

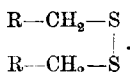
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität
Würzburg.

Ueber Thioderivate aromatischer Aldehyde und
Ketone und ihre Entschweflung;

von *W. Manchot* und *Chr. Zahn*.

(Eingelaufen am 21. December 1905.)

In einer in diesen Annalen publicirten Abhandlung haben *Manchot* und *Krische*¹⁾ über die durch Schwefelammonium entstehenden Thioderivate aromatischer Ketone und ihre Entschweflung berichtet. Wir haben jetzt die entsprechenden Thioderivate aromatischer Aldehyde, welche *Baumann* und *Fromm*²⁾ nur gestreift haben, zum Vergleich einer ausführlichen Untersuchung unterzogen. Man erhält durch die Einwirkung alkoholischen Schwefelammoniums prachtvoll krystallisirende Disulfide vom Typus



Bei der Entschweflung liefern diese — meist ziemlich glatt — Dibenzyllderivate, welche ebenfalls gut krystallisiren.

**I. Einwirkung von Schwefelammonium auf
aromatische Aldehyde;**

(nach Versuchen von *Chr. Zahn*).

Dithiopiperonal.

Zur Darstellung dieses Disulfides sättigt man absoluten Alkohol mit Ammoniak und leitet so lange trocknen Schwefelwasserstoff ein, bis eine minimale Abscheidung von Krystallen

¹⁾ Diese Annalen **337**, 170.

²⁾ Vergl. unten bei Dithioanisaldehyd.

eintritt. In je 200 ccm dieser fast farblosen Lösung werden 15 g feingepulvertes Piperonal eingetragen. Der Aldehyd geht glatt in Lösung. Nach kurzem Stehen beginnt das Gemisch sich zu trüben und scheidet einen voluminösen, flockigen Niederschlag aus, der langsam zu Boden sinkt. Dieser verschwindet jedoch allmählich fast ganz und es treten nunmehr krystallinische Gebilde auf. Man lässt etwa zwei bis vier Wochen unter öfterem Umschütteln an einem kühlen Orte stehen, filtrirt dann die Krystallmasse ab und wäscht sie mit Wasser aus, bis sie ganz weiss ist. Aus einer Mischung von Weingeist und Aceton umkrystallisirt, schmilzt das Product bei $69,5^{\circ}$. Ausbeute 10 g aus 15 g Piperonal.

- I. 0,1565 g gaben 0,3295 CO_2 und 0,0642 H_2O .
 II. 0,1626 g „ 0,3422 CO_2 „ 0,0640 H_2O .
 III. 0,1554 g „ 0,2220 BaSO_4 .
 IV. 0,3925 g „ in 20 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von $0,310^{\circ}$.
 V. Desgl. 0,1036 g in 20,8 g Benzol $0,085^{\circ}$.

Berechnet für		Gefunden				
	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4$	I.	II.	III.	IV.	V.
C	57,48	57,42	57,39	—	—	—
H	4,20	4,55	4,40	—	—	—
S	19,16	—	—	19,58	—	—
M	334	—	—	—	335	336

Dithiopiperonal löst sich sehr leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Eisessig, Benzol, Aceton und Weingeist. Aus Weingeist und Aceton krystallisirt es beim raschen Abkühlen in gut ausgebildeten, kurzen, prismatischen Krystallen, welche an den Enden schiefe Flächen besitzen (Mikroskop), beim langsamen Umkrystallisiren bilden sich oft sehr lange Spiesse, welche aus kleinen Krystallen zusammengesetzt sind.

Natronlauge löst den Thioaldehyd auch in der Wärme nicht. Durch Natriumäthylat wird leicht Schwefel abgespalten, ebenso beim Erhitzen mit Kupfer. Mit concentrirter Schwefel-

säure übergossen, färbt sich die Substanz carminroth, die Färbung wird durch Eisenchlorid dunkler.

Reduction zu Mercaptan. 2 g Disulfid wurden in Eisessiglösung mit Zinkstaub 10 Minuten erhitzt. Man giesst darauf unter Kühlung in überschüssige Natronlauge, wobei der grösste Theil in Lösung geht, filtrirt, versetzt mit Salzsäure und destillirt im Dampfstrom. Hierbei geht ein gelbliches Oel über, welches einen widerlichen, jedoch nicht sehr starken Geruch besitzt. Es löst sich leicht in Aether, Alkohol und Eisessig. Aus der alkoholischen Lösung fällt Bleiacetat ein voluminöses, goldgelbes Bleisalz, mit Kupferlösung entsteht ein etwas heller gefärbtes Kupfersalz. Silbernitrat fällt ein grünlichgelbes gallertartiges Silbersalz, welches sich bei mehrtägigem Stehen dunkel färbt. Es wurde mit Weingeist ausgewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

0,2352 g hinterliessen 0,0918 Ag.

Berechnet für	Gefunden
$C_8H_7O_2SAg$	
39,27	39,03

Durch alkoholische Jodlösung wird das Mercaptan glatt in das Disulfid zurückverwandelt.

Dithiopiperonalsulphydrat.

Lässt man auf Piperonal statt des nach der obigen Vorschrift angewendeten Ammoniumsulfids ein sehr schwefelwasserstoffreiches Agens einwirken, so erhält man ein höher geschwefeltes Product. Zur Darstellung dieses Körpers leitet man in absoluten Alkohol zunächst Ammoniak und dann so lange Schwefelwasserstoff ein, bis ein dicker Krystallbrei entsteht. In je 150 ccm der aufgerührten Flüssigkeit trägt man 10 g Piperonal ein, welches sich vollständig auflöst. Nach wenigen Minuten aber fällt ein voluminöser Niederschlag aus, der sich langsam zusammenballt und sich zum Theil in Form eines zähen, rothen Harzes auf dem Boden des Gefässes festsetzt.

zum Theil wie es scheint, besonders bei längerem Stehen, sich wieder auflöst. Aus dem harzigen Bodensatz wachsen nach einigen Stunden weisse Krystalle heraus, welche sich noch einige Tage hindurch vermehren. Nach etwa drei Wochen wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus einer Mischung von Aceton und Weingeist umkrystallisirt. Schmelzpunkt 113° . Der Körper löst sich ziemlich leicht in Chloroform, Benzol, Aceton. Von kaltem Aether und absolutem Alkohol wird er kaum gelöst. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man sehr schöne, mehrere Millimeter lange, feine Nadeln (unter dem Mikroskop lange Prismen).

I.	0,1637 g	gaben	0,3117 CO_2	und	0,0668 H_2O .
II.	0,2033 g	"	0,3881 CO_2	"	0,0787 H_2O .
III.	0,1512 g	"	0,2889 CO_2	"	0,0578 H_2O .
IV.	0,2468 g	"	0,4727 CO_2	"	0,0950 H_2O .
V.	0,1229 g	"	0,2338 BaSO_4 .		
VI.	0,1720 g	"	0,3292 BaSO_4 .		
VII.	0,1577 g	"	0,3034 BaSO_4 .		
VIII.	0,1554 g	"	0,2944 BaSO_4 .		

0,1559 g gaben in 24,68 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von $0,09^{\circ}$:

Berechnet für



C	52,18
H	4,34
S	26,08

Gefunden

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
51,9	52,0	52,1	52,2	—	—	—	—
4,5	4,3	4,3	4,3	—	—	—	—
—	—	—	—	26,1	26,3	26,4	26,0
371	—	—	—	—	—	—	—

Die Ausbeute ist eine gute (bis zu 100 pCt. des angewandten Piperonals), wechselt aber ziemlich, denn bei der Darstellung des Dithiokörpers einerseits, wie dieses Sulphydrates andererseits, kann man in den ursprünglichen Mutterlaugen ein

Gemisch beider Körper nachweisen, wobei je nach den Versuchsbedingungen der eine oder der andere Körper überwiegt.

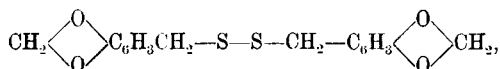
Sehr verbessert wird die Ausbeute an dem schwefelreicheren Körper, wenn man nach dem Eintragen des Aldehyds das Reaktionsgemisch auf der Schüttelmaschine mehrere Tage lang energisch schüttelt. In diesem Falle kommt es nicht zu einer so starken, am Boden des Gefässes klebenden Harzabscheidung und man findet schliesslich neben den Krystallen nur noch sehr wenig Harz. Dieses Verfahren hat sich auch bei anderen Sulfiden bewährt. Löste man noch Schwefelblumen in dem Schwefelammonium auf, so wurde die Bildung des Dithiokörpers fast ganz zurückgedrängt.

Der Schwefel ist in diesem Körper ziemlich locker gebunden, denn schon bei einigem Stehen mit einer kalten Natriumäthylatlösung, leichter noch in der Wärme, wird Schwefel abgespalten, ebenso, wenn man eine Xylollösung des Körpers mit Kupferpulver kocht. Quecksilber- und Bleilösung geben keinen Niederschlag. In Natronlauge ist der Körper unlöslich.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig erhält man wie bei dem Disulfid ein Oel, welches durch seinen Geruch und sein Verhalten gegen Metallsalze sich als Mercaptan zu erkennen giebt.

Constitution der beiden Thioderivate des Piperonals.

Die Constitution des Körpers $C_{16}H_{14}S_2O_4$ ist wegen seiner Reducirbarkeit zu einem Mercaptan die eines Disulfides



man kann ihn somit auch als Piperonylsulfid bezeichnen.

Da der um H_2S reichere Körper $C_{16}H_{16}S_3O_4$ sich bei der Reduction analog verhält, und aus dem Disulfid gewonnen werden kann, wenn man mit H_2S -reichem Schwefelammonium mehrere Stunden auf 100° erhitzt, so muss er in naher Be-

ziehung zu dem Disulfid stehen. Indessen ist schwer zu sagen, in welcher Weise das dritte S-Atom gebunden ist. Eine Formulierung im Sinne der von Klinger für ein aus Benzalchlorid und Kaliumsulfhydrat gewonnenes Product aufgestellten Formel:



würde hier offenbar auch keine Auskunft geben.

Dithiovanillin.

Absoluter Alkohol wurde mit Ammoniak gesättigt und darauf in die eine Hälfte dieser Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur beginnenden Krystallausscheidung eingeleitet. Darauf gab man die andere Hälfte des alkoholischen Ammoniaks hinzu. In je 125 ccm dieser Schwefelammoniumlösung trug man 5 g feingepulvertes Vanillin ein, welches sich leicht auflöste. Nach wenigen Minuten erfolgte Trübung und dann schied sich ein sehr voluminöser, weisser Niederschlag aus, der sich beim Schütteln mehr zusammenballte. Dieser Niederschlag verschwand jedoch nach einigen Stunden grösstentheils, zum Teil setzte er sich am Boden des Gefässes fest.

Innerhalb eines Tages bedeckte sich dann allmählich die Gefässwand mit rundlichen, warzenförmigen Gebilden, die nach etwa einer Woche durch Abgiessen von der Mutterlauge befreit und mit Wasser verrieben wurden. Nach dem Absaugen und Auswaschen erhielt man ein krystallinisches, weisses Pulver. Ausbeute: 16 g aus 15 g Vanillin.

Aus einer Mischung gleicher Theile Wasser und Weingeist mehrmals umkrystallisirt, schmilzt dieses Product bei 129° bis 130°. Es krystallisirt in dünnen Blättchen. Aceton, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und andere Solventien lösen es leicht.

0,2114 g gaben 0,4400 CO₂ und 0,1116 H₂O.

0,1828 g „ 0,2512 BaSO₄.

0,2400 g „ in 14,95 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,125°.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}S_2O_4$	Gefunden
C	56,80	56,76
H	5,32	5,9
S	18,93	18,87
M	338	344

Concentrirte Schwefelsäure macht Schwefel frei; auf Zusatz von $FeCl_3$ entsteht keine charakteristische Färbung (vergl. den entschwefelten Körper unten). Der Schwefel ist ziemlich locker gebunden. Schon durch heisse Natronlauge wird er abgespalten, ebenso durch Kupfer bereits beim Siedepunkte der alkoholischen Lösung. Wahrscheinlich gelangen eben deshalb Reductionsversuche mit Zinkstaub und Eisessig nicht; thatsächlich beobachtete man hierbei Auftreten von Schwefelwasserstoff.

Dithiobromvanillin entsteht auf analoge Weise aus dem nach Tiemann³⁾ bereiteten Bromvanillin. Es ist leicht löslich in den meisten Solventien; aus Toluol umkrystallisirt schmilzt es bei 159° .

0,1407 g gaben 0,1061 AgBr und 0,1338 $BaSO_4$.

0,1640 g „ in 20 g Naphtalin eine Gefrierpunktserniedrigung von $0,127^{\circ}$.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}Br_2S_2O_4$	Gefunden
Br	32,26	32,10
S	12,9	13,06
M	498	463

Um zu erkennen, ob die Fällungen, welche Lösungen von Dithiovanillin mit Quecksilber- und Bleisalzen geben, nur durch die Gegenwart des Hydroxyls veranlasst werden, wurde die Dibenzoylverbindung dargestellt. Sie krystallisirt aus Alkohol, in dem sie auch in der Hitze schwer löslich ist, in verfilzten Nadelchen vom Schmelzp. $133-135^{\circ}$. Mit Quecksilber- und Bleilösung giebt sie keine Niederschläge.

0,1610 g gaben 0,1376 $BaSO_4$.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 615.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{30}H_{26}O_6S_2$	
S	11,7	11,7

Natronlauge löst nicht. Denselben Körper erhält man aus Benzoylvanillin.

Dithiosalicylaldehyd.

4 g Salicylaldehyd wurden in 100 ccm der nach den Angaben beim Vanillinderivat bereiteten Ammoniumsulfidlösung eingetragen. Momentan erfolgt unter schwacher Selbsterwärmung eine dicke, weisse Fällung, die aber bereits nach einer Viertelstunde wieder vollständig gelöst ist. Nach einer Woche wurde in Wasser gegossen und die nach weiteren 24 Stunden allmählich abgeschiedenen prachtvollen, schneeweissen Nadeln abfiltrirt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Product ist in den meisten Solventien sehr leicht löslich. Aus Alkohol krystallisirt der Körper mit Krystallalkohol, welcher bei mehrstündigem Liegen an der Luft ziemlich vollständig verschwindet. Für die Analyse wurde die Substanz deshalb bei 90° getrocknet. Die alkoholhaltige Substanz beginnt bereits bei 85° zu schmelzen, während der Schmelzpunkt der alkoholfreien Substanz bei 103,5° liegt. Zum Umkrystallisiren dient am besten ein Gemisch von zwei Theilen Wasser und einem Theil Alkohol. Hierbei erhält man zunächst leicht milchige Abscheidungen, welche durch Reiben und Schütteln allmählich den Körper in silberweiss glänzenden, flimmernden Krystallen liefern. Unter dem Mikroskop erkennt man dieselben als sehr gut ausgebildete, lange Prismen.

0,2360 g, bei 90° getrocknet, gaben 0,5248 CO₂ und 0,1136 H₂O.

0,1622 g gaben 0,2692 BaSO₄.

0,2312 g „ in 20,9 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,205°.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}S_2O_2$	
C	60,43	60,64
H	5,04	5,38
S	23,02	22,84
M	278	286

Quecksilber- und Bleilösungen geben dicke, weisse Niederschläge, ammoniakalische Silberlösung bewirkt Gelbfärbung, die allmählich dunkel wird. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird auf Zusatz von FeCl_3 beim Erwärmen geröthet. Mit Kupferlösung erhält man keinen Niederschlag. Natron und Soda spalten beim Kochen leicht Schwefel ab. Bei der Reduction konnte deshalb, wie bei dem Vanillinderivat, ein Mercaptan nicht gefasst werden, dagegen wurde reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung beobachtet.

Dithioanisaldehyd.

Baumann und Fromm⁴⁾ haben diesen Körper neben mehr oder weniger harzigen Producten bei der Behandlung von Anisaldehyd mit farblosem Schwefelammonium gewonnen. Die lästigen Nebenproducte lassen sich ganz vermeiden, wenn man die oben beim Vanillin gegebene Vorschrift befolgt, d. h. auf 5 g Aldehyd 125 ccm des nach dieser Vorschrift bereiteten Schwefelammoniums anwendet. Unter geringer Selbsterwärmung entstand eine voluminöse gelbliche Fällung, welche drei Tage lang mit der Reactionsflüssigkeit tüchtig geschüttelt und dann abgesaugt wurde. Nach dem Auswaschen mit Wasser hinterblieb ein pulveriger, weisser Niederschlag. Ausbeute 4 g. Die Mutterlauge mit Wasser versetzt gab etwa 1 g. Das Product war schon ziemlich rein und zeigte nach öfterem Umkrystallisiren aus Weingeist den Schmelzp. 101° . Es bildet lange, an den Enden zugespitzte Nadeln. Eine Angabe über den Schmelzpunkt fehlt bei Baumann und Fromm. Zur Feststellung der Identität wurden deshalb Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Molekulargewicht nochmals bestimmt und der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_2$ genau entsprechend gefunden.

Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid giebt die Substanz prachtvolle Rothfärbung.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1455.

Bei der Reduction erhielten Baumann und Fromm ein Mercaptan.

Dithio-p-dimethylamidobenzaldehyd

(nach Versuchen von G. Kränzlein).

5 g p-Dimethylamidobenzaldehyd werden in 75 ccm des wie oben bereiteten Schwefelammoniums eingetragen. Er löst sich leicht auf, wobei die Flüssigkeit sich orange färbt. Nach wenigen Minuten trübt sich die Lösung und scheidet bald einen voluminösen Niederschlag ab, der sich, besonders beim Schütteln, zusammenballt und harzig wird. Aus diesem Harz wachsen allmählich im Laufe einiger Wochen lange, spitze Krystalle heraus, wobei die Menge des Harzes abnimmt, aber auch nach Monaten nicht ganz verschwindet. Die abfiltrirten und mit Wasser ausgewaschenen Krystalle zeigen bereits fast den richtigen Schmelzpunkt. Letzterer liegt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 83,5°. Die Substanz bildet lange, zugespitzte Prismen.

Die Ausbeute ist gut; sie wird verbessert und die Darstellung wesentlich beschleunigt, wenn man den Ansatz mehrere Tage auf die Schüttelmaschine bringt. Nach fünf bis acht Tagen ist das Harz vollständig in Krystalle verwandelt und man erhielt so nach 5 Tagen aus 10 g Aldehyd circa 16 g Rohproduct, aus welchem 14 g des bei 83° schmelzenden Körpers resultirten. Weit rascher noch erfolgte die Reaction, als man 1 g Aldehyd mit 15 ccm Schwefelammonium im zugeschmolzenen Rohre zwei Stunden auf 100—120° erhitzte. Bei längerem und höherem Erhitzen, z. B. während sechs Stunden auf 150—170°, entstand indess ein gelbbrauner Körper vom Schmelzp. 190° bis 200° neben einem braunen Oel.

0,2813 g gaben 0,6677 CO₂ und 0,1876 H₂O.

0,1766 g „ 0,2424 BaSO₄.

0,1623 g „ 12,6 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

0,2575 g gaben in 21,1 g Benzol eine Gefrierpunktniedrigung von 0,20°.

0,4424 g gaben in 21,1 g Benzol 0,34°.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{24}N_2S_2$	
C	65,06	64,74
H	7,23	7,49
N	8,43	8,87
S	19,26	18,87
M	332	323 327

Das Sulfid ist schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich; in den meisten übrigen Solventien löst es sich leicht.

Quecksilberchlorid fällt in alkoholischer Lösung einen weissen, flockigen Niederschlag, der beim Kochen mit der Flüssigkeit sehr beständig ist. Quecksilberoxyd giebt beim Kochen mit der alkoholischen Lösung alsbald schwarzes Schwefelquecksilber.

Das *Chlorhydrat* wurde aus der Benzollösung durch Chlorwasserstoff gefällt. Schmelzp. 211°. Wasser löst es leicht mit saurer Reaction, ebenso das Sulfat und das Oxalat.

0,1487 g gaben in wässriger Lösung mit Silbernitrat versetzt 0,1045 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{24}N_2S_2 \cdot 2HCl$	
Cl	17,52	17,4

Bei der *Reduction* mit Zinkstaub und Eisessig oder Salzsäure entweicht viel H_2S , doch erhält man das Mercaptan bei der Reduction mit Natriumamalgam. Es giebt mit Bleilösung einen gelben Niederschlag und bildet durch Oxydation sehr leicht das Disulfid zurück.

Dithiodimethylamidobenzaldehydsulfhydrat.

Bringt man Dimethylamidobenzaldehyd mit Schwefelammonium in Reaction, welches viel H_2S enthält, so gelangt man wie beim Piperonal zu einem Product, welches neben dem

Disulfid einen höher schmelzenden, schwefelreicheren Körper enthält. Letzterer wurde durch Auswaschen mit warmem Alkohol, wiederholtes Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol gereinigt.

Ausbeute circa 5 g aus 10 g Aldehyd. Unter dem Mikroskop erkennt man sehr kleine Krystalle, welche oft zu längeren prismatischen Gebilden verwachsen sind. Schmelzp. 162°.

0,2526 g gaben 0,5490 CO₂ und 0,1405 H₂O.

0,3830 g „ 24,4 Stickgas bei 15,5° und 761 mm Druck.

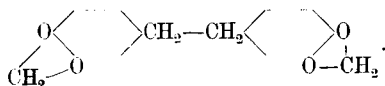
0,1702 g „ 0,3244 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ S ₂ .H ₂ S	
C	58,97	59,27
H	7,10	6,24
N	7,67	7,48
S	26,26	26,17

II. Entschweflung von Dithioaldehyden;

(nach Versuchen von Chr. Zahn).

Bismethylendioxydibenzyl,



Eine Mischung von 2 g Dithiopiperonal¹ und 6 g Kupfer wurde im Oelbade erhitzt, bei 175° begann sie sich zu schwärzen und Dämpfe auszustossen. Das Thermometer stieg alsbald rasch auf 280°. Man entfernte das Kölbchen sofort aus dem Bade und extrahirte mit Aceton. Die Ausbeute betrug etwa 30 pC. der Theorie.

0,1286 g gaben 0,3660 CO₂ und 0,0602 H₂O.

0,1486 g „ in 21,07 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,140°.

0,3435 g gaben eine solche von 0,320°.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{14}O_4$	
C	71,11	71,25
H	5,18	5,23
M	270	267 270

Das Dibenzylderivat ist leicht löslich in kaltem Chloroform und Benzol, heissem Eisessig und Aether und krystallisirt aus Weingeist sehr schön in feinen Nadelchen. Schmelzp. 138° . Natronlauge löst es nicht. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch einige Tropfen Eisenchlorid schön roth gefärbt.

Man kann das entschwefelte Product auch aus einer Retorte direct herausdestilliren, es erstarrt dann in der Vorlage sofort zu einer gelblichen Krystallmasse. Doch hat man auch dann immer erhebliche Verluste wegen der hohen Temperatur. Dieser Uebelstand lässt sich vermeiden, wenn man die Entschweflung durch mehrstündiges Kochen der Xylollösung mit Kupferpulver ausführt. Die Entschweflung verläuft dann glatt und giebt gute Ausbeute.

Dibromid, $C_{16}H_{12}Br_2O_4$. Brom wird durch das Dibenzylderivat in Chloroformlösung sofort entfärbt, wobei starke Bromwasserstoffentwicklung auftritt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms krystallisirt man aus absolutem Alkohol. Kleine Blättchen. Schmelzp. 164° .

0,1766 g gaben 0,1562 AgBr.

0,2179 g „ in 22,52 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von $0,123^{\circ}$.

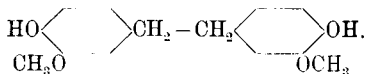
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{12}Br_2O_4$	
Br	37,38	37,63
M	428	417

Durch Kochen mit alkoholischem Natriumäthylat wird Brom nur schwierig abgespalten.

Die Entschweflung des Dithiopi-peronals durch blosses Erhitzen lieferte einen gegen 204° schmelzenden Körper, welcher

wahrscheinlich mit dem unten beschriebenen Product aus Trihiopiperonal identisch ist.

Bismethoxybishydroxydibenzyl,



5 g Dithiovanillin werden mit 10 g Kupfer erhitzt. Das gelbbraune, ölig schmierige Destillat, dessen erste Antheile bei etwa 150° übergehen, erstarrt in der Vorlage krystallinisch. Es wird auf Thon gebracht und mit einer Mischung von Aceton und Benzol gewaschen. Der Rückstand liefert beim Umkrystallisiren aus einer Mischung gleicher Theile Alkohol und Wasser unter Zusatz von Thierkohle feine, bis zu 5 mm lange Nadeln. Auch aus Benzol krystallisirt er gut.

Der Körper ist in kaltem Aceton und Alkohol leicht, etwas schwerer in Chloroform löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser gefällt. Schmelzp. 158° (auch nach häufigem Umkrystallisiren unscharf).

0,1391 g gaben 0,3566 CO₂ und 0,0853 H₂O.

0,1746 g „ in 20,9 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0,08°.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₁₈ O ₄	
C	70,07	70,0
H	6,57	6,8
M	274	279

Ammoniakalische Silberlösung liefert beim Erwärmen sofort einen glänzenden Spiegel. Der Körper löst sich leicht in Natronlauge. Concentrirte Schwefelsäure wird durch die Substanz dunkel gefärbt, indem sie einen etwas grünlichen Ton annimmt. Die Färbung ist weniger für sich, als im Unterschied von den beiden anderen hier beschriebenen Dibenzylderivaten charakteristisch.

Die Ausbeute beträgt etwa 1 g aus 5 g des Thiokörpers. Auch hier lässt sich die Entschweflung durch Kupferpulver in kochender Xylollösung durchführen.

Das Tetrabromid, $C_{16}H_{14}Br_4O_4$, bildet sich durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung unter Bromwasserstoffentwicklung. Es krystallisirt sehr schön aus Alkohol in langen Nadeln. Schmelzp. 214° . Chloroform, Aceton, Benzol und absoluter Alkohol lösen leicht, ebenso Natronlauge.

0,1537 g gaben 0,1954 AgBr.

0,1367 g „ in 13,3 g Naphtalin eine Gefrierpunktserniedrigung von $0,123^{\circ}$.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{14}Br_4O_4$	
Br	54,24	54,1
M	590	585

p-Bismethoxydibenzyl, $CH_3OC_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4OCH_3$.

Das *p*-Bismethoxydibenzyl destillirt beim Erhitzen von 4 g Dithioanisaldehyd mit 4 g Kupferpulver leicht als ein gelbliches Oel über, welches sofort krystallinisch erstarrt. Es wurde mit Aceton aufgenommen, durch Kochen mit Thierkohle gereinigt und durch Zusatz von Wasser zur Abscheidung gebracht.

0,1675 g gaben 0,4856 CO_2 und 0,1119 H_2O .

0,2009 g „ in 22 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von $0,206^{\circ}$.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{18}O_2$	
C	79,34	79,07
H	7,44	7,47
M	242	235

Der Körper wird von kaltem Aceton und Chloroform sehr leicht, etwas schwieriger von Benzol gelöst; siedender Alkohol löst leicht. Beim langsamen Erkalten dieser Lösung krystallisirt die Substanz in prachtvollen, bis zu 2 cm langen, am Rande gekerbten Spiessen, welche vielfache Streifung zeigen und aus lauter kleinen Krystallen zusammengesetzt sind. Beim schnellen Krystallisiren erblickt man unter dem Mikroskop kurze, dicke Krystalle, welche zuweilen eine Doppelpyramide erkennen lassen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure

giebt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine prachtvolle Rothfärbung.

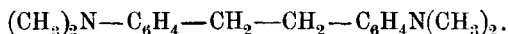
Die Ausbeute beträgt bis zu 50 pC. des angewandten Disulfids. Für das Gelingen der Operation ist es wesentlich, langsam anzuwärmen und die Temperatur erst allmählich zu steigern, namentlich aber auch — ebenso wie bei den anderen hier beschriebenen Entschweflungen — reines Material zu verwenden. Die Entschweflung lässt sich auch in Xylollösung ausführen, theilweise erfolgt sie schon in siedendem Toluol oder Alkohol.

Das *Dibromid*, $C_{16}H_{16}Br_2O_2$, entsteht durch Bromirung in Chloroform fast quantitativ unter HBr-Entwicklung. Es krystallisirt aus absolutem Alkohol in sehr langen, zugespitzten Prismen (Mikroskop). Schmelzp. 147° (erweicht etwas vorher). Benzol, Chloroform, Aceton, heisser Alkohol lösen leicht.

0,2071 g gaben 0,1964 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{16}Br_2O_2$	
Br	40,00	40,3

Bisdimethylamidodibenzyl,



(Nach Versuchen von G. Kränzlein.)

Diese Verbindung wird durch Erhitzen von Dithiodimethylamidobenzaldehyd mit Kupfer bereitet. Man extrahirte mit Salzsäure und nahm aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit die Base mit Aether auf. Nach dem Verjagen des Aethers destillirte sie bei 103° unter 25 mm Druck.

0,2060 g gaben 0,6057 CO_2 und 0,1688 H_2O .

0,2279 g „ 21,4 ccm Stickgas bei 23° und 753 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{24}N_2$	
C	80,59	80,20
H	8,95	9,19
N	10,45	10,58

Platinsalz, $C_{18}H_{26}N_2PtCl_6$.

0,4215 g hinterliessen 0,118 Pt.

Berechnet

28,7

Gefunden

28,0

III. Einwirkung von Schwefelammonium auf aromatische Ketone.

(Zweite Mittheilung.)⁵⁾

In der früheren Abhandlung über diesen Gegenstand glaubte man, weil das Disulfid aus Acetophenon (Schmelzp. 57°) beim Destilliren Styrol liefert, — also einen dem *halben* Mol. des Disulfides entsprechenden Kohlenwasserstoff, — umgekehrt schliessen zu dürfen, dass in denjenigen Thioderivaten von Ketonen, welche Dibenzylderivate liefern, also dem *ganzen*

⁵⁾ Ich benutze diese Gelegenheit, um die früheren der Dissertation von Krische (Göttingen 1903) entnommenen Angaben über die Nitrirung des Dibenzylketons zu ergänzen. Die Herren Apitzsch und Bletzinger fanden, wie sie mir brieflich mittheilen, dass der Schmelzpunkt bis über 120° steigt. Ich fand dieses bestätigt. Das Rohproduct wird mit Soda, Wasser und Essigsäure, dann mit Aether gereinigt und häufig aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei für die letzten an Menge geringen Fractionen der Schmelzpunkt bis 120° steigt. Bei den verschiedenen Krystallisationen, sowie aus den Laugen erhält man Fractionen, welche bei niedrigerer Temperatur (bis etwa 75° hinunter) erweichen. Aber sowohl eine durch Verdunsten der Mutterlange gewonnene Fraction (78—80°) wie solche, die bei 105°, 110° und 120° schmolzen, bestanden der Analyse nach aus Dinitrodibenzylketon. Demnach scheinen neben der para-Verbindung noch Isomere aufzutreten. Die Eigenschaften der von Isomeren freien para-Verbindung lassen sich daher noch nicht genau angeben. Man erhält aus absolutem Alkohol prismatische Krystalle. Daneben bemerkt man namentlich beim Eintrocknen von Chloroform- und Aether-

Molekül des Thiokörpers entsprechende Producte, Thiopinakone vorlägen. Die im Vorstehenden beschriebene relativ glatte Bildung von Dibenzylderivaten aus Disulfiden $\text{RCH}_2\text{S-S-CH}_2\text{R}$ macht diese Annahme offenbar hinfällig. Wir haben deshalb die Dithioderivate aus Dibenzylketon, Fluorenon und Benzophenon aufs Neue untersucht. Hierbei konnte das Sulfid aus Dibenzylketon mittelst Zinkstaub und Eisessig zu einem Mercaptan reducirt werden, welches zwar nur schwachen Geruch besitzt, aber in Natronlauge löslich ist, ein gelbes Bleisalz giebt und durch Oxydation leicht in den Ausgangskörper zurückverwandelt wird. Demnach ist letzterer als das Disulfid $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2)_2\text{CH}_2\text{—S—S—CH}_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ anzusehen, vorausgesetzt, dass die Reduction hier keine Kohlenstoffbindung aufspaltet. Bei dem Derivate des Fluorenon und des Benzophenons dagegen ergab die Reduction kein klares Resultat, denn es konnte nur H_2S -Entwicklung, aber kein Mercaptan beobachtet werden. Dennoch kann, falls nicht etwa die Grösse des Moleküls eine abschwächende Wirkung ausübt, bei diesen Verbindungen aus dem Fehlen saurer Eigenschaften auf die Abwesenheit von SH-Gruppen geschlossen werden. Hält man nun auch diesen Mangel saurer Eigenschaften für genügend, um die Pinakonformel zu verwerfen, so scheint es andererseits doch nicht unbedenklich, in jedem solchen Falle ohne Weiteres die Disulfidformel an ihre Stelle zu setzen; denn die aus Aceto-

lösungen die flachen, an beiden Enden zugespitzten Gebilde, welche in der früheren Mittheilung erwähnt sind, jedoch in wechselnder, von der Art der Nitrirung abhängender Menge: mehr, wenn mit Salpeter- und Schwefelsäure nitriert wird. In letzterem Falle liegt der Schmelzpunkt noch tiefer und Aether löst leichter. Sämmtliche Producte gaben sehr empfindlich die Rothfärbung mit alkoholischem Alkali. Die Abweichungen bezüglich Schmelzpunkt und Aussehen in den Angaben von Krische machen es daher wahrscheinlich, dass dieser durch Zufall ein anderes Rohproduct erhalten hat.

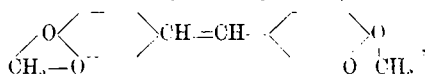
phenon entstehende Verbindung $C_{16}H_{18}S_2$ (Schmelzp. 118^0) kann deshalb kein Disulfid sein, weil das Disulfid $C_{16}H_{18}S_2$ als eine von ihr verschiedene Substanz (Schmelzp. 57^0) bekannt ist. Man wird sich deshalb hier nach einer dritten isomeren Formel umsehen müssen.

IV. Entschwefelung von Trithioaldehyden.

(Nach Versuchen von *Chr. Zahn*.)

*Klinger*⁶⁾ hat schon vor langer Zeit gezeigt, dass beim Entschwefeln des β -Thiobenzaldehydes, welchen *Baumann* später als trimolekular erkannte, Stilben entsteht. *Kopp*⁷⁾ hat dementsprechend durch Entschwefelung von Trithiooxybenzaldehyden Oxystilbene erhalten. Nach unseren obigen Versuchen liefern die Disulfide dagegen Dibenzylderivate. Um dieses verschiedene Verhalten an einem vollständig durchgeführten Beispiele zu studiren, haben wir schliesslich noch Trithiopiperonal entschwefelt.

Bismethylendioxystilben,



destillirt, wenn man eine Mischung von Kupfer und α -Trithiopiperonal⁸⁾ über 200^0 erhitzt. Man krystallisirt das erstarrte Rohproduct aus Aceton oder Chloroform. Es krystallisirt aus Eisessig in dicken, am Ende abgeschrägten Säulen. Schmelzp. 206^0 . In Eisessiglösung absorbirt es Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung. Die Ausbeute betrug im besten Falle nur etwa 20 pC. des Thiokörpers.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1878.

⁷⁾ Diese Annalen **277**, 339.

⁸⁾ Wörner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 146.

0,1522 g gaben 0,3993 CO₂ und 0,0612 H₂O.

0,1701 g „ in 20 g Naphthalin eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,217°.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₁₂ O ₄	
C	71,64	71,55
H	4,44	4,49
M	268	274

Ueber das Kohlenoxybromid¹⁾;

von A. von Bartal.

(Eingelaufen am 19. November 1905.)

Bis jetzt ist von den Carbonylhalogeniden nur eine wohlcharakterisirte Verbindung mit Sicherheit bekannt: das Kohlenoxychlorid oder Phosgen. Mit der Darstellung der entsprechenden Bromverbindung befassten sich zuerst Emmerling und Lengyel²⁾, aber ohne einen nennenswerthen Erfolg. Später veröffentlichte Besson³⁾ ein Verfahren, wonach ihm gelungen wäre, das Kohlenoxybromid in grösseren Mengen rein, neben Kohlenoxychloridbromid zu erhalten. Kurz darauf wurde aber

¹⁾ Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von H. Erdmann im Anorganisch-chemischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule Berlin begonnen und die Ergebnisse, so weit sie dort zum Abschlusse gebracht werden konnten, bei der Abtheilung für Chemie und Hüttenkunde dieser Hochschule Ostern 1904 als Diplomarbeit eingereicht. Die Vollendung der Arbeit geschah in dem von K. Than geleiteten I. Chemischen Institut der Universität Budapest. Vergleiche meine Inaugural-Dissertation: „A Carbonylbromidról“, Budapest 1905.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**a, 873.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. [3] **13**, 445; Compt. rend. **120**, 190 bis 192; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, Ref. 148; Compt. rend. 1895 I. 469.