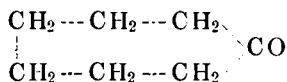


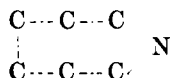
145. W. Mansfeld: Ueber die Bildung sogenannter geschlossener Moleküle und einige Verbindungen des Diäthylendisulfids.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Von geschlossenen Atomketten oder Ringen sind bisher in grösserer Zahl nur solche mit 3, 4, 5 oder 6 Gliedern bekannt, wenn man von Doppelringen absieht, wie sie im Anthracen und Acridin vorkommen. Glieder mit 7 Ringen scheinen bislang nur in 2 Fällen beobachtet zu sein, nämlich beim Suberon



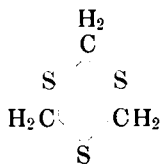
und E. Fischer's Aethylcarboazostyryl, welches einen Complex



enthält.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer habe ich versucht, ob es nicht möglich sei, Ringe von grösserer Gliederzahl darzustellen, und dieselben auf ihre Beständigkeit zu prüfen.

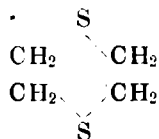
Lässt man alkoholisches Schwefelnatrium auf Methylenjodid einwirken, so findet bekanntlich Umsetzung nach der Gleichung statt: $\text{CH}_2\text{S} + \text{NaS}_2 = 2\text{NaJ} + \text{CH}_2\text{S}$. Wie A. W. Hofmann indessen bewiesen, hat das Methylensulfid ein Molekulargewicht, welches dreimal so gross ist, als die Formel CH_2S angiebt. Die Verbindung ist durch die Structurformel



auszudrücken und ihr Molekül besteht aus einem sechsgliedrigen Ringe. Wenn man nun mit Schwefelnatrium Verbindungen in Reaction bringt, welche an Stelle des Methylens Radicale, die aus mehreren Kohlenstoffatomen bestehen, enthalten, so sollte man zu geschlossenen Molekülen complicirterer Form gelangen. — Lässt man Aethylenbromid auf Schwefelnatrium in Alkohollösung wirken, so erhält man gemäss der Gleichung Aethylensulfid: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{S} = 2\text{NaBr} + \text{C}_2\text{H}_4\text{S}$. — Nach den Untersuchungen von Husemann¹⁾ hat auch dieser Körper ein höheres Molekulargewicht. und zwar ergiebt die gefundene Dampf-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 126, 280.

dichte ein doppelt so grosses, als der Formel C_2H_4S entspricht. Das Structurschema für den Körper ist demnach



Auch hier ist, wie beim Methylen, ein Ring von nur 6 Gliedern entstanden.

Der Bildung des Diäthylendisulfids geht indessen diejenige einer complicirteren Verbindung voraus. Husemann constatirte, dass bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Schwefelnatrium nicht sofort Diäthylendisulfid entsteht, sondern sich zunächst ein Zwischenproduct bildet, welches erst durch Erhitzen in das Disulfid verwandelt wird. Husemann war der Ansicht, dass das erste Product der Reaction die einfache Formel C_2H_4S haben müsse und sich beim Erhitzen zu $C_4H_8S_2$ polymerisire. Das ganze chemische Verhalten der erst gebildeten Substanz widerspricht indessen dieser Annahme.

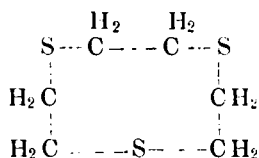
Lässt man Aethylenbromid und alkoholisches Schwefelnatrium zu gleichen Molekülen auf einander einwirken, so geht die Reaction, nachdem dieselbe durch Erwärmen eingeleitet, ziemlich heftig ohne weitere Wärmezufuhr von statten. Es entsteht ein weisser amorpher Körper, welcher durch Waschen mit Wasser von dem gebildeten Bromnatrium befreit wird. Derselbe hat den Schmelzpunkt 145^0 , ist unlöslich in Alkohol, Aether und den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, und nicht flüchtig. Die Analyse bestätigte die Formel C_2H_4S .

0.1081 g der Substanz gaben im geschlossenen Rohr mit Salpetersäure oxydirt und mit Chlorbaryum gefällt 0.4223 g $BaSO_4 = 53.65$ pCt. Schwefel; berechnet 53.33 pCt. Schwefel.

Hätte der Körper die von Husemann angenommene einfache Formel, so widerspräche derselbe der in der organischen Chemie allgemein bestätigten Regel, dass von Körpern ähnlicher Constitution der einfacher zusammengesetzte auch der leichter schmelzende, leichter verdampfende und leichter lösliche ist. Die in allen Lösungsmitteln fast unlösliche, nicht flüchtige Muttersubstanz des isomeren Diäthylendisulfids muss daher ein grösseres Molekulargewicht haben, als Husemann annimmt. Es muss, da der Körper wie das Diäthylendisulfid nur die Gruppen Aethylen und Schwefel enthält, das letztere aber dieselben zweimal besitzt, diese Gruppen mindestens dreimal enthalten. Dieser Schluss erscheint auch deshalb gerechtfertigt, weil der fragliche Körper in Bildungsweise und Eigenschaften vollkommen dem aus Methylenjodid entstehenden niederen Homologen analog ist, für welches, wie schon erwähnt, die Formel $(CH_2)_3S_3$ nachgewiesen ist. Diese Analogie

der Bildungsweisen wird nun freilich in Frage gestellt durch Husemann, welcher hervorhebt, dass er nicht habe feststellen können, ob das Methylensulfid vom Schmelzpunkt 218° das directe Einwirkungsproduct von Jodmethylen auf Schwefelnatrium sei, oder ob es erst durch Erhitzen aus einem anderen primär gebildeten Körper entstehe, wie dies beim Diäthylendisulfid der Fall ist. Diese Frage habe ich experimentell entschieden, indem ich fand, dass sich ohne weiteres Erhitzen direct der schöne Körper $(\text{CH}_2\text{S})_3$ bildet, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren aus sehr viel kochendem Aether (worin er sich schwierig, aber vollständig löst), völlig rein ist und glänzende Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 218° darstellt.

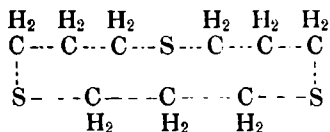
Der bei der Einwirkung von Schwefelnatrium auf Aethylenbromid zuerst erhaltene weisse amorphe Körper muss daher als ein Triäthyltrisulfid von der Structur



aufgefasst werden, und er stellt mithin eine Atomkette von 9 Gliedern dar.

Um nun einen Ring von 12 Gliedern zu erhalten, liess ich statt des Aethylenbromids das Trimethylenbromid auf Schwefelnatrium einwirken. Es wurde in wässriger Lösung gearbeitet und erzielte ich nach mehrstündigem Erhitzen im Kolben mit Rückflusskühler eine Umsetzung gemäss der Gleichung: $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{S} = 2\text{NaBr} + \text{C}_3\text{H}_6\text{S}$. Der gebildete Körper verhielt sich analog der Muttersubstanz des Diäthylendisulfids, aber ganz von letzterem verschieden. Der Trimethylenkörper ist äusserst schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich und lässt sich nicht durch Erhitzen in ein einfacher zusammengesetztes Sulfid umwandeln. Im Diphenylaminbad erhitzt, verkohlt der Körper, im Quecksilberbad gab er Spuren eines Destillates. Würde derselbe dem Diäthylendisulfid entsprechen, so müsste man ihm die Formel $(\text{C}_3\text{H}_6)_2\text{S}_2$ geben und sein Molekül wäre als ein achtgliedriger Ring anzusehen. Allein die Eigenschaften des neuen Körpers schliessen die Annahme, dass er dem Diäthylendisulfid analog sei, völlig aus. Während das Letztere gänzlich unzersetzt destillirt, in Alkohol, Aether u. s. w. äusserst leicht löslich ist und daraus in prachtvollen Krystallen anschießt, ist das Sulfid des Trimethylens, in völliger Uebereinstimmung mit den Eigenschaften des Triäthyltrisulfids, nicht flüchtig und in Alkohol und Aether fast unlöslich. In Rücksicht auf diese Analogie mit der Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{S}_3$, muss man die neue

Substanz als ein Trisulfid von der Formel $(C_3H_6)_3S_3$ auffassen und durch das Structurschema ausdrücken:



Die Verbindung ist somit das Beispiel einer geschlossenen Atomkette, welche aus 12 Gliedern besteht. Wenn hiernach ein geschlossenes Molekül von so grosser Gliederzahl existirt, so ist doch nicht zu verkennen, dass dasselbe sehr veränderlich ist und sich bald zersetzt. Der Körper wurde in Toluol gelöst, mit Aether ausgefällt, über Schwefelsäure getrocknet und zur Analyse verwandt. Die folgenden, im Verlaufe von 19 Tagen ausgeführten Schwefelbestimmungen geben von dem Vorschreiten der Zersetzung Rechenschaft.

Die Schwefelbestimmungen nach Carius ergaben:

0.210 g Substanz gaben 0.6349 g $BaSO_4$ = 40.9 pCt. Schwefel.
 0.1756 » » » 0.6000 » » » 40.12 » » »

Dasselbe Präparat ergab nach 9- und 10tägigem Aufbewahren:
 0.2072 g Substanz gaben 0.4418 g $BaSO_4$ = 29.2 pCt. Schwefel.
 0.1906 » » » 0.3488 » » » 25.13 » » »

Nach weiteren 10 Tagen ergab die Analyse nur noch:

0.1041 g Substanz gaben 0.1293 g $BaSO_4$ = 17.09 pCt. Schwefel.

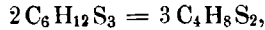
Welchen qualitativen Verlauf diese Zersetzung des Körpers nimmt, habe ich bei der völlig amorphem, wachsartigen Beschaffenheit der erhaltenen, weissen Massen nicht ermitteln können.

Im Anschluss an diese Untersuchungen habe ich mich noch besonders mit dem Diäthylendisulfid beschäftigt und zunächst eine bequemere Darstellungsweise aus dem amorphem Körper $(C_2H_4)_3S_3$ gefunden. Bei der Destillation nach Husemann verkohlt ein nicht unbedeutender Theil, auch wird ziemlich viel eines öligen Destillates gebildet.

Darstellung des Diäthylendisulfids:

Erhält man das amorphe Pulver $(C_2H_4)_3S_3$, welches man leicht in jeder beliebigen Menge aus Aethylenbromid und Schwefelnatrium erhalten kann, mehrere Stunden mit Phenol im Sieden, so scheidet sich nach dem Erkalten und Entfernen des Phenols mit Natronlauge ein Theil des Diäthylendisulfids krystallinisch, ein Theil als ölige Flüssigkeit ab. Befreit man beide Producte von den letzten Resten Phenol durch wiederholte Behandlung mit Natronlauge, trocknet und fractionirt dieselben, so erhält man daraus ohne erheblichen Rückstand

das Diäthylensulfid (Schmp. 111—112, Sdp. 199—200°). Diese Bildungsweise entspricht, wie die ältere, der Gleichung:



aber die Zersetzung, die beim Erhitzen des Triäthyltrisulfids allein sehr schlechte Ausbeute liefert, geht bei Anwesenheit von siedendem Phenol ganz glatt vor sich. Das Diäthylendisulfid ist ein prachtvoller Körper, welcher in seinen Eigenschaften sehr an das Naphtalin erinnert. Ich habe zunächst, um seine Molekulargrösse völlig sicher zu stellen, die Dampfdichtebestimmung wiederholt. Die Bestimmung wurde nach der Methode von V. und C. Meyer vorgenommen; als Heizflüssigkeit diente Benzoösäure:

Substanz: 0.1038 g; Temperatur: 16.5°; Barometer: 740.5;
Luftvolumen: 21.6 ccm.

Es berechnet sich hieraus die Dichte zu 4.121. Der Formel entspricht die Zahl 4.155. Die Formel $(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2$, welche schon Husemann aufstellte, ist demnach völlig bestätigt.

Ich habe versucht, das Diäthylendisulfid zu chloriren, und nach der Methode von Friedel und Crafts zu acetyliren. Bei dem Chloriren verkohlt der Körper und bei dem andern Versuche findet keine Einwirkung statt. Mit Jodalkylen tritt der Körper leichter in Reaction und werden, je nachdem ein oder beide Schwefelatome vierwerthig werden, zwei Reihen von Additionsproducten gebildet.

Monojodäthyladditionsproduct, $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2 \cdot \text{JC}_2\text{H}_5$.

10 g Diäthylendisulfid wurden mit einem Ueberschuss von Jodäthyl längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, der Ueberschuss von Jodäthyl im Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen und die wässrige Lösung eingedampft. Das Jodid blieb als Syrup zurück, aus dem sich allmählich ziemlich derbe Krystalle abschieden. Die concentrirte, wässrige Lösung der Krystalle wurde durch feuchtes Chlorsilber in die Chlorverbindung übergeführt, welche ebenfalls krystallisirte.

0.2965 g gaben, mit Silbernitrat gefällt, 0.2361 g Chlorsilber = 19.69 pCt. Chlor; berechnet 19.24 pCt. Chlor.

Quecksilberdoppelsalz des Additionsproductes.

Eine wässrige, erwärmte Lösung des Chlorids wurde nach und nach mit Quecksilberchlorid versetzt, worauf sich ein krystallinisches Salz ausschied. Dasselbe wurde bis zur Gewichtsconstanz im Toluolkoher (107°) erhitzt, das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt

und das Schwefelquecksilber auf einem gewogenen und getrockneten Filter gesammelt.

0.2026 g gaben 0.1283 g Schwefelquecksilber = 54.5 pCt. Quecksilber; berechnet für $C_4H_8S_2 \cdot C_2H_5Cl \cdot (HgCl_2)_2$ 55.0 pCt. Quecksilber.

Das Bijodäthyladditionsproduct wird erhalten, wenn man Diäthylen-disulfid mit einem Ueberschuss von Jodäthyl in Röhren einschliesst und 2—3 Stunden auf 110—115° erhitzt. Das Biäthyljodid krystallisirt weniger schön.

Jodmethyladditionsproducte.

Die Bildungsweise dieser Körper ist dieselbe wie bei den Aethylverbindungen. Während die letzteren schwer krystallisiren, zeichnen sich die Methylverbindungen durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus.

Monojodmethyladditionsproduct, $C_4H_8S_2 \cdot JCH_3$.

Die Reaction verläuft weit rascher als beim Methylkörper. Lässt man die ziemlich verdünnte wässrige Lösung des neuen Körpers verdunsten, so erhält man ausgezeichnete Krystalle, welche messbar sind. Hr. Dr. Rinne hatte die Güte, im Institute des Hrn. Prof. Klein die Krystalle zu messen und mir Folgendes mitzuthemen:

Theils durchsichtige, theils weisse Krystalle. Krystallsystem: Rhombisch. Beobachtete Formen: $\infty P(110)$; $oP(001)$.

Die Prismenflächen erscheinen gefasert, die Basis ist oft trichterförmig eingesunken. Vollkommene Spaltbarkeit nach $\infty P(110)$. Auf den Spaltflächen Glasglanz. Gemessen: $\infty P(110) : \infty P(\bar{1}\bar{1}0) = 96^\circ 9'$ (an einem Spaltprisma), $\infty P(110) : oP(001) = 90^\circ 0'$. Axenverhältnisse: $\check{a} : \bar{b} = 0.8980 : 1$. Optische Verhältnisse: Auf $oP(001)$ ist die Auslöschung des Lichtes nach den Diagonalen dieser Fläche orientirt, auf den Prismenflächen verläuft dieselbe senkrecht und parallel zur Projection der c-Axe. Erste Mittellinie senkrecht auf $oP(001)$. Axenverhältniss im Mandelöl: $59^\circ 45'$ für Li-Licht = $60^\circ 5'$ für Na-Licht = $60^\circ 30'$ für TI-Licht, Dispersion mithin: $\rho < \nu$. Optische Axenebene: $\infty P \check{\infty}(010)$, Doppelbrechung um die erste Mittellinie positiv.

0.2501 g der lufttrocknen Substanz ergaben 0.2230 g Jodsilber = 48.18 pCt. Jod; berechnet 48.47 pCt. Jod.

Bijodmethyladditionsproduct, $C_4H_8S_2 \cdot (JCH_3)_2$.

Aus einer concentrirten, wässrigen Lösung krystallisirt der Körper in gut ausgeprägten, derben Nadeln.

0.2366 g der lufttrocknen Substanz ergaben 0.2726 g Jodsilber = 62.25 pCt. Jod; berechnet 62.8 pCt. Jod.

Ich bin mit einer eingehenden Untersuchung der Mono- und Dijodmethyladditionsproducte beschäftigt, sowie mit dem Studium einer Sulfosäure, welche ich aus Diäthylendisulfid und Schwefelsäureanhydrid erhalten habe.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

146. F. Herrmann: Ueber die Rückbildung des Succinylobernsteinsäureesters aus Dioxyterephthalsäureester.

(Eingegangen am 15. März: mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Durch oxydirende Agentien, am besten durch Einwirkung von Brom, wird aus dem Succinylobernsteinsäureester der um zwei Wasserstoffatome ärmere bisher als Chinonhydrodicarbonsäureester bezeichnete Körper erhalten. Nachdem durch Ebert¹⁾ die von mir vermuthete Parastellung der Carbonylgruppen in diesem Körper mit aller Schärfe nachgewiesen worden, fand Baeyer²⁾ die Beziehungen der Verbindung zur Terephtalsäure auf und verlieh derselben den rationellen Namen: Paradioxyterephthalsäureester. Zur Feststellung der Constitution dieses Körpers war es selbstverständlich, dass Versuche zur Regenerirung der Muttersubstanz durch Addition von nascirendem Wasserstoff angestellt wurden. Nicht nur der Dioxyterephthalsäureester, sondern auch die demselben zu Grunde liegende freie Säure wurden zu verschiedenen Malen sowohl in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure oder Zink und Schwefelsäure als auch in eisessigsaurer Lösung mit Zinkstaub bei gewöhnlicher Temperatur und in der Wärme behandelt. Die Erfolglosigkeit der Bemühungen auf diesem Wege den Succinylobernsteinsäureester zu regeneriren war die Veranlassung, dass diese Versuche in meiner Arbeit über den betreffenden Körper eine Erwähnung nicht fanden. Mit den damals gemachten Erfahrungen steht eine Angabe Baeyer's³⁾ in Widerspruch, wonach der Dioxyterephthal-

¹⁾ Ann. Chem. 229, 45.

²⁾ Diese Berichte XIX, 428.

³⁾ Diese Berichte XIX, 432.