

236. E. Baumann und E. Fromm: Die Thioderivate des Benzaldehyds.

(Ueber Thioaldehyde. VI. Mittheilung.)

[Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Frd. Tiemann.]

1. Moleculargewichtsbestimmung polymerer Thioaldehyde.

Bevor wir in die Erörterung der Frage nach der Constitution der polymeren Thioaldehyde überhaupt eintreten konnten, war es erforderlich Aufschluss über die Grösse der Moleküle der schon bekannten Thioaldehyde zu gewinnen. Da die wenigsten dieser Körper ohne Zersetzung verflüchtigt werden können, war der geeignetste Weg zu diesem Ziele die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult's Methode. Als Lösungsmittel waren aber Eisessig und Benzol auszuschliessen, weil die Mehrzahl der in Betracht kommenden Körper in denselben zu schwer löslich ist. Dagegen leistete uns hierbei die besten Dienste das Naphtalin, welches ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für fast alle Sulfide ist. Erfahrungen über die Brauchbarkeit des Naphtalins als Lösungsmittel bei Raoult'schen Moleculargewichtsbestimmungen liegen von Raoult<sup>1)</sup>, Fabinyi<sup>2)</sup>, Eykmann<sup>3)</sup> und Beckmann vor, deren Beobachtungen über eine grosse Reihe von verschieden zusammengesetzten Stoffen sich erstrecken. Allein obschon die genannten Autoren auf Grund ihrer Versuche die ausgezeichnete Brauchbarkeit des Naphtalins als Lösungsmittel bei Raoult's Methode constatiren, sind sie doch von erheblich differenten Werthen für die moleculare Depression ausgegangen. Während Raoult die Zahl 82 hierfür aufstellte, berechnete sie Fabinyi im Mittel aus seinen Versuchen zu 85.6, und noch viel grösser und in entgegengesetzter Richtung liegend ist die Abweichung der von Eykmann für denselben Werth ermittelten Zahl. Eykmann fand bei einer Reihe verschiedenartig constituirter Körper für jene Constante Werthe, welche zwischen 68.3 und 76.6 sich bewegten, wobei zu bemerken ist, dass dieselbe in der Mehrzahl der Beobachtungen Eykmann's nur wenig von der Zahl 70 abwich. Eykmann erinnert den von Raoult und Fabinyi aufgestellten Werthen gegenüber daran, dass der nach der van t'Hoff'schen Formel aus der latenten Schmelzwärme berechnete Werth für Naphtalin die Zahl 69.4 ergebe, welche, auch in ausgezeichneter Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Eykmann's steht. Zu den gleichen Resultaten ist

1) Compt. rend. 103, 1308.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 38.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 203.

E. Beckmann<sup>1)</sup> kürzlich gelangt. Schon bei dieser Sachlage erschien es uns werthvoll, zunächst eigene Versuche über die Mol. Depression des Naphtalins anzustellen. Da Moleculargewichtsbestimmungen mit Anwendung des Naphtalins bei schwefelhaltigen Körpern (Sulfiden) überhaupt nicht vorliegen, war es ausserdem geboten, zunächst festzustellen, ob und mit welchem Resultate dabei die genannte Methode zu verwerthen ist.

Für die von uns zu untersuchenden Substanzen, welche sämmtlich ein hohes Moleculargewicht besitzen, war es günstig, dass das Naphtalin eine hohe Moleculardepression besitzt, ein Umstand, den auch Eykmann zu Gunsten der Anwendung des Phenols als Lösungsmittel geltend gemacht hat.

Wir bedienten uns eines Apparates, welcher einfacher als der Beckmann'sche, auch von dem von Eykmann empfohlenen, bei welchem letzterem eine Rührvorrichtung fehlt, in einigen Punkten verschieden ist. Wir fanden bei einigen vorläufigen Versuchen, dass bei den Concentrationen unserer Naphtalinlösungen, welche zum Theil erheblich geringer sind, als bei Eykmann's Versuchen, der Rührer nicht gut zu entbehren war.

Die Anordnung unseres Apparates erhellt aus der beigefügten Zeichnung: a ist ein starkwandiges cylindrisches Gefäss von 3 cm Durchmesser und 10 cm Länge, welches sich bei b zu einem offenen Fortsatze von 5 cm Länge erweitert. Als Verschluss dient ein becherförmiger Einsatz c, welcher in die Erweiterung so hineinpasst, dass er darin festsitzt; in demselben befinden sich 2 runde Oeffnungen für Thermometer und Rührer; letztere sind durch Korkscheiben d und e in den Oeffnungen frei aufgehängt.

Bei den Bestimmungen wird dieser Apparat bis an die bei b bezeichneten Linien in ein mit Wasser nahezu gefülltes Becherglas eingetaucht, welcher durch eine Gasflamme geheizt wird. Um nach erfolgtem Schmelzen nicht längere Zeit warten zu müssen, wird das Wasserbad durch Zugeben von kaltem Wasser auf die gewünschte Temperatur abgekühlt.

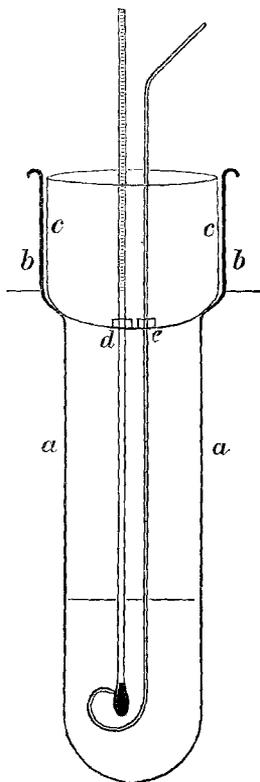
Bei früheren Versuchen bedienten wir uns statt des Glaseinsatzes c eines gewöhnlichen, doppelt durchbohrten Korkes, dabei stellte sich bald die Schwierigkeit ein, dass erhebliche Mengen von Naphtalin in die Bohrungen des Korkes sublimirten, wodurch der Rührer unbeweglich wurde. Eine solche Störung wird bei der geschilderten Versuchsanordnung dadurch, dass man den Boden des Glaseinsatzes, welcher zweckmässig noch mit Watte bedeckt wird, mit erwärmt, gänzlich ausgeschlossen.

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. VII, 328.

Unser Thermometer ist von 69 bis 72° in  $\frac{1}{20}$  Grade getheilt, so zwar, dass mit ziemlicher Sicherheit noch  $\frac{1}{100}$  Grade abgelesen werden können.

Das verwendete Naphtalin war das käufliche Präparat, welches aus Alkohol umkrystallisirt und, um die letzten Spuren von Alkohol zu vertreiben, auf dem Wasserbade eine Zeit lang geschmolzen erhalten wurde. Es schmolz bei wenig unter 79,5°. Zu jedem Versuche dienten 30 g Naphtalin. Die für die Erstarrungstemperaturen



notirten Werthe sind immer die Mittel von 3 Ablesungen, welche unter sich niemals um mehr als  $\frac{1}{100}$  bis  $\frac{2}{100}$  Grade differirten.

Bei den Bestimmungen des Werthes T konnten auch wir die von Raoult und Fabinyi aufgestellten Werthe von 82 bzw. 85 niemals erreichen.

Die von uns gefundenen Zahlen stimmen vielmehr mit den Eyckmann'schen Werthen (im Mittel 71.4) fast völlig genau überein, und fallen fast mit der aus der van t'Hoff'schen Formel berechneten Zahl (69.4) zusammen.

Es gibt zur Zeit nur wenige Trithioaldehyde und verwandte Körper, deren Moleculargewichte einwandfrei bestimmt sind. Wir haben uns deshalb auf 4 Substanzen für die Bestimmung des Werthes T beschränken müssen. Für diesen ergaben 7 Versuche im Mittel die Zahl 69.6, wobei Schwankungen von 67 bis 72 vorkamen.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse dieser Versuche:<sup>1)</sup>

Substanz	Formel	P	C	L	M	$\frac{C \cdot L \cdot M}{P \cdot 100} = T$
1. Trithioformaldehyd.	$C_3H_6S_3$	0.529	0.88	30	138	69
Derselbe . . . .	»	0.4265	0.74	30	138	72
2. $\alpha$ -Trithioacetaldehyd	$C_6H_{12}S_3$	0.4965	0.62	30	180	67
3. $\beta$ -Trithioacetaldehyd	$C_6H_{12}S_3$	0.4125	0.54	30	180	71
Derselbe . . . .	»	0.8615	1.08	30	180	67.7
Derselbe . . . .	»	1.7185	2.20	30	180	69.2
4. Trimethylen- tetrasulfid . . .	$C_3H_6S_4$	0.516	0.72	30	170	71

Im Mittel T = 69.6

Vom Trithioformaldehyd hat A. W. von Hofmann<sup>2)</sup> das Moleculargewicht durch die Dampfdichte ermittelt. Klinger<sup>3)</sup> bestimmte auf gleiche Weise das Moleculargewicht vom  $\alpha$ - und vom  $\beta$ -Trithioacetaldehyd, und erhielt dabei dieselben Werthe (für  $C_6H_{12}S_3$ ), welche A. W. von Hofmann<sup>2)</sup> bei dem früher sogenannten festen »Sulfaldehyd« (welcher, wie Klinger zeigte, ein nicht ganz reines Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Trithioaldehyd darstellte) beobachtet hatte. Vom Trimethylentetrasulfid hat E. Baumann<sup>4)</sup> nach Raoult's Methode mit Eisessig das Moleculargewicht bestimmt.

Da es von Interesse ist zu erfahren, wie die mittelst Eisessig und mit Naphthalin gefundenen Werthe bei denselben Substanzen unter einander stimmen, haben wir vom  $\alpha$ - und vom  $\beta$ -Trithioacetaldehyd mit der Eisessigmethode Bestimmungen ausgeführt, und stellen die hierbei erzielten Werthe mit den aus den T-Bestimmungen des Naphthalins berechneten Zahlen neben einander. Das Trimethylensulfid ist in Eisessig nicht hinreichend löslich. Vom Trimethylentetrasulfid liegen beide Bestimmungen schon vor:

<sup>1)</sup> Die Buchstaben bedeuten wie üblich: P = Gewicht der Substanz in Grammen, C = beobachtete Depression in Graden, L = Gewicht des Lösungsmittels in Grammen, M = Moleculargewicht, T = moleculare Depression.

<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 588.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XI, 1024.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXIII, 1871.

## Moleculargewicht:

Substanz	In Naphtalin (T=70)	In Eisessig (T=39)	Theorie
$\alpha$ -Trithioacetaldehyd .	188	184	180
$\beta$ -Trithioacetaldehyd .	178,5	185	180
Trimethylentetrasulfid	167	177 u. 165	170

## 2. Die Thiobenzaldehyd.

Mit diesem Namen werden zur Zeit 3 verschiedene Substanzen bezeichnet, deren Moleculargewichte nicht bekannt sind:

1. Der  $\alpha$ -Thiobenzaldehyd, welchen Laurent durch Einwirkung von Schwefelammonium auf eine weingeistige Lösung von Bittermandelöl dargestellt hat. Nach Klinger ist dieses Product identisch mit dem von ihm durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl gewonnenen Körper. Er ist amorph, erweicht zwischen 83—85° und schmilzt bei etwas höherer Temperatur, er löst sich leicht in Benzol und Chloroform, in Alkohol ist er unlöslich. Aus der Benzollösung wird er durch Alkohol gefällt.

2. Der  $\beta$ -Thiobenzaldehyd, welchen Klinger durch Einwirkung einer geringen Menge von Jod auf die Benzollösung des  $\alpha$ -Thiobenzaldehyds erhalten hat. Schmelzpunkt 225—226°. Er entsteht als Hauptproduct bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Benzaldehyd in weingeistiger Salzsäure, ferner durch die Einwirkung von Jod auf die Benzollösung des  $\gamma$ -Thiobenzaldehyds in wenigen Minuten, langsamer beim Stehen einer Lösung von  $\gamma$ -Thiobenzaldehyd in Jodäthyl. Er krystallisirt mit Benzol zu der Verbindung  $3(C_7H_6S) + C_6H_6$ . Dieser Umstand wies schon darauf hin, dass der  $\beta$ -Thiobenzaldehyd trimolecular sei, war aber dafür noch kein endgiltiger Beweis. Er ist in Benzol, Alkohol, Aether, Eisessig sehr schwer löslich, und kann am besten aus heissem Benzol oder siedendem Eisessig umkrystallisirt werden.

3. Der von uns vorläufig als  $\gamma$ -Thiobenzaldehyd bezeichnete Körper, welcher als Nebenproduct bei der Darstellung der  $\beta$ -Modification entsteht und reichlich gebildet wird, wenn man Schwefelwasser bei Gegenwart von wenig Salzsäure und bei niederer Temperatur auf Bittermandelöl einwirken lässt. Schmelzpunkt 167°. Er ist in Benzol und in Chloroform viel leichter löslich als die  $\beta$ -Modification und geht mit Jod oder mit Jodäthyl in die  $\beta$ -Modification über<sup>1)</sup>.

Von einer früher als  $\gamma$ -Modification des Thiobenzaldehyds angesehenen Substanz, welche bei 60—70° schmilzt, hat Klinger<sup>2)</sup> gezeigt, dass sie identisch mit dem Benzyldisulfid ist.

<sup>1)</sup> Baumann und Fromm loc. cit.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 862.

Von diesen Thiobenzaldehyden entspricht die  $\beta$ -Modification hinsichtlich der Art ihrer Bildung ebenso sehr als durch ihre Eigenschaften dem  $\beta$ -Trithioacetaldehyd, während in dieser Beziehung die  $\gamma$ -Modification des Thiobenzaldehyds dem  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd gleich kommt und von nun ab als  $\alpha$ -Trithiobenzaldehyd bezeichnet wird.

Die Moleculargewichtsbestimmungen zeigten in der That, dass beide Körper trimolecular sind:

	g Sub- stanz	g Naph- talin	beob. De- pression	Moleculargewicht Gefunden	Berechnet für $(C_7H_6S)_3$
$\beta$ -Trithiobenzaldehyd Schmp. 225°.	0.515	30	0.36°	342	366
$\alpha$ -Trithiobenzaldehyd Schmp. 167°.	0.6235	30	0.40°	364	366

Ganz andere Werthe ergaben sich bei der Moleculargewichtsbestimmung der nach Laurent und nach Klinger dargestellten amorphen Thiobenzaldehyde. Bei der Bereitung des Thiobenzaldehyds nach Klinger's Vorschrift beobachteten wir, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von reinem Benzaldehyd in den von Klinger angegebenen Verhältnissen keineswegs alsbald der in Alkohol unlösliche Körper sich abscheidet, sondern dass die mit Schwefelwasserstoff gesättigte alkoholische Lösung viele Stunden lang fast völlig klar bleibt; sehr allmählich tritt eine Trübung ein und erst nach Tagen entsteht eine merkliche Abscheidung jenes Körpers, der sich an den folgenden Tagen weiter vermehrt, bis nach 8—10 Tagen der Geruch nach Schwefelwasserstoff völlig verschwunden ist. Wendet man benzoësäurehaltiges Bittermandelöl an, so tritt die genannte Reaction früher ein und ist viel schneller beendet als bei Anwendung von reinem Bittermandelöl. Das Product ist in beiden Fällen das gleiche. Die Reinigung dieser Substanzen geschah, wie Klinger es vorschreibt, durch Lösen derselben in Benzol und Fällen der Benzollösung mit Alkohol. Dabei erhält man in jedem Falle zunächst eine zähe mehr oder weniger röthlich gefärbte Masse, welche unter der Luftpumpe allmählich völlig erhärtet, nachdem Reste von zurückgehaltenem Benzol abgedunstet sind. Zu den Bestimmungen dienten die sorgfältig getrockneten Präparate, welche zwischen 80 und 90° erst sinterten, dann schmolzen.

#### Moleculargewichtsbestimmungen:

	g Sub- stanz	g Naph- talin	beob. De- pression	Moleculargewicht Gefunden	Berechnet für $(C_7H_6S)_{10}$
1. Thiobenzaldehyd	1.556	30	0.30°	1210	1220
nach Laurent	1.575	30	0.30°	1225	1220

2. Thiobenzaldehyd nach Klinger (aus reinem Benzaldehyd . . .)	g Sub- stanz	g Naph- talin	beob. De- pression	Moleculargewicht	
				Gefunden	Berechnet für $(C_7H_6S)_9$
	2.2745	30	0.50 <sup>0</sup>	1062	1098

Das Verhalten dieser Körper spricht dafür, dass sie nicht eine einheitliche Verbindung sondern eine Gemenge ähnlicher Stoffe darstellen, welche sämmtlich ein hohes Molekül besitzen müssen. Durch den Versuch wird nicht ohne Weiteres zu entscheiden sein, ob ein Körper des 9 oder 10fachen Moleküls vom Thiobenzaldehyd ( $C_7H_6S$ ) vorliegt. Man muss sich aber hierbei erinnern, dass die höchste nach der Raoult'schen Methode gefundene Zahl immer die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat. Manche Umstände sprechen sogar dafür, dass die obigen Werthe noch etwas zu niedrig sind, und dass dem Hauptbestandtheil vielleicht die Formel  $(C_7H_6S)_{12}$  zukommt (s. u.). Wie dem aber auch sein mag, unsere Versuche zeigen jedenfalls zur Evidenz, dass die nach Laurent und Klinger gebildeten Thiobenzaldehyde mit den Trithioaldehyden ganz und gar nichts zu thun haben.

Wir haben indessen nicht unterlassen, zu prüfen, ob nicht etwa durch wiederholtes Lösen und Fällen des Klinger'schen Körpers nicht noch ein anderer Thiobenzaldehyd wenn auch in kleinen Mengen abgeschieden werden könne. Dabei wurde lediglich festgestellt, dass durch das wiederholte Lösen und Erwärmen des Präparates eine partielle Verwandlung desselben in den in Benzol sehr schwer löslichen  $\beta$ -Thiobenzaldehyd (Schmelzpunkt 225<sup>0</sup>) sehr allmählich bewirkt wird, während der grössere in Benzol leicht lösliche Theil von dem ursprünglichen Product in Nichts verschieden war.

Da die Präparate des polymeren Thiobenzaldehyds weder durch die Art ihrer Darstellung noch durch ihre Eigenschaften ihre Reinheit verbürgten, und nur wenige zum Theil vor sehr langer Zeit (1833) angestellte Analysen derselben vorliegen, haben wir die von uns gewonnenen Substanzen analysirt:

#### Analysen des polymeren Thiobenzaldehyds:

I. Präparat nach Laurent, welches bei 70<sup>0</sup> erweichte, bei 90<sup>0</sup> geschmolzen war, farbloses Pulver.

0.1619 g Substanz gaben 0.4025 g Kohlensäure = 67.82 pCt.  
Kohlenstoff und 0.0745 g Wasser = 5.13 pCt. Wasserstoff.

0.1015 g Substanz gaben 0.2015 g Baryumsulfat = 27.26 pCt.  
Schwefel.

II. Präparat aus benzoösäurefreiem Bittermandelöl nach Klinger, schwach roth gefärbt, erweicht bei 70<sup>0</sup>, sintert bei 80—83<sup>0</sup> und ist bei 90<sup>0</sup> geschmolzen.

0.1833 g Substanz gaben 0.4587 g Kohlensäure = 67.95 pCt. Kohlenstoff und 0.0825 g Wasser = 5 pCt. Wasserstoff.

0.109 g Substanz gaben 0.2135 g Baryumsulfat = 26.9 pCt. Schwefel.

III. Präparat aus Bittermandelöl, welches viel Benzoësäure enthält, verhielt sich beim Erhitzen wie II.

0.2145 g Substanz gaben 0.5363 g Kohlensäure = 68.21 pCt. Kohlenstoff und 0.0945 g Wasser = 4.89 pCt. Wasserstoff.

0.111 g Substanz gaben 0.2145 g Baryumsulfat = 26.54 pCt. Schwefel.

Die aus allen 3 Producten erhaltenen Werthe stimmen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, mit der Formel eines polymeren Thiobenzaldehyds annähernd überein. Indessen sind die für den Schwefel gefundenen Werthe von 0,3 bis zu 1 pCt. zu hoch, während der Kohlenstoffgehalt um einen ungefähr gleichen Betrag zu niedrig sich ergibt:

	I.	II.	III.	Berechnet für $(C_7H_6S)_x$
C	67.82	67.95	68.21	68.85 pCt.
H	5.13	5.00	4.89	4.92 »
S	27.26	26.90	26.54	26.23 »
	100.21	99.85	99.64	100.00 pCt.

Ob die Ursache der Abweichung der Analysen von den berechneten Werthen in einer geringen Beimengung von freiem Schwefel zu suchen ist, oder ob eine schwefelreichere Substanz dem polymeren Thiobenzaldehyd beigemischt ist, wird schwer zu entscheiden sein. Es ist aber daran zu erinnern, dass gerade das Präparat I, bei welchem die grössten Differenzen der gefundenen und der berechneten Werthe sich finden, unter Bedingungen gewonnen wurde, durch welche eine Beimengung von Schwefel sehr leicht bewirkt werden kann.

Bei verschiedenen Darstellungen des Laurent'schen Thiobenzaldehyds haben wir beobachtet, dass aus der von dem Hauptproduct der Reaction abfiltrirten Flüssigkeit beim Stehen tafelförmige Krystalle sich absonderten, deren Menge immer gering blieb. Dieselben waren in Wasser unlöslich, in Chloroform leicht, in Aether etwas schwer, und in Alkohol sehr schwer löslich. Ihr Schmelzpunkt lag bei 126°. Beim Erhitzen für sich oder mit Alkali entwickelte diese Substanz Ammoniak.

0.200 g derselben gaben 6 ccm Stickstoff bei 16° und 735 mm Druck = 3.38 pCt. Stickstoff.

Diese Substanz ist nichts anderes, als das von Laurent<sup>1)</sup> dargestellte Thiobenzaldin  $C_{21}H_{19}NS_2$ , für welches ein Stickstoffgehalt

<sup>1)</sup> Durch längere Einwirkung von wässrigem Schwefelammonium auf Benzaldehyd, Ann. chem. pharm. 38, 323.

von 4.01 pCt. sich berechnet. Das Thiobenzaldin schmilzt nach Laurent bei 125—126°. Einen weiteren Beleg der Identität beider Körper ergab die Moleculargewichtsbestimmung:

g Subst.	g Naphtalin	beob. Depression	Moleculargewicht	
			Gef.	Ber. f. $C_{21}H_{19}NS_2$
0.4035	30.0	0.29°	324	349

Aus dem bisher Mitgetheilten geht hervor, dass man auf allen bis jetzt bekannten Wegen, welche zur Bildung von Thioderivaten des Benzaldehyds führen, immer nur 2 Trithioaldehyde erhält, von welchen der niedriger schmelzende (frühere  $\gamma$ -Modification) als  $\alpha$ -Trithiobenzaldehyd zu bezeichnen ist, während der frühere  $\beta$ -Thiobenzaldehyd die genauere Benennung  $\beta$ -Trithiobenzaldehyd erhält.

Der frühere  $\alpha$ -Thiobenzaldehyd (Laurent und Klinger) verliert dagegen die Bezeichnung  $\alpha$  und wird am einfachsten polymerer Thiobenzaldehyd schlechtweg genannt. Seine Analogon in der aliphatischen Reihe ist der polymere Thioformaldehyd von Wohl.

Es erübrigt an dieser Stelle noch einige Bemerkungen über die Art der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Bittermandelöl hinzuzufügen.

Leitet man Schwefelwasserstoff in trockenes Bittermandelöl, so wird derselbe langsam aber merklich absorbirt, indem das Oel allmählich syropdicke Consistenz annimmt. Nach einigen Tagen bemerkt man die Abscheidung kleiner Wassertröpfchen in demselben und bei längerem Stehen im verschlossenen Gefässe verschwindet der Geruch des Schwefelwasserstoffs vollständig. Das Reactionsproduct enthält immer unverändertes Bittermandelöl, welches durch Behandlung mit Alkohol von dem schwefelhaltigen Producte getrennt werden kann. Letzteres ist frisch bereitet zum Theil in Alkali löslich, verliert diese Eigenschaft aber bald, namentlich wenn es unter Alkohol aufbewahrt wird. Der in Alkalien lösliche Körper spaltet beim Erwärmen mit Bleilösung leicht Schwefelwasserstoff ab, eine Eigenschaft, welche die polymeren Thiobenzaldehyde nicht mehr zeigen.

Dieselben Producte erhält man, wenn man Schwefelwasserstoff in Bittermandelöl leitet, welches unter Wasser sich befindet, auch hier entsteht bald der polymere Thiobenzaldehyd.

In keinem Falle wird aber bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff allein auf das Bittermandelöl ein Trithioaldehyd gebildet. Wird der polymere Thiobenzaldehyd mit Benzol wiederholt erwärmt (s. oben) oder mit wenig Salzsäure erhitzt<sup>1)</sup> oder mit Jod, Jodäthyl oder Säurechloriden (Klinger l. c.) behandelt, so entsteht immer der  $\beta$ -Trithiobenzaldehyd.

<sup>1)</sup> Böttinger, Diese Berichte XII, 1057.

Dass indessen der polymere Thiobenzaldehyd nicht das erste Product der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf den Benzaldehyd ist, beobachtet man am deutlichsten, wenn die weingeistige Lösung von reinem Bittermandelöl mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird. Diese Lösung bleibt (bei Ausschluss von Säure) viele Stunden lang klar, und die Abscheidung der in Alkohol unlöslichen schwefelhaltigen Producte schreitet sehr langsam fort, auch nachdem sie einmal begonnen hat. Entfernt man durch Kohlensäure den freien Schwefelwasserstoff aus der alkoholischen Lösung, so giebt Bleiacetat eine anfanglich gelbe Fällung, welche allerdings bald durch Bildung von Schwefelblei schwarz wird.

Die zuletzt genannten Erscheinungen zeigen an, dass der Benzaldehyd, wie die Aldehyde der aliphatischen Reihe, zunächst mit Schwefelwasserstoff zu einem Oxymercaptan ( $C_6H_5CH<\begin{smallmatrix} OH \\ SH \end{smallmatrix}$ ) sich vereinigt. Dieses ist aber viel unbeständiger als die aus Formaldehyd und Acetaldehyd gebildeten Oxymercaptane und geht bald, ohne dass wasserentziehende Mittel einwirken (in der alkoholischen Lösung kann hierbei allerdings die wasserentziehende Wirkung des Alkohols in Betracht kommen) in den polymeren Thiobenzaldehyd über. Ob dieser einen einheitlichen Körper darstellt, ist mehr als fraglich. Wahrscheinlich besteht er aus einem Gemenge von polymeren Thioaldehyden, welche aber immer durch die Vereinigung einer wesentlich grösseren Zahl von Molekülen, als drei, gebildet sind. Bei diesen Körpern ist ausserdem auch noch Stereoisomerie möglich.

Die Trithiobenzaldehyde sind völlig geruchlos. Die nach Laurent oder Klinger gewonnenen Präparate des polymeren Thiobenzaldehyds riechen, frisch bereitet, stark lauchartig. In dem Masse aber als diese Körper durch Lösen und Wiederfällen gereinigt werden, nimmt der Geruch ab und verschwindet schliesslich. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass in dem ersten Producte der monomoleculare Thiobenzaldehyd in geringer Menge enthalten ist, oder dass er aus einem Bestandtheile dieses Productes ( $C_6H_5CH<\begin{smallmatrix} SH \\ OH \end{smallmatrix}$ ) leicht abgespalten wird.

Freiburg i. Br., Universitätslaboratorium.