

wirkender Reagentien d. h. mit Hülfe physikalischer Eigenschaften feststellen — eine Aufgabe, zu deren Lösung der gegenwärtige Zustand unserer Wissenschaft in der Mehrzahl der Fälle wohl noch nicht ausreicht.

So lange das bewegliche Wasserstoffatom, dessen Wanderungsfähigkeit die Erscheinung der Desmotropie bedingt, im Molekül vorhanden ist, so lange kann man eine einzige Formel desmotroper Substanzen nicht an und für sich, sondern nur mit Bezugnahme auf ein bestimmtes Reagens benutzen; diese Formel hat dann den Sinn einer Umsetzungs-, nicht einer Constitutionsformel. Erst wenn die Ursache der Desmotropie entfernt ist, indem jenes Wasserstoffatom z. B. durch Alkyle ersetzt wird, erhält die Formel wieder ihre gewöhnliche Bedeutung.

Ich theile also nicht die Ansicht Klason's¹⁾: »Nur für den Fall, dass etwa durch die Schwingungen der Atome im Molekül selbst die Stellung derselben zu einander in jedem Augenblick wechselt, ist es völlig berechtigt, zweier Formeln für einen und denselben Körper sich zu bedienen«.

290. E. Baumann: Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Aldehyde.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Formaldehyd und Schwefelwasserstoff.

In einer früheren Mittheilung wurde gezeigt, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aldehyde nicht, wie man früher glaubte, polymere Thioaldehyde sondern eine Reihe von Körpern, welche SH-Gruppen enthalten, d. h. Mercaptane, gebildet werden²⁾. Diese Mercaptane sind aber bis jetzt nicht in reinem Zustande erhalten worden, nicht nur weil die Trennung der einander sehr ähnlichen Producte grossen Schwierigkeiten begegnet, sondern hauptsächlich deshalb, weil die zuerst gebildeten Verbindungen äusserst leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur weiter verändert werden. Für die Abscheidung einzelner bestimmter Substanzen aus dem Gemenge jener Mercaptane kam es daher zunächst darauf an, dieselben in stabile Verbindungen

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., 33, 128.

²⁾ E. Baumann, diese Berichte XXIII, 60ff.

überzuführen, welche die Reactionsfähigkeit der Mercaptane nicht mehr besaßen. Hierzu habe ich mit Erfolg die Oxydation der Mercaptane zu Disulfiden und ferner ihre Umwandlung in Thioäther und Oxydation der letzteren zu Sulfonen benutzt. Auf diesem Wege gelang es einen Einblick in den Verlauf der Reaction zwischen Schwefelwasserstoff und Aldehyd zu gewinnen, und an sauerstofffreien Producten dieser Reaction die folgenden 3 zweiwerthigen Mercaptane nachzuweisen:

1. Das Methylene-mercaptan, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{SH} \end{matrix}$.
2. Das Thiodimethylene-mercaptan, $\text{S} \begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{SH} \\ \text{CH}_2 - \text{SH} \end{matrix}$.
3. Das Dithiotrimethylene-mercaptan, $\text{S} \begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{SH} \\ \text{CH}_2 \\ \text{S} \begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{SH} \end{matrix} \end{matrix}$.

Trimethylen-tetrasulfid, $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_4$.

Sättigt man eine neutrale Lösung von Formaldehyd mit Schwefelwasserstoff bei niederer Temperatur, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche bei Winterkälte einige Tage bis Wochen unverändert sich erhält, bei höherer Temperatur aber in kurzer Zeit eine voluminöse krystallinische Abscheidung eines Gemenges von Mercaptanen und von Oxymercaptanen, welches früher beschrieben wurde¹⁾, liefert. Die Gegenwart einer geringen Menge von Säure beschleunigt jene Abscheidung, welche augenblicklich eintritt, wenn man die klare Flüssigkeit mit dem gleichen Volum 5 procentiger Salzsäure vermischt.

Der mit Wasser gewaschene stark lauchartig riechende Niederschlag wurde mit einer gesättigten Lösung von Jod in Weingeist so lange versetzt, als letztere noch entfärbt wurde. Die Hauptmenge der Substanz wurde durch diese Behandlung in eine mehr oder weniger weiche harzartige Masse verwandelt, welche in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, und durch oft wiederholtes Auskochen mit Weingeist, wobei die harzartige Consistenz allmählich verschwand, weiter gereinigt wurde.

Die ersten weingeistigen Auszüge liefern häufig beim Erkalten unmittelbar Krystalle. Wenn dieses nicht der Fall ist, werden sie bei niederer Temperatur verdunstet und durch Wasserzusatz gefällt. Dabei erhält man unreinere Abscheidungen derselben Substanz, welche aus der weingeistigen Lösung zuerst auskrystallisirte. Zur völligen Reinigung ist sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren des Körpers aus warmem Weingeist, wobei zunächst immer noch harzige Producte ungelöst bleiben, erforderlich.

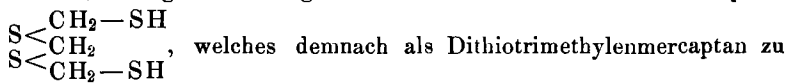
¹⁾ l. c.

Die reine Substanz bildet farblose in Wasser unlösliche Nadeln, deren Analyse zu der Formel $C_3H_6S_4$ führte:

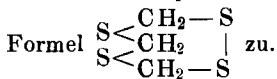
	Gefunden				Ber. für $C_3H_6S_4$
	I.	II.	III.	IV.	
C	21.45	21.52	—	—	21.18 pCt.
H	3.59	3.60	—	—	3.53 »
S	—	—	75.02	75.15	75.29 »

Moleculargewichtsbestimmungen nach Raoult in Eisessig ergaben die Werthe $M = 177$ und 165 , während die Formel $C_3H_6S_4$ $M = 170$ erfordert.

Es liegt somit ein Körper vor, welcher vom Trimethyltrisulfid durch den Mehrgehalt von 1 Atom Schwefel sich unterscheidet, und welcher aus einem Mercaptan durch Oxydation der in letzterem enthaltenen SH - Gruppen gebildet worden ist. Dieses Mercaptan kann keine andere Zusammensetzung, als $C_3H_8S_4$ besitzen. Berücksichtigt man die Bildung dieses Mercaptans aus Formaldehyd und Schwefelwasserstoff, d. h. dass drei CH_2 -Gruppen in demselben enthalten sein müssen, so ergibt sich folgende Constitutionsformel für das Mercaptan:



bezeichnen ist; dem Disulfid dieses Mercaptans, das ich der Kürze halber Trimethyltetrasulfid nenne, kommt nach dem obigen die



Das Trimethyltetrasulfid ist in Wasser unlöslich, ziemlich leicht in Weingeist und in Aether, sehr leicht in Chloroform und in Benzol löslich. Es schmilzt bei $83 - 84^\circ$ und ist nicht unzersetzt flüchtig. Die weingeistige Lösung wird von Bleiacetat nicht gefällt; mit Silbernitrat entsteht ein weisser ziemlich beständiger Niederschlag. Beim Erhitzen mit Natronlauge wird Schwefel abgespalten, und eine in Weingeist, Benzol und anderen Lösungsmitteln unlösliche amorphe Substanz gebildet.

Die alkoholische Lösung liefert mit Zink und Salzsäure einen lauchartig riechenden Körper, neben Schwefelwasserstoff.

Mit Salpetersäure verpufft das Tetrasulfid, wobei der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird. Auch bei der Oxydation mit Permanganat entstehen reichliche Mengen von Schwefelsäure, während ein Sulfon dabei nicht erhalten wird.

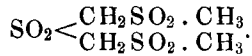
Die nach der oben geschilderten Behandlung mit Jod gebildete harzige Substanz wurde mit Weingeist zerrieben und wiederholt ausgekocht, so lange der Weingeist noch Spuren auflöste. Dieser Körper ist in allen Lösungsmitteln unlöslich; er sintert bei 130° und schmilzt

bei 135 — 137°. In seinem Aussehen erinnert er an das von Fassbender ¹⁾ beschriebene Diäthylentetrasulfid.

Die Analyse ergab Werthe, nach welchen ein Gemenge eines schwefelreichen Sulfides mit einer sauerstoffhaltigen Substanz vorliegt, welches nicht leicht zu trennen sein dürfte.

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	22.56	22.66	— pCt.
H	4.02	3.92	— »
S	—	—	71.63 »

Dimethyl-dimethylentrisulfon, $C_4H_{10}S_3O_6$,



Wird die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Formaldehydlösung mit Aether ausgeschüttelt und der Aether bei niederer Temperatur verdunstet, so hinterbleibt ein Oel, welches bald zu einer Masse von undeutlichen Krystallen erstarrt und einen starken lauchartigen Geruch besitzt. Dieses Product löst sich völlig in verdünnter Natronlauge auf; beim Schütteln dieser Lösung mit Jodmethyl tritt eine Reaction ein, welche durch gelindes Erwärmen, wobei das überschüssige Jodmethyl zugleich entfernt wird, zu Ende geführt wird.

Das Methylierungsproduct stellt ein öliges Gemenge von Thioäthern dar, welche nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Ein Theil der stark lauchartig riechenden Körper kann durch Wasserdampf destillirt werden, ein anderer Theil erfährt schon beim Erhitzen mit Wasser Zersetzung.

Dagegen gab die Oxydation des Oeles mit Permanganat in saurer Lösung Aufschluss über zwei Hauptbestandtheile desselben. Die Oxydation erfolgt leicht in der Kälte und wird unter beständigem Schütteln beendigt, zuletzt wird die Flüssigkeit erwärmt und vom abgeschiedenen Braunstein heiss abfiltrirt. Beim Verdunsten der Lösung beginnt bald die Krystallisation einer in kaltem Wasser schwer löslichen Substanz, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in langen dünnen Prismen rein erhalten wurde.

Aus der ersten Mutterlauge dieser Krystalle wurde eine zweite in Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung gewonnen, von welcher weiter unten die Rede sein wird.

Die Analyse und die Moleculargewichtsbestimmung der schwer löslichen Substanz führten zu der Formel $C_4H_{10}S_3O_6$.

¹⁾ Diese Berichte XX, 462.

Analyse :

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	19.16	—	19.20 pCt.
H	4.22	—	4.00 »
S	—	38.72	38.40 »

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult mit Eisessig:

	Gefunden	Ber. für C ₄ H ₁₀ S ₃ O ₆
M	246	250

Nach seiner Bildung aus dem Reactionsproducte von Schwefelwasserstoff und Formaldehyd kommen diesem Trisulfon die Formel $\text{SO}_2 < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ und die Bezeichnung als Dimethyl-dimethylentrisulfon zu; mit dieser Constitution steht das Verhalten des Körpers in völligem Einklang.

Das Trisulfon schmilzt bei 184—185°, ist in kaltem Wasser sehr schwer, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich. In Alkohol, Aether, Benzol löst es sich kaum auf, in Eisessig löst es sich etwas leichter als in Wasser; es ist nicht unzersetzt flüchtig.

Das Trisulfon enthält 4 durch Halogene leicht vertretbare Wasserstoffatome. Setzt man Bromwasser zur wässerigen Lösung, so scheiden sich sofort Krystallblättchen der in Wasser ganz unlöslichen Bromverbindung C₄H₆Br₄S₃O₆ aus, welche bei 190° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen. Analyse:

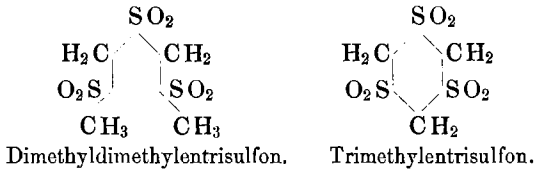
	Gefunden	Ber. für C ₄ H ₆ Br ₄ S ₃ O ₆
Br	56.43	56.34 pCt.
S	17.14	16.90 »

In Alkalien löst sich das Trisulfon auf zu sehr leicht löslichen nicht krystallisirbaren Salzen, welche beim längeren Kochen ihrer Lösung eine langsam eintretende Zersetzung zeigen, in Folge einer Verseifung des Sulfons. Mehrere Versuche, Methylgruppen an Stelle der vier leicht vertretbaren Wasserstoffatome einzuführen, misslangen in Folge einer gänzlichen Verseifung des Trisulfons¹⁾, welche durch die Gegenwart des Jodmethyls, wie es scheint, begünstigt wurde.

Durch die Bildung des Dimethyldimethylentrisulfons ist zugleich der Beweis geführt, dass in dem Reactionsproduct von Schwefelwasserstoff und Formaldehyd das Thiodimethylenmercaptan, $\text{S} < \begin{matrix} \text{CH}_2\text{SH} \\ \text{CH}_2\text{SH} \end{matrix}$, enthalten ist. Dieser Körper ist von Interesse, weil er das Mercaptan darstellt, welches durch Schwefelwasserstoffabspaltung den oft gesuchten, aber bis jetzt nicht bekannten, Dithioformaldehyd liefern würde.

¹⁾ Vergl. Stuffer, über spaltbare Sulfone, diese Berichte XXIII, 1408.

Das Trisulfon selbst steht in allernächster Beziehung zu dem Trimethyltrisulfon, welches von Baumann und Camps¹⁾ kürzlich beschrieben wurde. Der Unterschied der beiden analog zusammengesetzten Trisulfone besteht wesentlich darin, dass das erste eine offene Kette von Kohlenstoffatomen und Sulfongruppen, welche mit einander abwechseln, darstellt, während im Trimethyltrisulfon symmetrische Bindung der Kohlenstoffatome und der Sulfongruppen durch die Ringschliessung zu Stande gekommen ist, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist:



Diesen Unterschied in der Constitution bringt scharf zum Ausdruck das ungleiche Verhalten beider Körper:

Der erste enthält 4 leicht ersetzbare Wasserstoffatome, im letzteren erstreckt sich der Einfluss der 3 Sulfongruppen auf 6 Wasserstoffatome, welche durch Metalle, Alkyle und Halogene leicht vertretbar sind. Dabei ist zu bemerken, dass durch Halogen alle vertretbaren Wasserstoffatome gleichzeitig ersetzt werden, während die Substitution durch Alkyle und Metalle successive erfolgt.

Hr. R. Camps, welchem ich die weitere Untersuchung des Trimethyltrisulfons übertragen habe, hat neuerdings gefunden, dass dieses Trisulfon mit Kalium, Natrium, Baryum, Magnesium und Silber ausgezeichnet krystallisirende Salze von der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_3\text{O}_6\text{M}'$ liefert²⁾, ein Verhalten, welches diejenigen Sulfone, in welchen 2 Sulfongruppen mit einer CH_2 - oder CHR' -Gruppe in offener Kette verbunden sind, nicht zeigen. Methylendisulfone, $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{R}')_2$, sind zwar in Alkalien leicht löslich, liefern aber keine krystallisirbaren Metallverbindungen, sondern das Disulfon krystallisirt aus der alkalischen Lösung, nachdem diese genügend eingeengt ist, wieder aus. Das Dimethyldimethyltrisulfon giebt gleichfalls keine krystallisirten Metallverbindungen.

Ein weiterer Unterschied des Trisulfons mit offener Kette von dem ringförmig gebundenen Trisulfon, welcher die Bedeutung der Ringschliessung für die grössere Beständigkeit der Verbindungen vor Augen führt, besteht darin, dass das erste beim längeren Erhitzen mit Alkalien (besonders bei Gegenwart von Jodalkyl) verseift wird, während das Trisulfon mit Ringbindung durchaus beständig ist.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 70.

²⁾ Noch nicht veröffentlicht.

Diäthylmethyltrisulfon, $(C_6H_{14}S_3O_6)$; $SO_2 < \begin{matrix} CH_2SO_2C_2H_5 \\ CH_2SO_2C_2H_5 \end{matrix}$.

Diesen Körper erhält man, wenn man Bromäthyl auf das Reactionsproduct von Schwefelwasserstoff und Formaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge einwirken lässt, und sonst genau so verfährt, wie bei der Darstellung der Methylverbindung.

Dieses Trisulfon ist gleichfalls in Wasser schwer löslich und bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 149° . — Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{14}S_3O_6$
C	25.90	26.28 pCt.
H	5.03	5.11 »

Dieser Körper verhält sich gegen Alkalien und Brom ganz ebenso, wie die früher beschriebene Methylverbindung.

Darstellung von Methylendisulfonen, $CH_2(SO_3R)_2$, aus Formaldehyd.

Werden die Mutterlaugen, aus welchen die vorher beschriebenen Trisulfone auskrystallisirt sind, mit Soda neutralisirt, zur Trockene verdunstet und mit heissem Weingeist extrahirt, so erhält man je ein zweites Sulfon, welches durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser gereinigt wird.

Aus den Mutterlaugen der zuerst geschilderten Methylverbindung erhielt man so ein in Tafeln krystallisirtes Sulfon vom Schmelzpunkt 141° , welches sich als identisch mit dem von Baumann und Kast aus Methylenchlorid und Methylmercaptan dargestellten Methylendisulfon erwies¹⁾. — Analyse:

	Gefunden	Ber. für $CH_2(SO_2CH_3)_2$
C	20.61	20.93 pCt.
H	4.64	4.65 »

Die wässrige Lösung dieses Disulfons liefert auf Zusatz von Bromwasser die in Wasser ganz unlösliche Bromverbindung $CBr_2(SO_2CH_3)_2$, welche gleichfalls von Baumann und Kast (l. c.) beschrieben wurde. Der Schmelzpunkt wurde übereinstimmend mit dem auf anderem Wege gewonnenen Körper bei 234° ermittelt. Eine Brombestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $CBr_2(SO_2CH_3)_2$
Br	48.5	48.4 pCt.

Aus der Mutterlauge des Diäthylmethyltrisulfons wurden in ganz gleicher Weise, wie eben beschrieben wurde, Krystalle des schon länger bekannten Methylendiäthylsulfons²⁾, $CH_2(SO_2C_2H_5)_2$,

¹⁾ Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiol. Chemie 14, S. 55.

²⁾ Baumann, diese Berichte XIX, 2811; Fromm, Ann. Chem. Pharm. 253, 139.

vom Schmelzpunkt 103° abgeschieden. Die Analyse ergab die von diesem Körper geforderten Werthe:

	Gefunden	Ber. für $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$
C	29.84	30.00 pCt.
H	5.93	6.00 »

Als Methylendiäthylsulfon wurde der Körper dadurch weiter erkannt, dass er mit Bromwasser das bei 132° schmelzende, in Wasser unlösliche Dibromid, $\text{CBr}_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, lieferte.

Die Bildung der Methylendisulfone auf dem geschilderten Wege beweist, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd ausser den früher verzeichneten Körpern auch das im reinen Zustande unbekanntes Methylene-mercaptan gebildet wird.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Acetaldehyd scheint im Wesentlichen ebenso wie beim Formaldehyd zu verlaufen; die Producte dieser Einwirkung sind gleichfalls immer Mercaptane, wie früher schon nachgewiesen wurde. Aus den Aldehyden der aromatischen Reihe können mit Schwefelwasserstoff zwar auch Mercaptane gebildet werden, allein hierbei treten alsbald Condensationen ein, durch welche in Alkalien unlösliche Producte gebildet werden. Ueber die Resultate dieser Versuche hoffe ich bald berichten zu können.

Freiburg i/B. Universitätslaboratorium.

291. A. Bistrzycki und F. Ulfers: Ueber Diacyl-*o*-Diamine.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Als »Diacyldiamine« bezeichnen wir dem Vorschlage¹⁾ Liebermann's gemäss die Verbindungen, welche aus Diaminen beim Ersatz zweier Amidwasserstoffatome durch Säureradicale entstehen, z. B. das Diacetylphenylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$. Solche Diacylverbindungen von Orthodiaminen waren bisher nur in ganz vereinzelten Fällen erhalten worden. Eine allgemeine Methode ihrer Darstellung war nicht bekannt. Lässt man auf *o*-Diamine starke organische Säuren einwirken, so entstehen bekanntlich nicht Diacyldiamine, sondern An-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3372, Anmerkung.