

wurde, so erschienen nach 2 Monaten die ersten Krystalle, und nach 3 Monaten war die Abscheidung beendet. Auch dabei war der gleiche Stoff entstanden.

d) [β -Phenyl- β -anilino-äthyl]-*p*-tolyl-keton (II): Nach den Angaben von Charles Mayer¹¹⁾ wurden molekulare Mengen von Benzalanilin und *p*-Methyl-acetophenon in Alkohol gelöst. Nach 3 Wochen erschienen die ersten Krystalle. Das abgeschiedene Produkt erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen Anilin-Additionsprodukt vom Schmp. 141°.

77. O. Hinsberg:

Über die Oxyde der raumisomeren Tri-thiobenzaldehyde.

(Eingegangen am 22. Januar 1924.)

In einer im »Journ. f. prakt. Chemie«¹⁾ veröffentlichten Abhandlung zeigte ich, daß der *cis*-Tri-thiobenzaldehyd (β , Schmp. 226°) bei der Oxydation mit überschüssigem Wasserstoffsperoxyd in Eisessig ein Produkt liefert, welches nach dem Umkrystallisieren aus dem Tetroxyd, $(C_6H_5.CHS)_3O_4$, besteht. Die *trans*-Verbindung²⁾ (α , Schmp. 166°) liefert unter denselben Bedingungen ein Pentoxyd. Das Tetroxyd geht bei der Reduktion mit konz. Jodwasserstoffsäure in einen neuen, mit δ bezeichneten Tri-thiobenzaldehyd (Schmp. 180°) über.

Fromm und Schultis³⁾ haben diese Befunde kürzlich einer scharfen Kritik unterzogen; die beiden von mir beschriebenen Oxyde sollen Gemenge sein; δ -Tri-thiobenzaldehyd soll überhaupt nicht existieren. Wie weit diese Kritik berechtigt ist, möge aus dem Folgenden hervorgehen.

Die Methoden von Fromm und Schultis.

Die cyclischen Sulfoxyd-sulfone sind im allgemeinen gegen Alkali wenig beständig. So wird das Trimethylen-disulfon-sulfoxyd durch kurzes Erwärmen mit Alkali vollständig zersetzt; ähnlich verhalten sich die Produkte, welche bei der Oxydation der beiden Thio-benzaldehyde mit überschüssigem H_2O_2 entstehen⁴⁾.

Nun besteht die Haupttrennungsmethode Fromms gerade in der Alkali-Behandlung der durch H_2O_2 oxydierten beiden Tri-thiobenzaldehyde, wobei angenommen wird, daß die Endprodukte der beim Kochen mit Alkali eintretenden heftigen Reaktion von vornherein in der angewandten Substanz vorhanden waren. Hier liegt ein Mißverständnis Fromms vor; die genannten Endprodukte können sehr wohl erst im Lauf der Reaktion entstanden sein, und ihre Zusammensetzung sagt gar nichts aus über die Zusammensetzung der bei der Oxydation der Tri-thiobenzaldehyde direkt entstehenden Verbindung, mithin auch nichts über meine in dieser Richtung liegenden Untersuchung.

Ich habe, um diese Gefahr zu vermeiden, seinerzeit meine Rohprodukte mit Lösungsmittel ausgekocht oder umkrystallisiert; wie Fromm und Schultis⁵⁾ zu der Behauptung kommen, ich hätte Rohprodukte beschrieben und analysiert, ist mir unverständlich.

¹¹⁾ Bl. [3] 33, 395 [1905].

¹⁾ J. pr. [2] 88, 800.

²⁾ In meiner oben zitierten Abhandlung als γ -Verbindung bezeichnet.

³⁾ B. 56, 937 [1923].

⁴⁾ Hinsberg, J. pr. [2] 88, 806, 89, 548.

⁵⁾ B. 56, 939 [1923].

Die Reduzierbarkeit der Sulfon-Gruppe.

Die Sulfoxyd-sulfone des Tri-thioformaldehyds und der beiden Tri-thiobenzaldehyde können nach meinen Beobachtungen⁶⁾ durch kalte konz. Jodwasserstoffsäure bis zur Überführung einer oder mehrerer SO_2 -Gruppen in zweiwertigen S reduziert werden, wobei aus den genannten Verbindungen entweder Trisulfide oder Disulfid-sulfone entstehen.

Fromm und Schultis machen hiergegen geltend, daß die Sulfon-Gruppe durch konz. JH nicht angreifbar sei. Derartige Regeln zeigen aber erfahrungsgemäß Ausnahmen, und es ist, vom Standpunkte der Theorie aus, sehr wohl möglich, daß die Sulfoxyd-sulfone infolge ihrer geringen Stabilität eine solche Ausnahme bilden. Die stabilen Trisulfone folgen der Regel wieder.

δ -Tri-thiobenzaldehyd.

Bei der Reduktion des durch Einwirkung von H_2O_2 auf den β -Tri-thiobenzaldehyd entstehenden Tetroxyds mit konz. Jodwasserstoffsäure erhielt ich⁷⁾ eine Verbindung vom Schmp. 180° , welchen ich als einen neuen (δ -)Tri-thiobenzaldehyd betrachtete. Fromm und Schultis bekommen bei der Reduktion ihres Tri-thiobenzaldehyd-trioxyds mit JH eine Substanz von ähnlichem, aber unscharfem Schmp. 180 — 190° , welche sie als verunreinigten β -Tri-thiobenzaldehyd bezeichnen; sie folgern, daß auch mein δ -Tri-thioaldehyd nichts weiter sei wie unreine β -Verbindung. Die beiden Autoren übersehen dabei, daß ich die Umwandlung des δ -Tri-thiobenzaldehyds in den isomeren β -Tri-thiobenzaldehyd beim Umkrystallisieren des ersteren aus Eisessig eingehender verfolgt habe; es ergab sich dabei, daß sie nahezu quantitativ erfolgt.

Die Verhältnisse liegen offenbar so wie beim β -Tri-thioformaldehyd, der beim Umkrystallisieren aus organischen Lösungsmitteln glatt in die seit langem bekannte α -Form vom Schmp. 216° übergeht. Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes ist aber eine Wiederholung meines in kleinen Maßstab ausgeführten Versuchs mit einer größeren Menge Substanz angezeigt.

α -Tri-thiobenzaldehyd-pentoxyd, Zers.-Pkt. 255° .

Nach Fromm und Schultis soll die Verbindung ein Gemenge von Trisulfon, Trisulfoxyd und Tribenzal-oxy-disulfoxyd sein. Es läßt sich leicht nachweisen, daß diese Behauptung unrichtig ist. Ich benutzte zu diesem Zweck ein Originalpräparat vom Zers.-Pkt. 253° ⁸⁾. Kochende Natronlauge wirkt auf das Präparat unter starker Zersetzung ein, weniger heftig ist die Einwirkung kalter verdünnter (etwa 2%) Lauge.

1,2 g der Verbindung vom Zers.-Pkt. 253° wurden im Kölbchen mit überschüssiger 2-proz. Natronlauge übergossen. Dabei machte sich sofort der intensive Geruch des Benzaldehyds, das Symptom einer tief eingreifenden Zersetzung, bemerkbar. Nach 24 Stdn. wurde die gelb gefärbte Flüssigkeit abfiltriert und mit Salzsäure versetzt. Gewicht des farblosen Niederschlags 0,05 g, Schmp. 200 — 220° ; leicht löslich in Essigester. Der unlösliche Rückstand wurde zum zweiten Mal mit verd. Natronlauge extrahiert. Filtration nach 24 Stdn. Gewicht des alkali-löslichen Teils 0,07 g, Schmp. 95 — 100° .

Der hiernach verbleibende Rückstand gibt bei weiterer Extraktion mit verd. kalter Lauge nur noch Spuren von Substanz an diese ab. Gewicht 0,7 g, Schmp. 160 — 200° . Der in Essigester schwer lösliche Anteil schmilzt bei 230° ; er enthält offenbar kein Trisulfon (Schmp. über 340°).

⁶⁾ loc. cit

⁷⁾ J. pr. [2] 88, 806.

⁸⁾ aus dem Jahr 1913 stammend.

Aus dem Versuch läßt sich zweierlei schließen. Einmal, daß meine Substanz bereits von kalter verd. Natronlauge weitgehend unter Bildung leichtlöslicher Produkte (Benzaldehyd, schweflige Säure) zersetzt wird. Weiter aber kann die angewandte Verbindung kein Trisulfon enthalten haben. Dieses mußte sich in den beiden alkali-löslichen Fraktionen angereichert haben; aber weder dort, noch in dem alkali-unlöslichen Rückstand konnte die durch Schwerlöslichkeit und hohen Schmelzpunkt charakterisierte Substanz aufgefunden werden. Ihr Fehlen macht aber auch das Vorhandensein von Verbindungen mit hohem C-Gehalt (Trisulfoxyd, Tribenzaloxyd-disulfoxyd) in meiner Substanz höchst unwahrscheinlich; es ist mit den erhaltenen Analysenzahlen⁹⁾ unvereinbar.

δ -Tri-thiobenzaldehyd-tetroxyd, Zers.-Pkt. 256—257°.

Auch diese Verbindung soll nach Fromm und Schultis ein Gemisch von Trisulfon, Trisulfoxyd usw. sein. Ganz ähnlich, wie eben beschrieben, wurde auch hier ein Originalpräparat wiederholt mit kalter verd. (1—2-proz.) Natronlauge ausgezogen, 0,6 g ergaben 5,5 mg an alkali-löslichem Produkt. Dieses ist leichtlöslich in Essigester und zeigt den Schmp. 230°¹⁰⁾, enthält demnach kein Trisulfon, das sich durch Schwerlöslichkeit und hohen Schmelzpunkt bemerkbar machen müßte. Hiermit ist die Behauptung von Fromm und Schultis in ihrem ersten Teil (Gehalt an Sulfon) zurückgewiesen.

Ob mein Tetroxyd trotzdem ein Gemisch ist, etwa von Trioxyd und Pentoxyd, wurde noch nicht geprüft¹¹⁾. Ein sicherer Aufschluß hierüber kann aber nur durch sorgfältige Krystallisation größerer Mengen der Substanz erbracht werden, nicht durch die von Fromm und Schultis angewandte Methode des Kochens mit Natronlauge.

Tribenzal-trisulfon.

Fromm und Schultis haben bei ihrer Beschreibung der Verbindung nicht mitgeteilt, daß diese bereits in meiner mehrfach erwähnten Abhandlung gegeben worden ist. Die von beiden Seiten beobachteten Eigenschaften stimmen genügend überein. Meine Angabe über die schwach gelbe Färbung der alkoholischen Lösungen des Trisulfons ist unzutreffend; die Lösungen sind, wie Fromm und Schultis angeben, farblos.

Zusammenfassend läßt sich Folgendes sagen: Das von mir beschriebene α -Tri-thiobenzaldehyd-pentoxyd (Disulfon-sulfoxyd) ist, entgegen der Behauptung von Fromm und Schultis, eine einheitliche Verbindung. Nicht mit derselben Sicherheit läßt sich dies von der von mir mit δ -Tetroxyd bezeichneten Verbindung behaupten; es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß hier ein durch Krystallisation schwer trennbares Gemisch von Tri-, Tetra- und Pentoxyd vorliegt. Beweise für das Vorliegen eines solchen Gemisches sind aber von Fromm und Schultis nicht erbracht worden und können nur auf dem Wege der sorgfältigen fraktionierten Krystallisation erbracht werden. Die beiden Autoren können nichts Triftiges gegen die Existenz des raumisomeren δ -Tri-thiobenzaldehyds vorbringen. Bei der Wichtigkeit des Falles ist aber eine Wiederholung meines Versuches in größerem Maßstabe angezeigt. Ich hoffe, daß Zeit und Umstände mir gestatten werden, bald hierauf zurückzukommen.

Freiburg i. B.

⁹⁾ J. pr. [2] 88, 807.

¹⁰⁾ Der alkali-unlösliche Rückstand schmilzt bei 240°.

¹¹⁾ Das Vorhandensein von Pentoxyd in der Substanz müßte sich durch die Bildung reichlicher Mengen von Benzaldehyd bei der Behandlung mit verd. Natronlauge verraten; der Geruch nach Benzaldehyd tritt hierbei aber nur in kaum wahrnehmbarer Weise auf.