

enthalten, an Scharfsinn, Geschicklichkeit und Geduld des Analytikers die grössten Anforderungen stellt: die oben mitgetheilten Ergebnisse sind in zweijähriger Arbeit erhalten worden, und kann daher erst nach längerer Zeit über die Fortsetzung dieser Arbeit berichtet werden.

Bern. Anorganisches Laborat. der Universität, 12. August 1902.

544. L. Vanino: Ueber eine neue Bildungsweise von Trithioformaldehyd.

[Mittheilg. a. d. chem. Laboratorium der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 2. August 1902.)

Bei der Darstellung von Trithioformaldehyd geht man bekanntlich von einem Gemisch, bestehend aus 1 Vol. Formaldehydlösung und 2–3 Vol. concentrirter Salzsäure, aus und sättigt dasselbe mit Schwefelwasserstoff. Wie ich nun gefunden habe, entsteht der Körper auch aus einer angesäuerten Thiosulfatlösung mittels Formaldehyd. Wenn man nämlich eine Natriumthiosulfatlösung mit Formaldehyd versetzt, so wird die Ausscheidung von Schwefel durch Säuren in auffallender Weise verhindert. Erhitzt man eine derartige Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so lässt sich eine Schwefelabscheidung beobachten, und nach längerem Erwärmen erfolgt reichliche Bildung einer weissen, flockigen Substanz, unter gleichzeitigem Auftreten eines lauchartig riechenden Körpers. Diese Beobachtung veranlasste mich zu einer eingehenderen Untersuchung. Für den speciellen Versuch benutzte ich das als chemisch rein bezeichnete Natriumthiosulfat und mehrfach destillirtes Wasser. Zur Darstellung wurden 200 g Thiosulfat in 1 L Wasser gelöst, 200 g käufliche Formaldehydlösung zu etwa 40 pCt. hinzugefügt und allmählich 2 L 3.5-procentige Salzsäure zugegeben. Die Lösung blieb klar, eine manchmal auftretende, schwache Trübung wurde durch Schütteln mit viel Filtrirpapier entfernt. Nach ungefähr 1½ Stunden langem Erhitzen trat die Abscheidung eines weissen Körpers ein. Die nähere Untersuchung dieses Körpers ergab, dass ein Gemisch von Schwefel und einer Substanz vorlag, die in Alkohol sehr schwer, in Benzol leichter, in Aceton am leichtesten löslich war. Aus der Benzollösung schied sich nach mehrtägigem Stehen ein in verfilzten Nadeln prächtig krystallisirter Körper ab, welcher nach mehrfachem Umkrystallisiren nahezu geruchlos war. Eigenschaften und Analyse dieser Verbindung ergaben die Identität mit dem s. Z. von A. W. Hofmann entdeckten Trithioformaldehyd.

Ber. C 26.09, H 4.35.

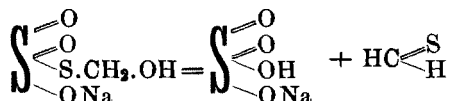
Gef. » 26.34, » 4.43.

Schmp. 216°. Zur weiteren Identificirung des Körpers versuchte ich die Darstellung von Trimethylentrisulfon, die sich glatt vollzog.

Von Interesse ist die Frage, wie sich im vorliegenden Falle die Bildung des Trithioformaldehyds vollzieht. Naheliegend ist der Gedanke, dass sich bei dieser Reaction, analog dem Bunte'schen Salz, ein Natriumoxymethylenthiosulfat von der Zusammensetzung

$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \diagup \text{O} \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \diagdown \text{ONa} \end{array}$ bildet, aus welchem durch Spaltung Trithioformaldehyd

nach folgendem Formelbild:



entsteht. Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, das Zwischenproduct zu fassen, doch werden die Untersuchungen nach dieser Richtung hin fortgesetzt und auch auf andere Aldehyde ausgedehnt.

545. W. Feuerstein¹⁾ und A. Lipp: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Anisol.

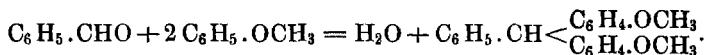
[Vorgetragen von Hrn. W. Feuerstein am 19. Februar 1902 i. d. Sitzung der chem. Gesellsch. Basel-Freiburg-Mülhausen; eingesandt von Hrn. E. Noelting.]

(Eingegangen am 1. August 1902.)

Aus Arbeiten von Baeyer und seinen Schülern ist bekannt, dass Aldehyde der aliphatischen Reihe mit Phenoläthern unter Bildung von Diphenylmethanderivaten reagiren.

Versuche, die aromatischen Aldehyde — speciell den Benzaldehyd — für diese Synthesen heranzuziehen, um zu Aethern der Hydroaurine zu gelangen, liegen bis jetzt nicht vor.

Wie wir uns überzeugten, lässt sich Benzaldehyd thatsächlich leicht mit Anisol und Kresolmethyläthern paaren. Die Reaction vollzieht sich im Falle des Anisols nach der Gleichung:



Die Ausbeuten an den neuen Substanzen sind vorzüglich.

¹⁾ Hr. W. Feuerstein, ein ausserordentlich talentvoller und tüchtiger Chemiker, ist leider Anfang April ds. Js. im Alter von noch nicht 29 Jahren plötzlich verstorben.