

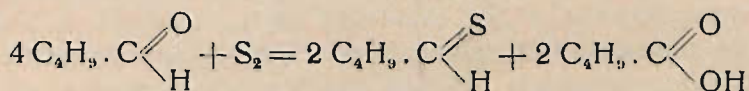
Ludwik Szperl i Stanisław Wydrzycki.

## O działaniu siarki na związki organiczne VIII.

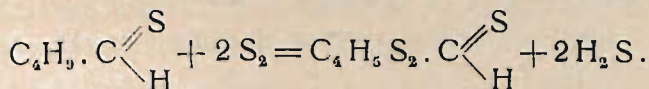
Sur l'action du soufre sur composés organiques VIII.

### Aldehydy aromatyczne.

W roku 1880 G. A. Barbaglia<sup>1)</sup> ogrzewał w temp. 250° przez 10 godzin w zatopionej rurze 25 części aldehydu walerjanowego z 10 częściami siarki i wykrył jako produkt reakcji aldehyd tiowalerjanowy oraz kwas walerjanowy. Powstanie tych ciał wytłumaczył, opierając się na znanem już wówczas, dzięki pracy A. Schrödera<sup>2)</sup>, działaniu siarkowodoru na tenże aldehyd, a mianowicie zastąpieniem tlenu w karbonylu przez siarkę i utlenieniem tym tlenem aldehydu na kwas:



Dalszy wpływ siarki polega na zastąpieniu dwóch lub czterech atomów wodoru w rodniku przez siarkę z jednoczesnem wytworzeniem siarkowodoru:



Próby z akroleiną nie były udane: pozostawiona w zwykłej temperaturze z siarką w zalutowanej rurze, prędko uległa polimeryzacji i nie reagowała zupełnie; przez ogrzewanie zaś z siarką na łaźni wodnej powstawały produkty smoliste, z których nic nie udało się wyodrębnić.

O współdziałaniu aldehydu benzoesowego z siarką piszą G. A. Barbaglia i A. Marquardt<sup>3)</sup> że reakcję tę studjował z polecenia jednego z nich Gazzarini<sup>4)</sup>, lecz otrzymał niepewne i częściowo mylne

<sup>1)</sup> Ber. 13(1880), 1574.

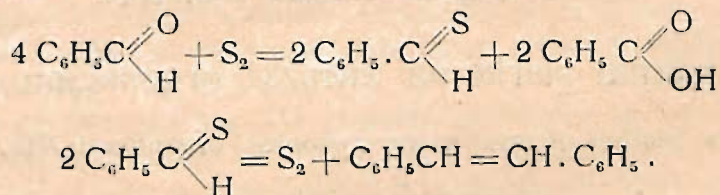
<sup>2)</sup> Ber. 4(1871), 402

<sup>3)</sup> Ber. 24(1891), 1881.

<sup>4)</sup> Gaz. chim. It. (1888), 90.

rezultaty. Sami oni ogrzewali, podobnie jak i G a z z a r i n i, do 180° przez 36 godzin w zalutowanej rurze 30 gr. aldehydu benzoesowego i 10 gr. siarki.

Ponieważ, według ich spostrzeżeń, podczas otwlerania rury siarkowodor wydzielał się w małej ilości, lub też wcale się nie wydzielaly wynioskowali, że nie mogło mieć tu miejsca podstawienie wodoru przez siarkę. Zgodnie z tem założeniem produktami reakcji powinny być: kwas benzoesowy, aldehyd tiobenzoesowy oraz stilben, jako produkt rozkładu, nietrwałego w wyższych temperaturach tioaldehydu:



Istotnie tylko te właśnie ciała zostały przez Barbaglię i Marquardta w pracy omawianej wykryte i opisane. Część opisu, dotycząca aldehydu  $\gamma$ -tiobenzoesowego brzmi w sposób następujący: otrzymano produkt, krystalizujący w postaci drobnych, błyszczących białych igieł o temp. topnienia 164 — 167° z jednoczesnym rozkładem; jednakże nie udało się otrzymać z jego analizy dokładnych liczb, musimy tedy przypuszczać, że nie był on jeszcze dostatecznie czysty.

Zaznaczyć należy, że badaniem aldehydów tiobenzoesowych, oznaczanych wzorem ogólnym  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{S})_x$ , zajmowali się Baumann i Fromm<sup>1)</sup>. W pracy tej znajdujemy charakterystykę i sposoby otrzymywania  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ -aldehydów tiobenzoesowych. Ostatni z nich powstaje przez działanie siarkowodoru na mieszaninę aldehydu benzoesowego i alkoholowego roztworu chlorowodoru. Obok  $\gamma$  powstaje w tej reakcji i  $\beta$ -odmiana. Aldehyd  $\gamma$ -tiobenzoesowy otrzymuje się w postaci drobnych igieł, topniejących w temp. 166 — 167°, trudno rozpuszczalnych w alkoholu i eterze, łatwo w benzolu i chloroformie.

Oto wszystko, co w przedmiocie działania siarki na aldehydy zostało znalezione w literaturze.

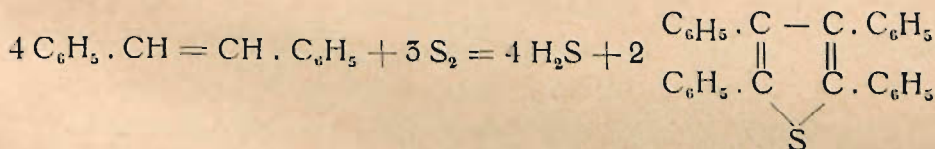
Przystępując do pracy w tej dziedzinie zwróciliśmy przedewszystkiem uwagę na aldehyd benzoesowy. Pokazało się, że z mieszaniny tego aldehydu i siarki, ogrzewanej do temp. około 180°, wydzielają się dosyć znaczne ilości siarkowodoru. Fakt ten wywołał pewne niedowierzanie co do wyżej przytoczonego założenia Barbaglii i Marquardta, że niema tu miejsca podstawienie wodoru przez siarkę, a zatem i co do ścisłości ich badań doświadczalnych, zwłaszcza, że opis, otrzymanego przez nich aldehydu tiobenzoesowego, nie jest przekonywający.

<sup>1)</sup> Ber. 22(1889), 2600.



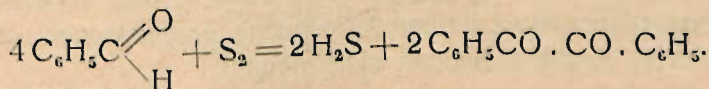
Wobec powyższego doświadczenia Barbaglii i Marquardta zostały powtórzone, zachowując z całą dokładnością, podane przez nich przepisy, dotyczące wzajemnych ilości siarki i aldehydu benzoowego oraz sposobu, czasu trwania i wysokości ogrzewania. W rezultacie otrzymaliśmy następujące produkty: spore ilości siarkowodoru, kwas benzoowy, stilben, aldehyd  $\gamma$ -tiobenzoesowy, czterofenylotiofen i związek, topniejący w temp. 258°. (Jest to węglowodór o znacznym ciężarze cząsteczkowym, powstający zawsze w małych ilościach, gdy z siarką reaguje bądź stilben, bądź reszta  $C_6H_5C \cdot C \equiv$ ). Ich otrzymanie wyjaśnia całkowicie sprawę działania siarki na aldehyd benzoowy. Początkowo siarka zastępuje w aldehydzie atom tlenu, ten zaś utlenia inne cząsteczki aldehydu na kwas — powstaje aldehyd tiobenzoesowy i kwas benzoowy; z tioaldehydu pod wpływem ogrzewania wydzielą się siarka i dwie powstałe w ten sposób reszty łączą się ze sobą, tworząc stilben. Następnie zaś stilben ulega dalej działaniu siarki, która zapewne wiąże się z nim chwilowo, powstaje siarczek, ulegający w dalszym ciągu rozkładowi z wydzieleniem siarkowodoru; pozostałe reszty wraz z atomem siarki zcalają się na czterofenylotiofen.

A więc podstawowe założenia Barbaglii i Marquardta co do początkowego przebiegu tej reakcji okazały się słuszne; istotnie siarka, podobnie jak i w węglowodorach, pochodnych benzolu, nie zastępuje i w aldehydach aromatycznych wodorów pierścienia. Wydzielający się siarkowodór jest wynikiem rozkładu stilbenu:



Natomiast jasne jest, że w warunkach, podanych przez wyżej wymienionych badaczy, reakcja idzie dalej niż oni przedstawiają. Tworzy się tu już dużo czterofenylotiofenu, a pozostają zaledwie niewielkie ilości aldehydu tiobenzoesowego. Najwidoczniej właśnie mieszaninę tych dwóch ciał uważał Barbaglia i Marquardt za niezbyt czysty tioaldehyd.

Biorąc pod uwagę podane tłumaczenie przebiegu współdziałania siarki z aldehydem benzoowym, wydawało nam się nie niemożliwym, aby obok tych procesów nie mógł zachodzić jeszcze i inny, a mianowicie — odejmowanie przez siarkę wodoru z grupy aldehydowej. Gdyby istotnie zjawisko to miało miejsce, to pomiędzy produktami reakcji należałoby spodziewać się otrzymania benzilu:





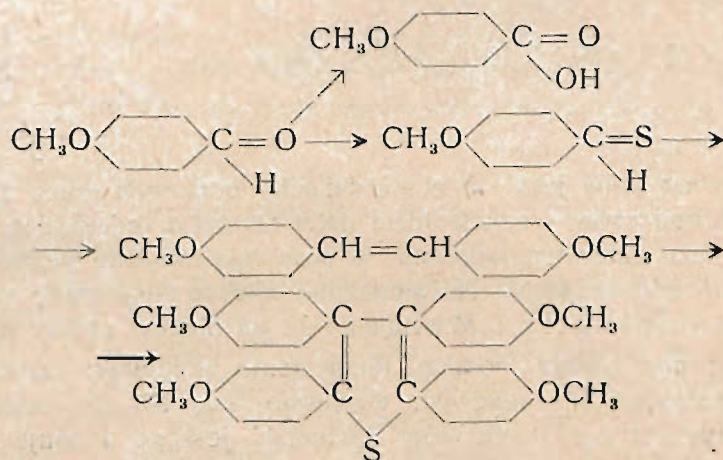
Wykonane w tym celu kilkakrotne próby, polegające na ogrzewaniu aldehydu benzoesowego z siarką do wrzenia pod ciśnieniem zwykłym w atmosferze dwutlenku węgla (z aparatu Kippa), lub w czystym azocie nie doprowadziły dotychczas do otrzymania benzylu.

Z innych aldehydów aromatycznych zostały poddane działaniu siarki aldehyd anyżowy i piperonal.

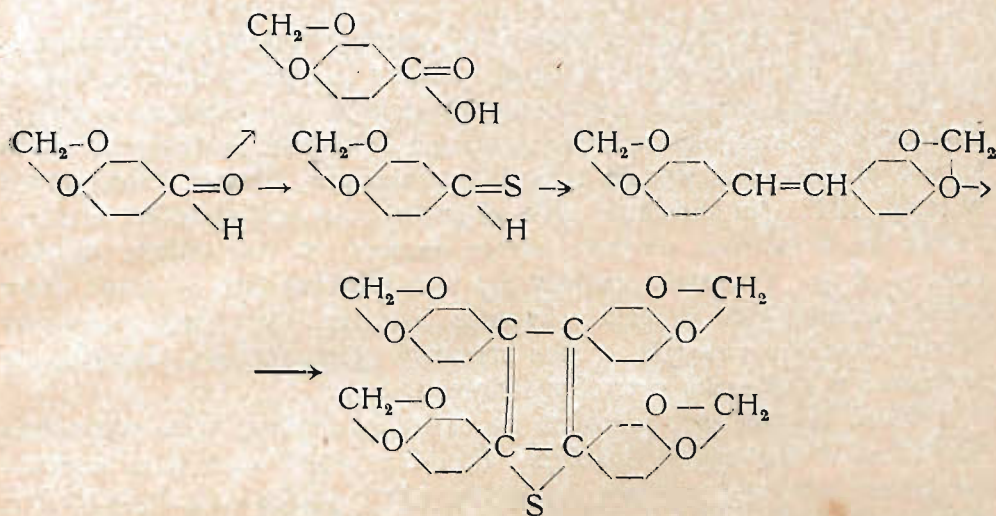
Przed rozpoczęciem tych prac należało jednak przekonać się, jak zachowują się podczas ogrzewania z siarką etery aromatyczne. W tym celu były ogrzewane przez czas dłuższy z siarką dwa etery:  $C_6H_5OC_2H_5$  i  $\beta$ - $C_{10}H_7OCH_3$ , pierwszy — do temperatury wrzenia, drugi — do  $200^\circ$ . W obydwóch wypadkach podczas ogrzewania wydzielaly się zaledwie ślady siarkowodoru, a produkty wyjściowe prawie nie uległy zmianie.

Reakcja aldehydu anyżowego z siarką (stosunek 1 gramocząsteczki aldehydu do 1 gramoatomu siarki) trwała 130 godzin, aż do czasu gdy przestał wydzielać się siarkowodor, płynący początkowo obficie. Ogrzewano do temp.  $170$ — $220^\circ$  w atmosferze dwutlenku węgla. Z otrzymanej masy zostały wyodrębnione produkty następujące: kwas anyżowy, nieznaczne ilości aldehydu anyżowego, niewielka ilość dwumetoksytylbenzu, czterometoksytylofenylotiofen oraz produkt, którego składu i budowy nie udało się poznać.

Przebieg reakcji można ilustrować schematem uastępującym:



Z piperonalu po analogicznem ogrzewaniu z siarką w temp.  $160$ — $250^\circ$  otrzymano obok siarkowodoru, kwas piperonalowy oraz najprawdopodobniej pochodną stilbenową i tiofenową. Można przypuszczać, że w tym wypadku reakcja zaszła w sposób niżej podany:



Z powyższego wynika, że rezultaty, otrzymane ze współdziałania siarki z trzema opracowanymi dotychczas aldehydami aromatycznymi, są analogiczne; wydaje się wobec tego możliwem założenie, że i inne aldehydy tego działu ulegać będą pod wpływem siarki w warunkach naszych prób przemianom podobnym.

### C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a.

#### 1. Aldehyd benzoesowy.

Do pracy był używany świeżo destylowany aldehyd benzoesowy i siarka, dwukrotnie przekrystalizowana z siarczku węgla.

Zgodnie z przepisem, podanym przez Barbaglię i Marquardta, 30 gr. aldehydu i 10 gr. siarki ogrzewano w temp.  $180^\circ$  przez 36 godzin w zalutowanej rurze. Przyrządzono dwie takie porcje. Podczas otwierania rur, po skończonem ogrzewaniu, w jednej z nich zauważyliśmy silne ciśnienie, spowodowane znaczną ilością siarkowodoru; w drugiej rurze ciśnienie było niewielkie.

Zawartość obydwóch rur o kolorze brunatno-żółtym, po jej sproszkowaniu, była wyklócona z zimnym eterem; roztwór eterowy został odsączony od pozostałych ciał stałych.

Pozostałą po oddestylowaniu eteru masę krystaliczną wyklócono z roztworem sody, a następnie odsączono ciecz od kryształów. Z cieczy tej podczas zadawania jej słabym roztworem kwasu siarkowego wypadł biały osad krystaliczny, który po odsączeniu, przemyciu zimną wodą i jednorazowej krystalizacji z gorącej wody, posiadał dobrze znane cechy kwasu benzoesowego. Otrzymano go w ilości 27,5 gr.



Pozostałe na sączku z poprzedniej operacji ciało stałe rozpuszczono w gorącym alkoholu; po ostygnięciu roztworu i częściowym wyparowaniu rozpuszczalnika odessano wytworzone kryształy. Te następnie przekryształizowano kilkakrotnie z gorącego kwasu octowego. Otrzymany w ten sposób produkt miał wygląd białych błyszczących blaszek, topniejących w temp. 124°. Na podstawie tych własności oraz na zdolności rozpuszczania się w benzolu, alkoholu, eterze poznano w nim stilben. Wydajność — 2 gr. Pozostały smolisty ług pokrystaliczny był w ciągu kilku minut ogrzewany do wrzenia z kwasem octowym. Po ostygnięciu roztworu odsączono powstałe w nim kryształy. Okazały się one głównie stilbenem z domieszką czterofenylotiofenu.

Masa krystaliczna, pozostała po ekstrakcji eterem, była wyciągana alkoholem w przyrządzie Soxhleta. Produkty krystaliczne z tej operacji otrzymane zawierały znaczną domieszkę siarki; pozbyto się jej przez kilkakrotną krystalizację z gorącego acetonu. Podczas tego działania obok siarki pozostawał na sączku biały osad, znacznie gorzej od głównej masy rozpuszczalny w acetonie. Po oczyszczeniu go zapomocą krystalizacji z gorącego benzolu, ciało to nabrało odcienia niebieskawego, topiło się w temp. 238°, słowem okazało się identycznym z niedokładnie jeszcze dotychczas poznanym węglowodorem, otrzymanym i opisanym przez jednego z nas<sup>1)</sup>.

Z roztworu w acetonie spodziewaliśmy się otrzymać czterofenylotiofen. Materiał, który wykryształizował, był napozór zupełnie czysty, jednakże topił się nieostro i niżej od czterofenylotiofenu, bo w temp. 178—180°. Dalsza kilkakrotna krystalizacja z gorącego acetonu, prowadzona w ten sposób, że roztwór zlewano, gdy podczas stygnięcia cieczy wydzielili się na dno krystalizatora kryształki w postaci delikatnych drobnych igiełek, doprowadziła do wyodrębnienia dwóch produktów. Jeden z nich, trudniej w acetonie rozpuszczalny, miał wygląd białych igiełek o srebrzystym połysku, przekryształizowany z benzolu topił się w temp. 165—167°. Cechy te pozwalają utożsamiać go z aldehydem  $\gamma$ -tlo-benzoesowym. Drugi produkt, przekryształizowany również z benzolu okazał się czterofenylotiofenem. Ilość otrzymana — 1,7 gr.

## 2. Aldehyd anyżowy.

Użyto 95,7 gr. aldehydu anyżowego, wrzącego w temp. 240—247,5° (755 mm.) i 11 gr. siarki (stosunek 1 gramoatom siarki na 1 gramo-cząsteczkę aldehydu). Reakcję prowadzono w atmosferze dwutlenku węgla, w łaźni ze stopu W o o d a, ogrzewając początkowo do temp. 170°. Po upływie kilkunastu godzin, gdy siarkowodor wydzielał się zbyt słabo,

<sup>1)</sup> Chem. Pol. 16 (1918), 112.



temperatura została podniesiona do 190—200°; w tych warunkach siarkowodór płynął obficie. Ogrzewanie trwało 130 godzin; w ostatnich 15 godzinach podwyższono ogrzewanie do temp. 220°. Po ukończonej reakcji gorącą ciemno-brunatną masę wylano na parownicę, gdzie jeden z produktów sublimował w postaci białych drobnych igiełek. Był to, jak się później okazało, kwas anyżowy. Odczyn masy wybitnie kwaśny. Próba z odczynnikami Tollensa wykazała obecność aldehydu — niewątpliwie anyżowego.

Masę, po jej ostygnięciu, sproszkowano, zadano słabym roztworem sody i po dwugodzinnem ogrzewaniu na kąpeli wodnej, przesączono; pozostały na sączku osad przemyto ciepłą wodą. Przesącz zadawano rozcieńczonym kwasem siarkowym dotąd, dopóki nie przestał wydzielać się białe osady; po odstaniu się osad ten odsączono, przemyto dokładnie zimną wodą.

Otrzymany produkt w wodzie gorącej rozpuszcza się dosyć trudno, dobrze natomiast w alkoholu i eterze. Po kilkakrotnej, krystalizacji z wody topił się w temp. 183—184°. Wydajność 40 gr. Cechy powyższe zgodne są z charakterystyką kwasu anyżowego, podaną przez Oppenheima i Pfaffa<sup>1)</sup>, a wyniki, dokonanej analizy, potwierdzają jego otrzymanie.

Z 0,1492 gr. produktu otrzymano 0,3440 gr. CO<sub>2</sub> i 0,696 gr. H<sub>2</sub>O.

Dla C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> obliczono C — 63,12%, H — 5,25%  
znaleziono „ 62,88% „ 5,23%

Pozostałość po oddzieleniu kwasu anyżowego, w celu usunięcia z niej smoły, wygotowano z eterem. Część, która się w eterze nie rozpuściła, została poddana ekstrakcji acetonem na gorąco: znaczna większość przeszła do roztworu; to zaś, co rozpuszczeniu nie uległo, było jeszcze wielokrotnie ekstrahowane acetonem — wreszcie otrzymano produkt, który w gorącym acetonie nie dał się rozpuścić.

Po wyparowaniu acetonu pozostała jasno żółta masa krystaliczna. Przez oczyszczenie zapomocą kilkakrotnej krystalizacji bądź z samego gorącego kwasu octowego, bądź z dodatkiem węgla kostnego, otrzymano białe bardzo drobne kryształki o temp. topnienia 217°. Produkt ten dawał reakcję heparową. Ogrzewany ze stężonym kwasem siarkowym początkowo zabarwia się na czerwono, następnie zabarwienie przechodzi w czarne. Rozpuszcza się łatwo w ciepłym benzolu, trudno w alkoholu, źle w zimnym kwasie octowym dobrze natomiast w gorącym.

Rozbiór tego związku dał rezultaty następujące:

<sup>1)</sup> Ber. 8 (1875), 893.



Z 0,1872 gr. produktu otrzymano	0,5178 gr. CO <sub>2</sub>	i 0,0978 gr. H <sub>2</sub> O
„ 0,1950 „ „ „	0,5387 „ „ „	0,1003 „ „
„ 0,1027 „ „ „	0,0493 „	BaSO <sub>4</sub>
„ 0,1901 „ „ „	0,0872 „ „	

Dla C<sub>32</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>S obliczono C — 75,59%, H — 5,51%, S — 6,28%  
 znaleziono „ — 75,43%, „ 5,84%, „ 6,58%  
 „ 75,34%, „ 5,76%, „ 6,26%

A zatem produkt ten okazał się identycznym z czterometoksyczerofenylotiofenem, którego własności i budowa podane są w literaturze<sup>1)</sup>.

Materiał, który nie rozpuścił się w gorącym acetonie, wyglądem swym przypominał cement. Próbowano go rozpuszczać w całym szeregu pospolicie używanych rozpuszczalników, jednak bez rezultatu. Wynik dodatni otrzymano jedynie, używając dużych ilości kwasu octowego. Kilkakrotna krystalizacja oraz oczyszczanie węglem kostnym stale dawały produkt jednakowo zabarwiony na kolor szaro żółtawy.

Jego temp. topnienia leży powyżej 360°; próba na obecność w nim siarki dała rezultaty dodatnie. Ze stężonym kwasem siarkowym zabarwia się na ciemno czerwono, barwa ta podczas ogrzewania ciemnieje.

Pozostała wreszcie do zbadania smoła, wyciągnięta eterem w substancji po oddzieleniu kwasu anyżowego. Tu przypuszczano obecność nienasyconego węglowodoru, odpowiedniej pochodnej stilbenu. Smołę tę przerabiano w sposób następujący: eter odparowano, a gęstą ciemno brunatną masę odciągnięto na pompie i przemyto kilkakrotnie eterem, następnie acetonem. Pozostała wtedy niewielka ilość ciała o temp. topnienia powyżej 200°. Gdy zostały połączone razem gorące stężone roztwory benzolowe tego ciała z kwasem pikrynowym, to po ostudzeniu wypadł osad w postaci drobnych żółto pomarańczowych igiełek.

W części smoly, rozpuszczonej w eterze i acetonie znaleziono znaczne ilości kwasu anyżowego.

### 3. Piperonal

(Współpracowniczka Marja Ippo)

Reakcję prowadzono analogicznie do dwóch opisanych poprzednio wypadków. 60 gr. piperonalu o temp. topnienia 37 — 38° i 6,4 gr. siarki (stosunek dwóch gramocząsteczek piperonalu do 1 gramoatomu siarki) ogrzewano, podnosząc stopniowo temperaturę od 160° do 215° w ciągu 180 godzin. W miarę ogrzewania reagująca masa zesmałała się. Po 60-ciu godzinach ogrzewania była ona już ciemno brunatna, lecz jeszcze krystaliczna; po 120 godzinach w temperaturze pokojowej zastygła, nie

<sup>1)</sup> Ber. 28 (1895), 890.



posiadając zupełnie wyglądu krystalicznego, była smolista i czarna; ogrzana miękką, przechodząc powoli w ciecz lepą i gęstą, bardzo wolno spływającą po ściankach kolbki. Również w miarę ogrzewania znikał pierwotny zapach heliotropu, a powstawała jednocześnie woń odrażająca i tak silna, że maskowała, wydzielający się w znacznych ilościach siar-siarkowodor; pod koniec siarkowania zapach ten bardzo osłabił.

Po skończonej reakcji otrzymana masa miała wygląd czarnej błyszczącej smoly. Posiadała odczyn kwaśny. Sproszkowano ją i ogrzewano w ciągu kilku godzin z roztworem sody. Po oddzieleniu roztworu od ciał stałych zadano go rozcieńczonym kwasem siarkowym, wskutek czego wypadł brunatny osad krystaliczny. Ten został oczyszczony przez wielokrotną krystalizację z kwasu octowego a następnie z wody z dodatkiem węgla kostnego. Były to białe drobne kryształki, topniejące w temp. 227,—228°. Te dane wraz z rezultatami, otrzymanymi z analizy tego ciała, pozwoliły utożsamić go z kwasem piperonalowym.

Z 0,1352 gr. produktu otrzymano — 0,2812 gr.  $\text{CO}_2$  i 0,0441 gr.  $\text{H}_2\text{O}$   
 Z 0,1635 gr. „ „ 0,3453 gr. „ „ 0,0527 gr. „

Dla  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$  obliczano C — 57,85%, H — 3,61%.  
 znaleziono „ 57,59% „ 3,70%.  
 „ 57,62% „ 3,60%.

Pozostałą po usunięciu kwasu anyżowego smolistą masę potraktowano znaczną ilością acetonu, przeprowadzając w ten sposób do roztworu prawie wszystko z wyjątkiem nieznacznej ilości materiału, który po odsączeniu i wielokrotnej krystalizacji z wrzącego ksylolu miał wygląd białych bardzo drobnych igielek. Produkt ten, ogrzany do temp. 312°, nie topił się; posiada on zdolność sublimowania. Jest źle rozpuszczalny w alkoholu metylowym i etylowym, w eterze, w acetonie, w kwasie octowym na zimno; również niezbyt dobrze rozpuszcza się we wrzącym benzolu, lepiej w toluolu, najlepiej w ksylolu. Ze stężonym kwasem siarkowym daje zabarwienie zielone. Próba na obecność siarki dała wynik dodatni.

Wskutek otrzymania tego ciała w bardzo małej ilości nie można było poddać go badaniom dokładniejszym i ustalić wzoru. Jego cechy zbliżają go najwięcej do pochodnych tiofenu i dlatego można wyrazić przypuszczenie, że jest to czterofenyleno-m-p-ośmiooksyfionessal.

Otrzymaną z roztworu acetonowego, po oddestylowaniu rozczynnika, substancję smolistą, ekstrahowano alkoholem na gorąco; rezultatem kilkunastu takich operacji była niewielka ilość gęstej smoly, w której z biegiem czasu zjawiało się nieco kryształów. Po oddzieleniu ich od smoly pokazało się, że są one zanieczyszczone kwasem piperonalowym. Usuwający kwas sposobem zwykłym, starano się otrzymany produkt oczyszczyć.

cić, jednak natrafiono na znaczne trudności, gdyż domieszki smoliste były równie dobrze, jak i sam produkt rozpuszczalne w różnych rozczynnikach. Najlepsze usługi oddał eter, zapomocą krystalizacji z niego udało się doprowadzić produkt do wyglądu białych błyszczących igiełek o temp. topnienia 206 — 207°, posiadających w roztworze silną fioletową fluorescencję. Próba na zawartość siarki dała wynik ujemny. Reakcja z roztworem nadmanganianu potasowego wskazuje na obecność wiązania etylenowego. Ze stężonych gorących roztworów alkoholowych tego związku i kwasu pikrynowego wypadają czerwone igielki pikrynianu. Całokształt zachowania się tego produktu pozwala zaliczyć go do pochodnych stilbenu.

Zakład Chemji Ogólnej  
Politechniki Warszawskiej.

---

### R é s u m é.

Ou peut exposer l'interprétation et la généralisation suivante des résultats qu'on obtint de l'étude de l'action du soufre sur les aldéhydes aromatiques, a savoir l'aldéhyde benzoïque, l'aldéhyde anisique et le pipéronal: un atome de soufre substitue dans le groupement aldéhyde l'oxygène, celui ci agit par suite transformant en acide une molécule d'aldéhyde; le thioaldéhyde peu stable dans une température élevée, perd son atome de soufre; il se produit de la combinaison des restes de molécules de thioaldéhyde un dérivé du stilbène, qui réagissant avec le soufre se transforme en un dérivé thiophénique.

