

deutlichen mikroskopischen Knollen erhalten, welches sich bei der Schmelzprobe fast ganz wie die mechanisch hergestellte Mischung verhielt. Bei wiederholtem Umlösen mit oder ohne Zusatz von Schwefelchlorid fand ein langsames Ansteigen des Schmelzintervalls und gleichzeitig ein Rückgang des Schwefelgehalts statt, was auf eine Anreicherung an Disulfid hindeutet.

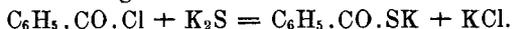
Ebenso wie die Bestimmungen des Molekulargewichtes durch Beckmann¹⁾ spricht also auch das Verhalten bei den von uns untersuchten chemischen Umsetzungen für die Auffassung des Schwefeldichlorids als eines chemischen Individuums und für die Berechtigung der Formel SCl_2 .

114. Max Bergmann: Notiz über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Schwefelkalium.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. April 1920.)

Die Umsetzung gleicher Moleküle Benzoylchlorid und Schwefelkalium führt nach Engelhardt, Latschinoff und Malyscheff²⁾ in alkoholischer Lösung zum Kaliumsalz der Thio-benzoessäure:



Bei der Behandlung dieses Salzes mit einem zweiten Molekül Benzoylchlorid soll dann Benzoylsulfid entstehen:



Viel verwickelter ist aber der Vorgang, wenn man Schwefelkalium in alkoholischer Lösung von vornherein mit 2 Mol. Benzoylchlorid zusammenbringt. Benzoylsulfid bildet sich nur in recht bescheidenem Umfang. Dagegen entstehen beträchtliche Mengen von Benzoyldisulfid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{S}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, sowie einer Verbindung von der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$. Sie schmilzt bei 141° , ist in Wasser kaum löslich und läßt sich vom Benzoyldisulfid recht bequem trennen auf Grund ihrer größeren Beständigkeit gegen alkoholisches Ammoniak.

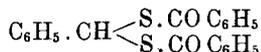
Einen Anhalt für die Beurteilung ihrer Struktur lieferte die Einwirkung von Hydrazin. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff entstand dabei neben anderen Stoffen das Benzal-benzoylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ³⁾, also eine Substanz, die

¹⁾ Beckmann, Z. a. Ch. **51**, 96 [1906]; Beckmann und Junker, Z. a. Ch. **55**, 371 [1907]; Beckmann, Ph. Ch. **65**, 289 [1909]; vergl. auch Costa, G. **20**, II 367 [1890]; Oddo, G. **31**, II 222 [1901].

²⁾ Z. **1868**, 353; vergl. auch Cloez, A. **115**, 27 [1860] und Weddige, J. pr. [2] **4**, 59 [1871].

³⁾ Struve, J. pr. [2] **50**, 301 [1894].

neben dem Rest der Benzoesäure auch den des Benzaldehyds enthält. Es lag deshalb nahe, die Verbindung $C_{21}H_{16}O_2S_2$ ebenfalls als einen Abkömmling des Bittermandelöles zu betrachten und ihr die Struktur



zuzuschreiben. Das wäre ein Benzaldehyd, der zweimal den Rest der Thio-benzoesäure acetalartig gebunden enthält.

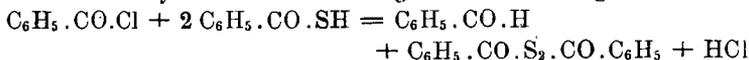
Eine Verbindung dieser Struktur ließ sich unschwer synthetisch bereiten. Benzaldehyd vereinigt sich nämlich unter dem Einfluß von gasförmiger Salzsäure unter Wasseraustritt mit 2 Mol. Thio-benzoesäure,

$$C_6H_5 \cdot CHO + 2 C_6H_5 \cdot CO \cdot SH = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot CO \cdot C_6H_5)_2 + H_2O,$$

und das entstehende Benzaldehyd-bis-thiobenzoat erwies sich tatsächlich als identisch mit der Verbindung $C_{21}H_{16}O_2S_2$.

Auf ähnliche Weise hat Bongartz¹⁾, ein Schüler E. Baumanns, schon im Jahre 1886 aus Thio-essigsäure und Benzaldehyd den Dithio-acetyl-benzaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH(S \cdot COCH_3)_2$, bereitet. Während er bestenfalls 10% Ausbeute erhält, entsteht das Derivat der Thio-benzoesäure aus dem Aldehyd mit fast quantitativem Ergebnis.

Die Bildung der Benzaldehyd-Verbindung aus Benzoylchlorid und Schwefelkalium in alkoholischer Lösung ist ein recht verwickelter Vorgang, für dessen Aufklärung erst noch weitere Versuche angestellt werden müssen. Vermutlich wird die gleichzeitige Entstehung von Benzoyldisulfid den Schlüssel für das Verständnis der Reaktion liefern. Man wird sie sich im wesentlichen so vorzustellen haben, daß das zuerst aus Benzoylchlorid und Schwefelkalium entstehende thiobenzoesaure Kalium bezw. daraus in Freiheit gesetzte Thio-benzoesäure mit weiterem Benzoylchlorid etwa in folgender Weise reagiert:



und der gebildete Benzaldehyd verbindet sich dann mit zwei anderen Molekülen Thiosäure unter Wasseraustritt auf die zuvor angegebene Weise.

Von den Reaktionen des Benzaldehyd-bis-thiobenzoats sei die Umsetzung mit Piperidin erwähnt. Dabei bildet sich ein schön kristallisierender gelber Stoff der Zusammensetzung $C_{12}H_{15}NS$, den ich für das *N*-Thiobenzoyl-piperidin, $C_6H_5 \cdot CS \cdot NC_5H_{10}$, halte. Über den eigentümlichen Vorgang, welcher zur Bildung dieses Stoffes führt, kann ich vorerst nur soviel sagen, daß der geschwefelte Benzoylrest

¹⁾ Vergl. E. Baumann, B. 18, 389 [1885]; J. Bongartz, B. 19, 1931 [1886].

des Thiobenzoyl-piperidins sich vermutlich aus der Benzylidengruppe des Benzaldehyd-bis-thiobenzoats bilden dürfte.

Bildung von Benzaldehyd-bis-thiobenzoat aus Benzoylchlorid und Schwefelkalium in alkoholischer Lösung.

Zu einer Lösung von 35 g Schwefelkalium in 300 ccm absolutem Alkohol werden 70 g Benzoylchlorid unter Rühren mit der Turbine bei Zimmertemperatur im Laufe von $\frac{1}{2}$ Stde. eingetropt. Dabei fällt sofort Chlorkalium aus, und beim Stehen über Nacht scheiden sich noch große Mengen blumenkohl-ähnlicher Aggregate und spießiger Krystalle ab. Nach 24 Stdn. wird abgesaugt, mit etwas Alkohol und dann gründlich mit Wasser gewaschen. Man erhält so 42 g eines Gemisches von Benzaldehyd-bis-thiobenzoat mit Benzoyldisulfid. Eine weitere geringere Menge (6–7 g) kann aus der alkoholischen Mutterlauge isoliert werden, die außerdem noch Benzoylsulfid, Benzoesäureester, Kaliumbenzoat und etwas thiobenzoësaures Salz enthält.

Beide vereinigte Portionen werden zur Zerstörung des Benzoyldisulfids mit einer Mischung von 250 ccm Alkohol und 50 ccm bei 0° gesättigtem alkoholischen Ammoniak 10–15 Min. geschüttelt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol erhält man etwa 25 g Benzyliden-bis-thiobenzoat, das aber noch schwach gefärbt ist und noch etwas freien Schwefel enthält. Zur Reinigung wird in der 10-fachen Menge warmem Eisessig gelöst und von ungelöstem Schwefel abgossen. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in fächerförmig oder auch moosartig verzweigten Nadeln und Prismen ab, die bei Wiederholung der Krystallisation unter Verwendung von Tierkohle leicht ganz farblos erhalten werden.

0.1674 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.4230 g CO₂, 0.0678 g H₂O. — 0.2220 g Sbst.: 0.2855 g BaSO₄. — 0.2582 g Sbst. (anderes Präparat): 0.3288 g BaSO₄.

C₂₁H₁₆O₂S₂ (364.37). Ber. C 69.18, H 4.43, S 17.60.

Gef. » 68.93, » 4.53, » 17.66, 17.48.

Das Benzaldehyd-bis-thiobenzoat, schmilzt bei 141° (korr.); es bildet farblose, mikroskopische, charakteristisch verzweigte Nadeln oder auch Prismen. Es löst sich ziemlich leicht in Chloroform, Benzol, heißem Eisessig, schwerer in Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Wasser und Petroläther. Durch alkoholische Kalilauge erfolgt rasche Zersetzung, während Ammoniak in der Kälte erheblich langsamer einwirkt. Bei mehrstündigem Kochen mit 1-proz. alkoholischer Salzsäure bleibt die Verbindung in der Hauptsache unverändert. Konz. Salpetersäure oxydiert beim Erwär-

men rasch, und beim Verdünnen mit Wasser tritt dann Geruch nach Bittermandelöl auf.

Besser läßt sich der Benzaldehyd-Rest durch die Umsetzung mit Hydrazin nachweisen. Dabei entsteht das Benzal-benzoylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH : N.NH.CO.C_6H_5$.

2.5 g der Verbindung $C_{21}H_{16}O_2S_2$ wurden mit 4 g Hydrazin-Hydrat und 10 ccm Alkohol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, so lange starke Schwefelwasserstoff-Entwicklung erfolgte, dann der Alkohol verjagt und der sirupöse Rückstand in der Kälte mit etwas verd. Salzsäure verrieben. Unter Entfärbung erfolgte rasch Krystallisation. Aus Xylol wurden lange, farblose Nadeln erhalten.

0.1368 g Sbst.: 0.3754 g CO_2 , 0.0670 g H_2O . — 0.1529 g Sbst.: 16 ccm N (15°, 770 ccm).

$C_{14}H_{12}ON_2$ (224.19). Ber. C 74.96, H 5.40, N 12.50.

Gef. » 74.86, » 5.48, » 12.44.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 207—208° (korr.), also einige Grade höher, als in der Literatur angegeben. Im übrigen entsprach mein Präparat der Beschreibung Struves¹⁾.

Erhitzt man Benzyliden-bis-thiobenzoat mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung, so entsteht ein Gemisch von Benzaldehyd-phenylhydrazon und Benzoyl-phenylhydrazin, dessen Zerlegung etwas umständlich ist. Da der Versuch nichts wesentlich Neues bietet, erübrigt sich seine genaue Beschreibung.

Bildung von Benzaldehyd-bis-thiobenzoat aus Benzaldehyd und Thio-benzoessäure.

Leitet man in eine Mischung von 1 g Benzaldehyd mit 4 g Thiobenzoessäure (3 Mol.) unter Erwärmen im Bad von 50° einen Strom trockner Salzsäure, so erstarrt sie nach wenigen Minuten zu einem Brei langgestreckter Krystallblätter. Dieser wird im geschlossenen Gefäß weiter bei der gleichen Temperatur aufbewahrt, wobei er sich nach etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. in einen harten, rötlich gefärbten Krystallkuchen verwandelt, Nach 3—4 Stdn. wird mit verd. Bicarbonat-Lösung verrieben und aus 30 ccm Eisessig umkrystallisiert. Die Verbindung ist dann schon recht rein und völlig farblos. Ausbeute 3 g oder 87 % der Theorie.

Zur Analyse wurde nochmals in der gleichen Weise umkrystallisiert.

0.1188 g Sbst. (bei 100° und 11 mm getr.): 0.3008 g CO_2 , 0.0480 g H_2O . — 0.1750 g Sbst.: 0.2255 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{16}O_2S_2$ (364.36). Ber. C 69.18, H 4.43, S 17.60.

Gef. » 69.08, » 4.52, » 17.70.

¹⁾ J. pr. [2] 50, 301 [1894].

Schmp. 141° (korr.). Bei der gleichen Temperatur schmolz ein Gemisch mit dem zuvor beschriebenen Präparat aus Benzoylchlorid und Schwefelkalium. Diesem glich es auch in den übrigen Eigenschaften.

Es mag noch erwähnt werden, daß man dieselbe Verbindung noch auf einem dritten Weg, nämlich durch Umsetzung von Benzalchlorid mit zwei Molekülen thio-benzoensäurem Kalium in alkoholischer Lösung bereiten kann. Das Verfahren ist aber weniger vorteilhaft als das zuvor geschilderte.

Benzaldehyd-bis-thiobenzoat und Piperidin: *N*-Thio-benzoyl-piperidin.

Beim Übergießen von 10 g Benzyliden-bis-thiobenzoat mit 10 g Piperidin und 25 ccm Alkohol entstand unter Selbsterwärmung rasch eine tiefrote Lösung. Sie wurde 2 Stdn. rückfließend gekocht, dann der Alkohol größtenteils verdampft und das ausfallende braunrote Öl nach Zusatz von Wasser mit Äther aufgenommen. Die abgehobene und mit verdünnter Säure gewaschene Ätherlösung schied beim allmählichen Verdunsten hübsche, gelbe Krystallplatten ab. Sie wurden durch Aufstreichen auf Ton von anhaftendem rotbraunem Öl befreit und wogen dann 2.8 g. Zur Reinigung wurden sie in warmem Methylalkohol gelöst und durch Zusatz von wenig Wasser wieder abgetrennt.

Für die Analyse wurde nochmals aus Methylalkohol unter Anwendung einer Kältemischung umkrystallisiert.

0.1585 g lufttr. Subst.: 0.4070 g CO₂, 0.1047 g H₂O. — 0.1503 g Subst.: 9.0 ccm N (16°, 746 mm, 33-proz. KOH). — 0.2219 g Subst.: 0.2508 g BaSO₄.

C₁₂H₁₃NS (205.26). Ber. C 70.17, H 7.37, N 6.82, S 15.62.

Gef. » 70.05, » 7.39, » 6.87, » 15.53.

Das Thiobenzoyl-piperidin bildet harte, hellgelbe Platten, die bei 63—64° schmelzen. Unter 12 mm Druck siedet die Verbindung gegen 205°. Sie löst sich leicht in Benzol und besonders Chloroform, ferner in heißem Essigäther und Alkohol. Auch Äther und selbst Ligroin lösen in der Hitze reichlich.

Neben dem Thiobenzoyl-piperidin entstehen bei der eben geschilderten Reaktion große Mengen Thio-benzoensäure. Sie bleibt beim Aufnehmen der Reaktionsprodukte mit Wasser und Äther in der wäßrigen Schicht als Piperidin-Salz, fällt beim Ansäuern aus und geht an der Luft bald in Benzoyldisulfid über. Davon wurden etwa 3 g vom Schmp. 180.5° (korr.) erhalten.

Anisaldehyd-bis-thiobenzoat, CH₃O.C₆H₄.CH(S.CO.C₆H₅)₂.

Es bildet sich aus Anisaldehyd und Thio-benzoensäure unter ähnlichen Bedingungen wie sie zuvor für die Verbindung des Benzaldehyds beschrieben wurden.

In ein Gemisch von 2 g Anisaldehyd mit 5 g Thio-benzoessäure (2.5 Mol.) wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Unter beträchtlicher Selbsterwärmung erfolgte Wasserabscheidung und bald teilweise Krystallisation. Beim Erhitzen auf 70° trat zunächst wieder Lösung ein. Nach 1½ Stdn. wurde in ziemlich viel Äther aufgenommen, dieser mit Bicarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen und verdunstet. Dabei schieden sich rasch zentimeterlange, gut ausgebildete Prismen ab, deren Menge schließlich 3.8 g = 67 % der Theorie betrug. Sie wurden in 7 Tln. warmem Äther gelöst und durch allmählichen Zusatz der gleichen Menge Petroläther wieder abgeschieden.

0.1573 g Subst.: 0.3854 g CO₂, 0.0667 g H₂O. — 0.1716 g Subst.: 0.2065 g BaSO₄

C₂₂H₁₈O₃S₂ (394.37). Ber. C 66.96, H 4.60, S 16.26.

Gef. » 66.84, » 4.75, » 16.53.

Die Verbindung schmilzt bei 79—80° zu einer trüben Flüssigkeit, die 1° höher ganz klar wird. Sie löst sich leicht in Chloroform, Benzol und Essigäther, auch recht leicht in heißem Eisessig, reichlich in heißem Alkohol und warmem Äther, dagegen so gut wie gar nicht in Wasser, selbst in der Siedehitze.

Bei der Zersetzung mit Piperidin wurde die zuvor als Thio-benzoyl-piperidin beschriebene Verbindung C₁₂H₁₅NS nicht beobachtet.

115. Wilhelm Manchot: Über die Konstitution der Quecksilberverbindungen des Kohlenoxyds und des Äthylens.

[Mitteilung aus dem Anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 1. April 1920.)

Die Einwirkungsprodukte von Quecksilbersalzen auf Äthylen werden nach Hofmann und Sand¹⁾ als mercurierte Äthanole, CH₂(OH).CH₂.HgX aufgefaßt, eine Auffassung, der sich auch Schoeller und Schrauth²⁾ angeschlossen haben. In einer Arbeit, welche in Liebigs Annalen demnächst erscheint, und die bereits vor der ersten Publikation der letztgenannten Forscher begonnen wurde, habe ich jedoch gezeigt, daß die genannten Äthylen-Derivate als Produkte einer Anlagerung von Äthylen an basisches Quecksilbersalz Hg(OH)X, also als Anlagerungsverbindungen von der Form C₂H₄.Hg(OH)X, und nicht als Strukturverbindungen, wie es Äthanole sind, aufgefaßt werden

¹⁾ B. 33, 1341, 2692 [1900], so auch in Hofmanns Lehrb. d. Anorg. Chemie, 2. Aufl., 1919, S. 327.

²⁾ B. 46, 2864 [1913], 53, 62 [1920].