

kohol, zufließen. Der zunächst sich abscheidende amorphe Körper wird nach dem Absaugen häufig mit verd. Alkali behandelt, wodurch er körnig wird. Nach dem scharfen Trocknen wird er aus Tetralin oder Cymol krystallisiert erhalten. Weiße, gebogene Nadeln, Schmp. 235°. Unlöslich in allen niedriger siedenden Lösungsmitteln. Als Begleitprodukte bilden sich ölige Körper, die nicht rein zu gewinnen sind.

6.425 mg Sbst.: 16.335 mg CO₂, 3.005 mg H₂O. — 5.685 mg Sbst.: 10.770 mg BaSO₄.
— 2.9 mg Sbst.: in 41.6 mg Campher (Schmp. 176°): Δ 5.5°.

C₂₈H₂₄S₄. Ber. C 68.9, H 4.9, S 26.2, Mol.-Gew. 488.

Gef. » 69.3, » 5.2, » 26.0, » 507.

70. Emil Fromm und Marianne Soffner: Isomerie der Thio-aldehyde.

[Aus d. Universitätsinstitut für medicin. Chemie, Wien.]

(Eingegangen am 18. Januar 1924.)

Der Widerspruch, welchen Hinsberg¹⁾ gegen die Auffassung und Angaben von Fromm und Schultis erhoben hat, war Anlaß zur erneuten Prüfung der geschwefelten Formaldehyde. Bei dieser Prüfung haben sich die folgenden, zum Teile neuen Tatsachen ergeben:

1. Das Rohprodukt vom Schmp. 216°, welches aus Formaldehyd und Schwefelwasserstoff entsteht, zeigt sowohl frisch wie auch nach monatelangem Stehen mit Bleioxyd-Natron eine starke Abspaltung von Schwefelblei und wird nicht nur durch konz. Jodwasserstoffsäure, wie schon Hinsberg angegeben hat, sondern auch durch konz. Chlorwasserstoffsäure in den Stoff vom Schmp. 247° verwandelt.

2. Die Sulfoxyde, welche aus dem reinen Tri-thioformaldehyd vom Schmp. 216° und dem Stoff vom Schmp. 247° entstehen, dürften identisch sein. Ihre Schmelzpunkte und Zersetzungspunkte liegen für Identitätsbestimmungen zu hoch; die Verbindungen sind aber beide gleich schwer löslich und liefern beide bei der Behandlung mit starker Jodwasserstoffsäure den Stoff vom Schmp. 247°.

Welche Schlüsse sind nun aus der Summe der Beobachtungen bisher zu ziehen? Da das »Rohprodukt« nicht nur durch Jodwasserstoffsäure, sondern auch durch Chlorwasserstoffsäure in den Stoff vom Schmp. 247° übergeführt wird, ist dieser Übergang keine Reduktion, sondern lediglich eine Umlagerung. Wie Baumann²⁾ bereits festgestellt hat, entstehen bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd zweiwertige Mercaptane, und dem Rohprodukt kann nun die Formel eines solchen zweiwertigen Mercaptans, etwa die folgende, HS·CH₂S·CH₂S·...·CH₂S·CH₂·SH, zugeschrieben werden, wobei über die Länge der Kette nichts ausgesagt werden kann, da eine Molekulargewichts-Bestimmung dieses Stoffes mit den derzeitig bekannten Methoden nicht möglich sein dürfte. Mit dieser Formel steht die positive Reaktion mit Bleioxyd-Natron in guter Übereinstimmung, ebenso der Umstand, daß aus dem Rohprodukt bei den verschiedensten Eingriffen in der Hitze (Umkrystallisieren) unter Abspaltung von sehr geringen Mengen Schwefelwasserstoff Tri-thioformaldehyd entsteht. Das Rohprodukt geht durch Behandlung mit starken Säuren in der Kälte in den Stoff vom Schmp. 247° über, auch hierbei kommt es zur Abspaltung

¹⁾ B. 56, 1850 [1923].

²⁾ B. 23, 1870 [1890].

geringer Mengen Schwefelwasserstoff, und es entsteht ein polymerer Thio-formaldehyd $[\text{CH}_2\text{S}]_x$ vom Schmp. 247°. Es ist durch keine Reaktion erwiesen und unseres Erachtens mit den derzeitigen Hilfsmitteln der Molekulargewichts-Bestimmung auch nicht zu erweisen, wie groß die Zahl x ist, und es liegt bisher nicht der geringste Grund vor, diese Zahl $x=3$ zu setzen. Analoga für solche hochpolymeren Thio-aldehyde fehlen keineswegs, hier sei nur auf den hochpolymeren Laurentschen Thio-benzaldehyd verwiesen, dessen Molekulargröße Baumann und Fromm⁵⁾ zu $(\text{C}_7\text{H}_6\text{S})_{10}$, und den nach Klinger dargestellten Thio-benzaldehyd, den sie zu $(\text{C}_7\text{H}_6\text{S})_9$ bestimmt haben; erwähnt sei ferner der hochpolymere Thio-anisaldehyd⁴⁾, der hochpolymere Thio-methylsalicylaldehyd⁶⁾, und ebensolche Abkömmlinge aus dem Thio-isobutylsalicylaldehyd⁶⁾ und dem Thio-zimtaldehyd⁷⁾. Alle diese hochpolymeren Stoffe gehen schon in der Kälte durch die Einwirkung von Jod rasch, beim Altern langsam aus dem amorphen Zustand in den kristallinen über und verwandeln sich in die entsprechenden β -Tri-thioaldehyde. Diese Umwandlung kann durch Erhitzen beschleunigt werden. So verhält sich der Stoff vom Schmp. 247° aus Formaldehyd entschieden den hochpolymeren Aldehyden analog.

Was das Sulfoxyd des Thio-formaldehyds anlangt, so ist auch dessen Molekulargröße nicht bestimmt und zur Zeit nicht bestimmbar. Es entspricht der Formel $[\text{CH}_2\text{SO}]_y$. Da das Sulfoxyd sowohl aus dem reinen Tri-thioformaldehyd entsteht, als auch aus dem hochpolymeren vom Schmp. 247°, so kann $y=3$ sein, es kann aber auch, und das scheint hier das Wahrscheinlichere, gleich der Zahl x sein, mit welcher CH_2S im hochpolymeren Thio-formaldehyd vom Schmp. 247° multipliziert werden muß.

Es ist eine längst bekannte Tatsache, daß sich die Thio-aldehyde bei der Oxydation umlagern, so erhält man bei der Oxydation des α -Tri-thioacetaldehyds dieselben Oxydationsprodukte, wie bei der Oxydation der β -Form dieses Aldehyds. α -Tri-thiobenzaldehyd geht, wie Fromm und Schultis⁸⁾ gezeigt haben, bei unvollkommener Oxydation mit Wasserstoffsulfoxyd in β -Tri-thiobenzaldehyd über. Versucht man sich eine solche Umlagerung eines α -Tri-thioaldehyds in einen β -Tri-thioaldehyd am Modell klar zu machen, so ergibt sich rasch, daß sie nur dann erfolgen kann, wenn wenigstens zwei Ringbindungen gelöst werden. Wahrscheinlich ist jedoch, daß bei einer solchen Oxydation, wie bei jeder Umlagerung, das mehrfache Molekül intermediär in monomolekularen Thio-aldehyd zerfällt und daß das endgültig entstehende Molekül sich aus einzelnen Molekülen monomolekularen Thio-aldehyds aufbaut.

So hat der Gedanke nichts Befremdendes, daß bei der Oxydation mit Wasserstoffsulfoxyd in Eisessig-Lösung die Moleküle des reinen Tri-thioformaldehyds sowohl, wie die des polymeren Thio-aldehyds vom Schmp. 247° sich zunächst in einzelne Moleküle monomeren Thio-formaldehyds auflösen, und solche treten unter der Einwirkung konz. Säuren in der Kälte (Jodwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Eisessig) zum polymeren Thio-formaldehyd vom Schmp. 247° zusammen und werden in dieser Form zum Sulfoxyd oxydiert, welches durch starke Jodwasserstoffsäure in der Kälte zum hochpolymeren Thio-formaldehyd vom Schmp. 247° reduziert wird.

³⁾ B. 24, 1436 [1891].

⁴⁾ B. 24, 1444 [1891].

⁵⁾ B. 24, 1448 [1891].

⁶⁾ B. 24, 1451 [1891].

⁷⁾ B. 24, 1454 [1891].

⁸⁾ B. 56, 937 [1923].

Der reine Tri-thioformaldehyd vom Schmp. 216°, der einzige, dessen Molekulargewicht einwandfrei zu bestimmen ist, bildet sich bei allen Reaktionen in der Hitze, der hochpolymere Thio-formaldehyd vom Schmp. 247° bildet sich nur bei Reaktionen in der Kälte und in Gegenwart von konz. Säuren.

71. Julius v. Braun und Rudolf Gossel: Über kohlenstoffärmere und kohlenstoffreichere Analoga des Citronellols (I).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. Januar 1924.)

Die Frage des Zusammenhanges zwischen chemischer Struktur und Geruch ist eine noch so ungeklärte, daß von Gesetzmäßigkeiten irgend welcher Art auf diesem Gebiet zurzeit nicht die Rede ist. Stoffe ganz verschiedenen chemischen Charakters zeigen oft dieselbe Geruchsnüance, nahe chemische Verwandte riechen oft ganz verschieden. Da systematische Untersuchungen, die den Geruchsvergleich einer längeren Reihe von chemisch analog gebauten Stoffen zum Gegenstand haben, erst in überaus geringer Zahl vorhanden sind und ein Fortschritt auf diesem Gebiet uns gerade durch solche Untersuchungen mit bedingt zu sein scheint, so haben wir, z. T. in Anschluß an die Versuche über die Geruchsqualität des *d*- und *d*,*l*-Hydro-citronellols¹⁾, eines der sehr charakteristisch riechenden Glieder der Fettalkohol-Reihe, das Citronellol (I), herausgegriffen und es zum Gegenstand folgender Überlegung gemacht.

Die Doppelbindung dieses Olefinalkohols ist für seine Geruchsnüance zweifellos mitbestimmend: denn wenn man sie durch Wasserstoff ab-sättigt, so erhält man im 3.7-Dimethyl-octanol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, einen Stoff von ganz anderem Geruchscharakter. An weiteren strukturellen Momenten finden wir im Citronellol die vom C-Atom 6 abzweigende Methylgruppe und die am Ende gegabelt sitzenden zwei Methylgruppen. Wenn es gelingen würde, 1. die Doppelbindung im Molekül wandern zu lassen, 2. jede der drei Methylgruppen einesteils zu entfernen, anderenteils sie mit anderen C-Atomen der Grundkette zu verknüpfen und 3. noch weitere Methylgruppen in die Grundkette einzuführen, dann würde man ein experimentelles Material sammeln, dem man voraussichtlich die Antwort auf die Frage würde entnehmen können, welches von den drei Momenten: Lage der Doppelbindung, Anzahl und Lage der Methylgruppen, maßgebend für den Geruch des Citronellols ist.

Es ist uns gelungen zunächst einen Teil dieses Arbeitsprogramms auszufüllen: indem wir die 6-Methylgruppe und die Doppelbindung unverändert in ihrer Lage festhielten, haben wir die endständigen Methylreste nacheinander teils ganz entfernt, teils nach der Entfernung sie an anderen Stellen des Moleküls wieder auftreten lassen, teils endlich, ohne sie zu entfernen, dem Citronellol-Molekül noch einen weiteren Methylrest zugeführt. Wir haben so die Verbindungen II bis VIII synthetisiert, die wir bis auf IV im Zustande völliger Reinheit fassen konnten.

¹⁾ J. v. Braun und W. Kaiser, B. 56, 2268 [1923].