

## Mittheilungen.

### 257. Heinrich Fasbender: Ueber Diäthylentetrasulfid<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 12. April.)

Das Aethylenmercaptan wird, wie alle Thioalkohole, leicht oxydirt; das erste Product dieser Oxydation, über welches ich früher<sup>2)</sup> berichtete, ist das Diäthylentetrasulfid.

Dasselbe ist seitdem auch von Otto<sup>3)</sup> dargestellt und beschrieben worden. In ziemlich reinem Zustande erhält man diesen Körper durch Zusatz von Bromchloroform zu einer Lösung von Mercaptan in Chloroform als ein anfangs etwas bromhaltiges, nach längerem Kochen mit Alkohol und Chloroform vollkommen bromfreies, gelblich weisses Pulver.

Chlor und Jod — letzteres etwas langsamer — wirken wie Brom auf das Mercaptan ein; concentrirte Schwefelsäure oxydirt das Aethylenmercaptan gleichfalls, unter starker Erwärmung, zu Diäthylentetrasulfid.

Aber auch bei vielen anderen Reactionen, bei welchen die Bildung des Tetrasulfids nicht in Aussicht genommen war, fand dieselbe oft glatt statt.

Hierher gehört die Einwirkung von Sulfurylchlorid  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  auf Aethylenmercaptan, welche unter stürmischer Reaction glatt zur Bildung des Tetrasulfides führt. Die Einwirkung des Sulfurylchlorids ist eine so heftige, dass man zweckmässig das Mercaptan mit der zehnfachen Menge Benzol verdünnt. Sie verläuft im Uebrigen hier genau so wie bei den einwerthigen Mercaptanen, vergl. Courant und v. Richter, diese Berichte XVIII, 3178.

Bemerkenswerth ist ferner die Einwirkung von Hydroxylamin auf Aethylenmercaptan, das in dieser Hinsicht sich wieder ebenso verhält wie einwerthige Mercaptane.

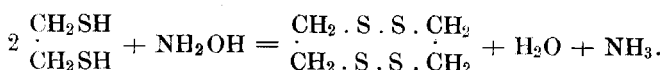
Das Hydroxylamin wirkt hierbei als kräftiges Oxydationsmittel, indem es selbst in Ammoniak verwandelt wird.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Inaug.-Dissertation: »Zur Kenntniss des Aethylenmercaptans und Thioresorcins und ihrer Verbindungen mit Aldehyden, Ketonen und Ketonensäuren«. Erlangen, November 1887.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 460.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 2079.

Die Umsetzung ist folgende:



Aethylenmercaptan wird in Natronlauge gelöst, eine alkalische Lösung einer äquivalenten, etwas überschüssigen Menge von salzsaurem Hydroxylamin zugesetzt, die entstehende schwache Trübung durch weiteren Zusatz von Natronlauge beseitigt, die so erhaltene, vollkommen klare und farblose Flüssigkeit bis zum eben beginnenden Sieden erhitzt und zur Beobachtung der bald eintretenden Reaction bei Seite gestellt.

Nach wenigen Sekunden wird die ganze Flüssigkeitssäule plötzlich milchig trübe; es beginnt eine stürmische Entwicklung von Ammoniakgas und alsbald sammelt sich das Reactionsgemisch als ein leichter voluminöser, rein weisser Schaum auf der Oberfläche an.

Die mit Wasser ausgewaschene Substanz giebt an Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther, Eisessig und Benzol nichts Lösliches ab und stellt nach dem Trocknen ein schneeweisses, sehr leichtes, amorphes Pulver dar, welches beim Erhitzen bei 141° sintert und bei 151—152° zu einer ganz farblosen Flüssigkeit schmilzt.

Die Analysen ergaben für Diäthylentetrasulfid scharf stimmende Resultate.

Die auf die früher beschriebene Weise dargestellten Präparate des Diäthylentetrasulfids enthielten, trotzdem die Analysen z. Th. sehr gut stimmende Werthe lieferten, doch noch kleine Beimengungen, welche bewirken, dass schon beim Schmelzen des Tetrasulfids theilweise Zersetzung eintritt. Meine Beobachtungen über den Schmelzpunkt des Diäthylentetrasulfids stimmen nunmehr fast überein mit den Angaben von R. Otto und A. Rössing, welche den Schmelzpunkt ihres Präparates bei 148—151° fanden.

Auf einwerthige Mercaptane — Aethylmercaptan und Phenylmercaptan — ferner auf Thioresorcin<sup>1)</sup> wirkt das Hydroxylamin in alkalischer Lösung genau in derselben Weise.

Der analoge Verlauf der Reaction wurde durch die Charakterisirung der entstehenden Disulfide nachgewiesen.

Das Diäthylentetrasulfid bleibt beim Erhitzen für sich bei 200° unzersetzt; es verhält sich also anders als das spaltbare Polymere des

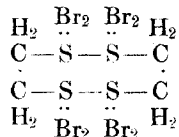
<sup>1)</sup> Das aus dem Thioresorcin hierbei gebildete Sulfid, das 1.3-Diphenylentetrasulfid:  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{S} \cdot \text{S} \\ \text{S} \cdot \text{S} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ , stellt eine gelblich weisse, sehr leichte und voluminöse Masse dar, welche bei 75° zu sintern beginnt und wenig über 100° schmilzt.

Diäthylendisulfids, welches, wie Mansfeld (diese Berichte XIX, 631, 696) gezeigt hat, beim Erhitzen mit Phenol in das Diäthylendisulfid<sup>1)</sup> gespalten wird.

Das Tetrasulfid kann längere Zeit mit Phenol erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden; dasselbe löst sich bei 130° in Phenol klar und farblos auf. Nach dem Erhitzen wurde aus dieser Lösung nach Entfernung des Phenols mit Wasser und Kalilauge die unveränderte Substanz wiedergewonnen.

Mit Brom giebt das Diäthylentetrasulfid ein Additionsproduct  $C_4 H_8 S_4 Br_8$  — wohl ausgebildete, braunrothe, aber unbeständige Krystalle, welche zur Erkennung und zum Nachweis des Sulfids sehr geeignet sind.

Ihre Constitution wird wahrscheinlich durch folgende Formel bezeichnet:



indem 4 Moleküle Brom an 1 Molekül des Tetrasulfids angelagert werden.

Eine Oxydation des Tetrasulfids durch Kaliumpermanganat konnte nicht erzielt werden, dagegen gelingt dieselbe leicht, wie R. Otto und A. Rössing (l. c.) gezeigt haben, mit Salpetersäure; es entsteht hierbei die Aethylendisulfosäure.

Laboratorium des Prof. Baumann, Freiburg i./B.

<sup>1)</sup> Zweckmässiger würde man diesen Körper wohl als Duploäthylensulfid bezeichnen, da er doch das verdoppelte Aethylensulfid darstellt.