

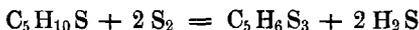
306. G. A. Barbaglia und A. Marquardt: Ueber die Einwirkung des Schwefels auf Benzaldehyd.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Wie der Eine von uns gezeigt hat¹⁾, reagirt der Schwefel auf die Aldehyde der Fettreihe in der Weise, dass ein Theil des Aldehyds in Sulfaldehyd verwandelt wird, während der andere in die entsprechende Säure übergeht; z. B. beim Valeraldehyd:



Bei fortgesetzter Einwirkung werden dann noch 2 resp. 4 Atome Wasserstoff unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff durch Schwefel ersetzt und Di- resp. Trisulfaldehyd gebildet: z. B.



Die erste Phase der Reaction gilt ganz allgemein für alle einfachen oder monomolecularen Aldehyde der Fettreihe und unterscheiden sich dieselben dadurch von den Acetonen, welche, auf dieselbe Weise mit Schwefel behandelt, sich ganz indifferent gegen denselben verhalten.

Es schien uns von Interesse, auch die Einwirkung des Schwefels auf einige andere Aldehyde, z. B. Acrylaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd u. a. zu studiren.

Beim Acrolein ist der Verlauf der Reaction nur schwierig zu verfolgen, da sich dasselbe äusserst leicht polymerisirt und alsdann gegen Schwefel sich indifferent zeigt. Lässt man Acrolein mit Schwefel im zugeschmolzenen Rohre bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so polymerisirt sich dasselbe in ganz kurzer Zeit, ohne weitere Einwirkung zu erleiden; erhitzt man es dagegen mit Schwefel im Wasserbade, so erhält man nur harzartige Producte, aus denen sich nichts isoliren lässt.

Ganz andere unerwartete Resultate erhielten wir beim Benzaldehyd. Die Reaction ist auf Veranlassung des einen von uns schon von Gazzarrini studirt worden²⁾; derselbe erhielt indessen nur unbestimmte und zum Theil unrichtige Resultate. Wir setzten deshalb seine Versuche fort.

Erhitzt man, wie Gazzarrini angegeben, 30 g Benzaldehyd mit 10 g Schwefel 36 Stunden lang auf 180°, so erhält man nach dem Erkalten eine feste, röthlich gefärbte Krystallmasse, in der sich deutlich 2 Krystallformen unterscheiden lassen: kleine, glänzende Blättchen und lange, rechteckige Prismen; beim Oeffnen des Rohres entweicht wenig oder gar kein Schwefelwasserstoff, es kann also keine Sub-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2574; Gazz. chim. ital. XI, 95 und diese Berichte XVII, 2564; Gazz. chim. ital. XVI, 426.

²⁾ Gazz. chim. ital. XVIII, 90—185 (1888).

stitution von Wasserstoff durch Schwefel stattgefunden haben. Behandelt man jetzt den Rohrinhalt mit Aether, so lösen sich die Krystalle und es hinterbleibt fast die gesammte Menge des angewandten Schwefels, von 10 g über 9 g, dem indessen, wie weiter unten gezeigt wird, ein anderer schwefelhaltiger Körper beigemischt ist. Die Aetherlösung wird nun mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt und mittelst Scheidetrichter abgetrennt. Der wässrige Theil giebt beim Ansäuern mit Salzsäure einen reichlichen Niederschlag von Benzoësäure; aus der ätherischen Lösung scheiden sich beim Verdunsten in grossen Mengen lange, prismenförmige Krystalle ab. Man filtrirt, destillirt den Aether vollständig ab und krystallisirt den Rückstand aus heissem Alkohol um und erhält dann beim Erkalten abermals Krystalle, welche mit den vorigen identisch sind.

Mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bilden dieselben prächtige, weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 121—122°.

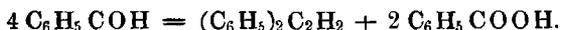
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2193 g Substanz lieferten 0.1306 g Wasser und 0.7501 g Kohlensäure.
0.2021 g Substanz lieferten 0.1185 g Wasser und 0.6923 g Kohlensäure.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₂		Gefunden	
C ₁₄	93.33	93.39	93.42 pCt.
H ₁₂	6.67	6.61	6.51 »

Analyse und Schmelzpunkt lassen den Kohlenwasserstoff als Stilben, Diphenyläthylen erkennen. Zur weiteren Identificirung wurde dasselbe noch durch Behandeln mit Brom in ätherischer Lösung in Stilbendibromid übergeführt. Wir erhielten so weisse, glänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 230° (uncorr.). Eine Brombestimmung ergab 47.00 pCt., während sich 47.06 pCt. berechnen.

Die Reaction verläuft also anscheinend nach der Gleichung:



Der Schwefel würde demnach nur durch seine Gegenwart wirken, so dass man eine Contactwirkung annehmen könnte. Seine Gegenwart ist indessen zum Zustandekommen der Reaction nothwendig, denn reiner Benzaldehyd, auf 180° im zugeschmolzenen Rohr beliebig lange erhitzt, zeigt, wie vorauszusehen war, keinerlei Aenderung.

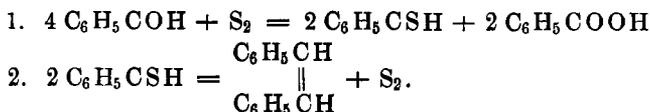
Einfacher ist es, anzunehmen, dass sich beim Erhitzen des Schwefels mit dem Benzaldehyd zunächst wirklich der Thiobenzaldehyd bildet, der jedoch beim weiteren Erhitzen sogleich unter Rückbildung des Schwefels zersetzt wird und Stilben liefert. In der That gelang es uns, aus dem zurückbleibenden Schwefel geringe Mengen eines Körpers zu isoliren, der alle Eigenschaften des von Baumann und Fromm¹⁾ entdeckten γ -Thiobenzaldehydes zeigt. Extrahirt man

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2600.

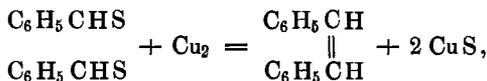
nämlich den Schwefel mit Benzol oder Chloroform, so bekommt man auf Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol zu der Lösung einen in glänzenden, weissen Nadelchen krystallisirenden Körper, der in Aether und kaltem Alkohol fast unlöslich, mehr löslich in heissem Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform ist. Der Körper schmolz unter Zersetzung bei 164—167°, während Baumann und Fromm angeben, dass der γ -Thiobenzaldehyd unter Zersetzung bei 166—167° schmilzt. Doch gelang es uns nicht, bei der Analyse genaue Zahlen zu erhalten; wir müssen daher annehmen, dass das analysirte Product noch nicht hinreichend rein war.

Ist die ausgesprochene Ansicht richtig, so werden sehr kleine Mengen von Schwefel hinreichen, um unbegrenzte Mengen von Benzaldehyd in Stilben und Benzoëssäure überzuführen. Der Versuch zeigte auch, dass 1 g, ja selbst 0.25 g genügten, um bei 25 g Benzaldehyd diese Transformation zu bewirken, wenn man nur lange genug erhitzt.

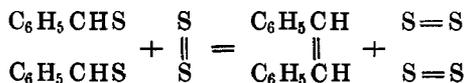
Die Reaction verläuft demnach in 2 Phasen:



Beachtet man ferner, dass Klinger¹⁾ gleichfalls Stilben erhielt, als er den amorphen Thiobenzaldehyd mit Kupferpulver gemischt erhitzte, nach der Gleichung:



so kann man die zweite Phase der Reaction auch so formuliren:



Die Ausdehnung dieser Reaction auf andere Aldehyde der aromatischen Reihe möchten wir uns eine Zeit lang vorbehalten.

Pisa. Istituto di Chimica medica, farmaceutica e tassicologica della R. Università.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1895; X, 1878.