

in 10 ccm Eisessig tropfenweise derart eingetragen, daß die Temperatur 25° nicht übersteigt. Nach etwa 1 Stde. gießt man die dunkelgrüne Reaktionsmasse langsam in kaltes Wasser. Nach 2 Stdn. wird der ausgeschiedene, flockige Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 70-proz. Alkohol gereinigt. Man erhält prismatische Nadeln vom Schmp. 126—126.5°. Mit Eisenchlorid entsteht Rotfärbung. Der Körper ist leicht löslich in konz. Alkohol, Aceton und Chloroform; weniger leicht löslich in kaltem Äther; unlöslich in konz. Alkohol, Aceton und Chloroform; weniger leicht löslich in kaltem Äther; unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther. Sehr leicht löst er sich in wäßrigen Alkalien.

0.1873 g Sbst.: 0.4472 g CO<sub>2</sub>, 0.1148 g H<sub>2</sub>O. — 0.2458 g Sbst.: 13.6 ccm N (trocken, 16°, 743 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 65.13, H 6.83, N 6.33. Gef. C 65.14, H 6.86, N 6.39.

0.0126 g Sbst. in 0.1357 g Campher: Δ 17°.

Ber. Mol.-Gew. 221.19. Gef. Mol.-Gew. 218.5.

#### b) Aus Salicylsäure-amid und Isovalerylchlorid.

15 g (1 Mol.) Salicylsäure-amid und 30 g (etwa 2 Mol.) frisch destilliertes Isovalerylchlorid (Sdp. 112—114°) werden auf dem Wasserbade 2 Stdn. erhitzt. Das Säure-amid geht hierbei langsam in Lösung, bis schließlich der Kolbeninhalt homogen wird und dann plötzlich zu einem festen, von Verunreinigungen gelblichen bis dunkelbraunen Körper erstarrt. Dieser wird in Eiswasser gebracht, in dem sich zunächst ein Öl abscheidet, das allmählich wieder feste Konsistenz annimmt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser krystallisiert man schließlich wiederholt aus 60-proz. Alkohol um. Prismatische Nadeln vom Schmp. 126—126.5°. Ausbeute 11 g. Die alkohol. Lösung, mit Eisenchlorid versetzt, gibt Rotfärbung. Misch-Schmelzpunkt der beiden auf verschiedene Art dargestellten *N*-Isovaleryl-salicylamide: 126°. Die übrigen Eigenschaften stimmen ebenfalls überein.

0.2390 g Sbst.: 0.5711 g CO<sub>2</sub>, 0.1459 g H<sub>2</sub>O. — 0.2114 g Sbst.: 11.6 ccm N (trocken, 17°, 753 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N (221.19). Ber. C 65.13, H 6.83, N 6.33. Gef. C 65.19, H 6.83, N 6.40.

0.0178 g Sbst. in 0.2048 g Campher: Δ 16°.

Ber. Mol.-Gew. 221.19. Gef. Mol.-Gew. 217.3.

### 123. S. W. Lebedew und M. Platonow: Über Monothio- und Dithio-triacetaldehyde.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Militärmedizin. Akademie Leningrad.]  
(Eingegangen am 8. Februar 1926.)

Bei der Polymerisation von Acetaldehyd in einer stark sauren Lösung in Gegenwart von Schwefelwasserstoff bilden sich, wie schon bekannt, zwei trimere Formen: der α- und der β-Trithioacetaldehyd. Sie verhalten sich zueinander wie *cis-trans*-Isomere; das α-Isomere entspricht augenscheinlich dem Metaldehyd und das β-Isomere dem Paraldehyd. Diese Beziehungen finden sich in den Arbeiten von Klinger<sup>1)</sup>, Marckwald<sup>2)</sup>, Baumann und Fromm<sup>3)</sup> aufgeklärt.

Klinger äußerte die Meinung, daß die Reaktion in mehreren Phasen verlaufe, wobei er für das erste Produkt der Reaktion die ausgeschiedene

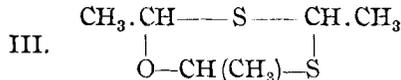
<sup>1)</sup> B. 11, 1023 [1878].

<sup>2)</sup> B. 19, 1831 [1886].

<sup>3)</sup> B. 22, 2600 [1889].



Diese Substanz schmilzt bei 70–72°. Jedoch ist es fast unmöglich, sie durch Krystallisation (eine Reinigungsmethode, der sich Marckwald bediente) vom Monothio-triacetaldehyd zu trennen. Wir bedienten uns deshalb zu diesem Zweck der Methode der fraktionierten Sublimation. Die von Marckwald angeführten Ergebnisse der Analyse bestätigen unsere Annahme, daß er es mit einer Mischung von Produkten zu tun gehabt hat. Er fand in seiner Substanz 30.77% Schwefel; auf Grund dieser Zahl nimmt er die Formel  $C_2H_4O$ ,  $C_2H_4S$  an und berechnet<sup>6)</sup> den Schwefelgehalt zu 30.36%. Dieser Prozentgehalt ist aber genau derselbe wie bei einer äquimolekularen Mischung von Mono- und Dithio-triacetaldehyd.



Der schon seit langem bekannte Trithio-triacetaldehyd wurde in den beiden Formen *cis* und *trans* gewonnen. Bei den von uns erhaltenen Mono- und Dithio-triacetaldehyden sind die Verhältnisse der Isomerie komplizierter, da in einer jeden dieser Substanzen zwei einander äquivalente asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten sind. Eine jede dieser Substanzen kann deshalb in fünf Isomeren auftreten: in einer *d*, *l*- und *d*- + *l*-Form, die der *trans*-Reihe, einer inaktiven Form der *trans*-Reihe und endlich einer inaktiven Form, die der *cis*-Reihe zugehört. Wir durften die Bildung der racemischen *trans*-Form, sowie der durch die innere Kompensation inaktiven *cis*-Form erwarten; es ist uns jedoch nicht gelungen, das Vorhandensein der beiden Formen festzustellen, und zwar weder beim Mono- noch beim Dithio-triacetaldehyd. Wahrscheinlich hatte sich bei unseren Versuchen die stabilere racemische *trans*-Form gebildet.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung und Eigenschaften des Monothio-triacetaldehyds,  $[C_2H_4O]_2$ ,  $C_2H_4S$ .

Der Monothio-triacetaldehyd der Formel II wurde beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Acetaldehyd-Lösung erhalten. Die reagierenden Stoffe wurden dazu in folgenden Verhältnismengen angewendet: 350 g Wasser, 50 g Acetaldehyd, 50 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.12. Das Einleiten des Schwefelwasserstoffs geschah bei Zimmertemperatur unter beständigem Umschütteln. Die zeitweise ausfallenden, langen, nadelähnlichen Krystalle wurden abfiltriert; danach wurde dem Filtrat so viel Acetaldehyd zugefügt, als zum Ersatz seines Verlustes durch den sich bildenden Thioacetaldehyd erforderlich war. Der erneute Zusatz von Acetaldehyd geschah in der Absicht, in der Reaktionsmischung stets einen Überschuß an Aldehyd zu erhalten und dadurch die Bildung von schwefelreichen Produkten zu vermindern.

Die abfiltrierten Krystalle schmelzen unscharf bei 30–45°. Sie stellen eine Mischung von Monothio-, Dithio- und Trithioderivat dar, wobei auf den Monothio-triacetaldehyd ungefähr 50% dieser Mischung entfallen. Das

<sup>6)</sup> Der von Marckwald berechnete Prozentgehalt an Schwefel ist 30.36% und der von ihm gefundene 30.77%. Es ist wahrscheinlich, daß diese Zahlen durch einen Schreibfehler verstellt worden sind, da in Wirklichkeit der berechnete Prozentgehalt 30.77% beträgt.

beste Reinigungsmittel ist die Sublimation. Die gereinigte Substanz besitzt sodann folgende Eigenschaften: Schmp.  $53\frac{1}{2}$ — $54^{\circ}$ , Siedepunkt oberhalb  $160^{\circ}$  unter bedeutender Zersetzung. Die Verbindung ist sehr flüchtig, leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, aber unlöslich in Wasser. Sie besitzt einen scharfen spezifischen Geruch. In rauchender Salpetersäure oxydiert sich die Substanz unter Aufflammen und Schwefel-Abscheidung. Bei der Oxydation mit feuchtem Silberoxyd bilden sich Schwefelsilber, essigsaures Silber und ameisensaures Silber. Durch Einwirkung von Phenyl-hydrazin und Semicarbazid läßt sich keine Carbonylgruppe nachweisen. Bei langem Zusammenstehen mit Fuchsin-Schwefliger-Säure nimmt sie eine blaue Farbe an. Als Beimischung, von welcher diese Substanz durch fraktionierte Sublimation abgetrennt wurde, war ein Stoff mit höherem Schwefelgehalt, der Dithio-triacetaldehyd, vorhanden. Dies läßt sich klar ersehen aus den unten angeführten Zahlen der Schwefelbestimmung (nach Carins) in verschiedenen Reinigungsphasen.

I. 0.1614 g Sbst. (Schmp.  $50$ — $52^{\circ}$ ): 0.2665 g BaSO<sub>4</sub>. Gef. S 22.67. — II. 0.1028 g Sbst. (Schmp.  $51$ — $53^{\circ}$ ): 0.1672 g BaSO<sub>4</sub>. Gef. S 22.33. — III. 0.0869 g Sbst. (Schmp.  $53.5$ — $54^{\circ}$ ): 0.1350 g BaSO<sub>4</sub>. Gef. S 21.33. — 0.0985 g Sbst. (Schmp.  $53.5$ — $54^{\circ}$ ): 0.1523 g BaSO<sub>4</sub>. Gef. S 21.23.

0.1764 g Sbst.: 0.3152 g CO<sub>2</sub>, 0.1313 g H<sub>2</sub>O. — 0.1583 g Sbst.: 0.2803 g CO<sub>2</sub>, 0.1156 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 48.62, H 8.17, S 21.63.

Gef. „ 48.73, 48.30, „ 8.27, 8.11, (Fraktion III) „ 21.33, 21.23.

Molekulargewichts-Bestimmung: A) Kryoskopisch in Benzol: 0.1620 g Sbst. in 28.75 g Benzol:  $\Delta = 0.202^{\circ}$ . — 0.2758 g Sbst. in 28.75 g Benzol:  $\Delta = 0.345^{\circ}$ . Ber. Mol.-Gew. 148. Gef. Mol.-Gew. 139.5, 139.

B) Ebullioskopisch in Äther: 0.2356 g Sbst. in 21.48 g Äther:  $\Delta = 0.148^{\circ}$ . — 0.3741 g Sbst. in 19.82 g Äther:  $\Delta = 0.265^{\circ}$ .

Gef. Mol.-Gew. 156, 150.

Um recht überzeugend den Irrtum Marckwalds, von welchem oben die Rede war, klarzustellen, haben wir auch die Dampfdichte in Anilin-Dämpfen ermittelt. 0.0798 g Sbst.: verdrängt Luftvolum 20.3 ccm ( $15^{\circ}$ , 754 mm). — Dichte in Luft:

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. 5.14; Mol.-Gew. 148. — C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OS. Ber. 3.61; Mol.-Gew. 104.

Gef. 3.24, Mol.-Gew. 93.4.

Die aus dem Apparate nach beendigtem Versuch mit Alkohol extrahierte Substanz erstarrte nur langsam und wies merkliche Zersetzung auf.

#### Darstellung des Sulfons aus dem Monothio-triacetaldehyd.

Der in Benzol aufgelöste Monothio-triacetaldehyd läßt sich mittels einer sauren KMnO<sub>4</sub>-Lösung leicht oxydieren, wobei er in das Sulfon übergeht. In einer alkalischen Lösung geht die Oxydation dagegen nur äußerst langsam vonstatten. Das Sulfon wurde durch Krystallisation aus erwärmtem Benzol gereinigt. Die farblose Krystallmasse hatte einen Schmelzpunkt von  $150$ — $152^{\circ}$ . In heißem Wasser ist die Substanz wenig löslich, schlecht in Äther und Aceton, aber gut in erwärmtem Benzol.

0.2336 g Sbst.: 0.3382 g CO<sub>2</sub>, 0.1410 g H<sub>2</sub>O. — 0.1036 g Sbst.: 0.1362 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0954 g Sbst.: 0.1240 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 39.96, H 6.71, S 17.80. Gef. C 39.48, H 6.71, S 18.05, 17.86.

Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch in Benzol). 0.2208 g Sbst. in 25.8 g Benzol:  $\Delta = 0.245^{\circ}$ . — 0.1608 g Sbst. in 24.7 g Benzol:  $\Delta = 0.189^{\circ}$ .

Ber. Mol.-Gew. 180. Gef. Mol.-Gew. 175, 172.

Darstellung und Eigenschaften des Dithio-triacetaldehyds,  
 $C_2H_4O, 2 C_2H_4S$  (III).

Wir haben weiter oben die Gründe angeführt, die uns bewogen, in den Produkten der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine saure Lösung des Acetaldehyds den Dithio-triacetaldehyd als Zwischenprodukt aufzusuchen. Bei länger dauernder Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf saure Acetaldehyd-Lösungen ergibt die Reaktion folgendes Bild: Zu Anfang fallen lange Nadeln des Monothioderivats aus, welche die ganze Flüssigkeit durchdringen. Dann erscheinen allmählich dichtere Krystallprodukte, die sich am Gefäßboden ansammeln. Diese letzteren bestehen aus einer Mischung von Dithio- und Trithioderivat. Der Dithio-triacetaldehyd wurde aus der Mischung auf folgende Weise erhalten: Aus dem Rohprodukt der Reaktion wurde der größte Teil des sehr flüchtigen Monothioderivats mit Wasserdampf abdestilliert. Der Rest wurde sodann getrocknet und im Vakuum destilliert. Für den Dithio-triacetaldehyd hatten wir einen Siedepunkt von etwa  $200^{\circ}$  (oder  $100^{\circ}$  bei 20 mm) erwartet, weil der Monothio-triacetaldehyd bei etwa  $160^{\circ}$  siedet und der Trithio-triacetaldehyd bei etwa  $250^{\circ}$ .

Nach etlichen Destillationen wurde eine Fraktion ausgeschieden, die bei  $99-110^{\circ}$  (20 mm) siedete; sie schmolz bei  $40-61^{\circ}$ . Aus ihr ließ sich durch fraktionierte Sublimation eine Substanz mit dem Schmp.  $70-72^{\circ}$  isolieren. Diese Substanz sublimiert in Form von farblosen Nadeln, deren stark spezifischer Geruch an das Monothioderivat erinnert. Sie ist aber weniger flüchtig als das Monothioderivat. Die Verbindung ist gut löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, aber unlöslich in Wasser.

Auch diese Substanz reagiert nicht mit Phenyl-hydrazin und Semicarbazid. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht sie in ein Disulfon über. In Anbetracht dieser Eigenschaften, sowie auch auf Grund der unten angeführten Analysen-Ergebnisse ist diese Substanz als der gesuchte Dithio-triacetaldehyd (III) anzusprechen.

I.  $0.1828$  g Subst.:  $0.2916$  g  $CO_2$ ,  $0.1234$  g  $H_2O$ . — II.  $0.1290$  g Subst.:  $0.3650$  g  $BaSO_4$  (nach Carius). — III.  $0.0902$  g Subst.:  $0.2544$  g  $BaSO_4$ .

$C_6H_{12}OS_2$ . Ber. C 43.85, H 7.36, S 39.06. Gef. C 43.50, H 7.50, S 38.86, 38.74.

Darstellung und Eigenschaften des Disulfons aus dem Dithio-triacetaldehyd

Die Oxydation des Dithio-triacetaldehyds mit Permanganat geschah unter den gleichen Bedingungen wie die des Monothioderivats. Als Lösungsmittel bedienten wir uns des Toluols. Die Oxydation erfolgte mit Leichtigkeit. Die Reinigung des erhaltenen Disulfons gelang durch Krystallisation aus erhitztem Toluol. Ohne Zersetzung läßt sich diese Substanz nicht schmelzen. Die Zersetzung beginnt bei  $215^{\circ}$ . Die Substanz ist verhältnismäßig leicht löslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem und ziemlich schwer in heißem Toluol. Sie ist fast geruchlos.

$0.2670$  g Subst.:  $0.3933$  g  $CO_2$ ,  $0.1234$  g  $H_2O$ . —  $0.0932$  g Subst.:  $0.1866$  g  $BaSO_4$  (nach Carius). —  $0.0996$  g Subst.:  $0.2028$  g  $BaSO_4$ .

$C_6H_{12}O_3S_2$ . Ber. C 31.55, H 5.30, S 28.10. Gef. C 30.98, H 5.14, S 27.50, 27.98.

Schlußfolgerungen.

1. Die Klinger-Marckwaldsche Substanz ist das Erstprodukt der Polymerisation des Acetaldehyds in Gegenwart von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung. Sie ist nicht ein Dimeres von der Zusammensetzung  $C_2H_4O, C_2H_4S$ , sondern ein Trimeres der Formel  $(C_2H_4O)_2, C_2H_4S$ .

2. Bei der Polymerisation des Acetaldehyds unter den oben angegebenen Bedingungen bilden sich trimere Formen, die ihrer Struktur nach dem Paraldehyd gleichen; sie sind die Produkte eines allmählichen Ersatzes des in letzterem enthaltenen Sauerstoffs durch Schwefel.

Aufzuklären bleibt noch, ob der Schwefelwasserstoff mit fertigem Paraldehyd reagiert, oder ob die Thio-triacetaldehyde sich aus monomerem Thio-acetaldehyd und Aldehyd bilden.

#### 124. Edward de Barry Barnett und Marcus Aurelius Matthews: Über 9-Methylen-, 9-Methyl- und 9,9-Dimethyl-anthron.

[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 25. Februar 1926.)

Das Verhalten eines Anthron-Derivates bei der Reduktion wird durch das Vorhandensein von Substituenten wesentlich beeinflusst; dies kommt in der gleichzeitigen Bildung bzw. Nicht-Bildung von Pinakonen zum Ausdruck<sup>1)</sup>. Versuche, die in der letzten Zeit mit dem 9-Methylen-, 9-Methyl- und 9,9-Dimethyl-anthron ausgeführt worden sind, haben nun gelehrt, daß jede einzelne dieser drei Verbindungen sich bei der Reduktion anders verhält.

##### 9-Methylen-anthron (I)

wurde nach K. H. Meyer<sup>2)</sup> durch Enolisieren von Anthron mittels Natronlauge und darauf folgende Kondensation mit Formaldehyd dargestellt. Diese Darstellungsmethode läßt sich jedoch wesentlich dadurch verbessern, daß man das Ätznatron durch Piperidin ersetzt; ganz ausgezeichnete Resultate ergibt die folgende Arbeitsweise: 20 g Anthron werden mit 100 ccm Methylalkohol am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; dann werden zu der kochenden Flüssigkeit etwa 0.5 ccm Piperidin und hiernach im Verlaufe von etwa 5 Min. 25 ccm einer 40-proz. wäßrigen Formaldehyd-Lösung hinzugegeben. Das Anthron geht hierbei rasch in Lösung, während die Methylenverbindung sich bereits aus der kochenden Lösung auszuschcheiden beginnt. Bereits in etwa 10 Min. ist die Reaktion völlig zu Ende gegangen. Das Rohprodukt (18 g) wird nach dem Abkühlen der Flüssigkeit gesammelt; es schmilzt bei 147–149<sup>0</sup> und ist für die meisten Zwecke bereits rein genug.

##### 9,10-Dihydro-[ $\alpha$ , $\beta$ -di-(anthracyl-9)-äthan] (II).

Ein inniges Gemisch von 18 g Methylen-anthron und 70 g Zinkstaub wurde mit 200 ccm konz. Ammoniak ( $d = 0.880$ ), die mit 200 ccm Wasser verdünnt waren, 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Das so erhaltene feste Produkt wurde mit Wasser ammoniak-frei gewaschen und dann zwecks Entfernung der Zinkstaub-Reste mit Salzsäure digeriert. Der hierbei hinterbliebene Rückstand wurde aus Pyridin und dann aus Xylol umkrystallisiert. Er bildete hiernach schwach gelbe Nadeln, die bei 308<sup>0</sup> schmolzen und deren Lösungen eine violette Fluoreszenz zeigten.

0.1656 g Sbst.: 0.5704 g CO<sub>2</sub>, 0.0918 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>. Ber. C 93.7, H 6.25. Gef. C 93.9, H 6.16.

<sup>1)</sup> Barnett und Mitarbeiter, Soc. **123**, 380, 2549, 2631 [1923]; B. **57**, 1775 [1924]; Matthews, Soc. **129**, 236 [1926].

<sup>2)</sup> A. **420**, 135 [1920].