übereinstimmte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 589.

<sup>2)</sup> Crafts, Jahresber. Chem., 1862, 431.

<sup>3)</sup> Guareschi, Ann. Chem. Pharm. 222, 301.

<sup>4)</sup> Klinger, diese Berichte XI, 1024.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XXII, 2872.

Da der Vinylalkohol leicht in Aldehyd übergeht, und die Bildung des geschwefelten Aldehyds bei den Versuchen von Poleck und Thümmel in stark salzsaurem Lösung erfolgte, unterliegt es keinem Zweifel, dass auch der von diesen Autoren beschriebene Körper unreiner  $\alpha$ -Trithioaldehyd gewesen ist.

Mit dem Nachweis, dass nur 2 Trithioacetaldehyde existieren, wird die Analogie dieser Körper und der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Trithioaldehyde der aromatischen Reihe eine vollständige. Nach den bis jetzt vorhandenen Beobachtungen ist nicht zu verkennen, dass hier ein gesetzmässiges Verhalten der Aldehyde vorliegt, dessen Bedeutung dadurch verständlich wird, dass der Trithioformaldehyd und das Trithioaceton immer nur in einer Modification existieren.

Der Nachweis, dass aus dem Formaldehyd unter den Bedingungen, bei welchen aus den übrigen Aldehyden immer 2 stereoisomere Trithioderivate gebildet werden, immer nur der einzige von A. W. von Hofmann entdeckte Trithioformaldehyd entsteht, und dass das Aceton sich wie der Formaldehyd hierbei verhält, ist früher von uns geführt worden.

Seit längerer Zeit ist aber ein polymerer Thioformaldehyd bekannt, welchen Wohl aus dem Formaldehyd auf dem gleichen Wege erhalten hat, der bei den aromatischen Aldehyden zu den hochpolymerisirten Thioverbindungen führt. Dieser Körper stellt ein weisses amorphes Pulver dar, welches nach Wohl bei 175—176° schmilzt und wenig oberhalb des Schmelzpunktes zersetzt wird. Er ist in allen Lösungsmitteln, auch in geschmolzenem Naphtalin unlöslich, und nicht unzersetzt flüchtig, weshalb sich die Moleculargrösse desselben nicht feststellen lässt.

Dass dieser polymere Thioformaldehyd nicht stereo isomer ist mit dem Trithioformaldehyd, geht indessen aus seiner Vergleichung mit dem letzteren und mit den beiden Trithioacetaldehyden unzweifelhaft hervor.

Trithioformaldehyd und die beiden Trithioacetaldehyde sind ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie aus den Lösungen in Benzol, Alkohol bzw. Aceton krystallisieren. Der polymere Thioformaldehyd ist amorph und völlig unlöslich. Die Trithioverbindungen sind sowohl mit Wasserdampf als auch beim Erhitzen für sich flüchtig; beide Eigenschaften besitzt der polymere Thioformaldehyd nicht. Eine sehr charakteristische Eigenschaft der Trithioaldehyde der Fettreihe ist ihre Oxydation durch Permanganat zu Disulfonsulfiden und Trisulfonen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur ganz glatt erfolgt. Der polymere Thioformaldehyd wird bei gewöhnlicher Temperatur von angesäuerter Kaliumpermanganatlösung überhaupt nicht

angegriffen; in der Wärme wird er oxydirt: dabei entsteht aber kein Trisulfon und kein Disulfonsulfid, sondern viel Schwefelsäure und Methylendisulfonsäure. Die zuletzt genannte Säure erhält man auch bei der Einwirkung starker Salpetersäure auf den polymeren Thioformaldehyd.

Dazu kommt ferner, dass der Schmelzpunkt des polymeren Thioformaldehyds nicht constant ist, wie wir gefunden haben. Bei verschiedenen Darstellungen erhält man Substanzen, welche bei 175 bis 180° und bei 180—186° schmelzen.

Die Schmelzung tritt dabei in der Art ein, dass zuerst eine milchweisse Flüssigkeit entsteht, welche erst bei höherer Temperatur durchsichtig wird. Alle diese Umstände sprechen dafür, dass Wohl's polymerer Thioformaldehyd zu dem Trithioformaldehyd nicht in der Beziehung steht, welche zwischen dem  $\alpha$ - und dem  $\beta$ -Trithioacetaldehyd existirt. Er wird vielmehr durch alle Eigenschaften als das völlige Analogon des hochpolymerisirten Thiobenzaldehydes gekennzeichnet.

Universitätslaboratorium Freiburg i. B. (Prof. Baumann).

### 239. Spencer U. Pickering: Ueber das kryoskopische Verhalten verdünnter Lösungen.

(Eingegangen am 6. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In einer soeben erschienenen Mittheilung<sup>1)</sup> hat Hr. J. Traube festgestellt, dass die Gefrierpunkte sehr verdünnter Lösungen von Nichtelektrolyten gleich denen der Elektrolyten abnorm niedrige Werthe haben, wenn auch die Erniedrigung bei den Nichtelektrolyten im Allgemeinen geringer ist, als bei den eigentlichen Elektrolyten.

Die Feststellung einer solchen Thatsache würde beweisen, dass die Zunahme der Moleculardepression bei den Elektrolyten nicht von einer Dissociation herrühren kann.

Vor Kurzem führte ich einige ähnliche Bestimmungen aus, und zwar in Wasser und Benzol, und da die erlangten Resultate Hrn. Traube's Schlüsse bestätigen und erweitern, so dürfte eine kurze Mittheilung aus einer längeren Abhandlung interessiren, deren vollständige Veröffentlichung erst später an anderen Orten erfolgen kann.

Die Bestimmungen geschahen in derselben Weise, wie ich dies

<sup>1)</sup> Vgl. letztes Heft dieser Berichte.