

der üblichen Methode in offenen oder in zugeschmolzenen Röhren bestimmt und die Unterschiede, welche in der Literatur über den Schmelzpunkt der nämlichen Substanz so häufig vorkommen, sind wohl in manchen Fällen auf diesen Umstand zurückzuführen.

Auch eine Anzahl anorganischer Verbindungen gilt als flüchtig-unschmelzbar, wahrscheinlich wird man von den meisten dieser Substanzen den Schmelzpunkt nach obigem Verfahren ermitteln können.

In Betreff des Ammoniumchlorids kann man eine Schmelzung durch Einführen einer Probe desselben im zugeschmolzenen Röhren schnell in der Nähe einer kleinen Flamme beobachten, wobei im Moment vor dem Sublimiren eine Verflüssigung vor sich geht. Eingeführt bei 450°, fand nur Sublimation statt, da diese Temperatur unter dem Schmelzpunkt liegt.

Tufts College, Mass., U. S. A.

387. Arthur Michael: Ueber die Addition von Schwefel zu ungesättigten organischen Verbindungen.

(Eingegangen am 6. Juli).

Die Ueberführung ungesättigter organischer Verbindungen durch Addition in gesättigte Derivate ist fast ausschliesslich durch die einwerthigen Nichtmetalle und Wasserstoff vermittelt worden, obwohl vereinzelte Versuche¹⁾ mit zweiwerthigen Nichtmetallen in der Literatur vorkommen; im Allgemeinen aber ist man berechtigt, die Additionsfähigkeit der einwerthigen der Trägheit der übrigen Nichtmetalle gegenüberzustellen. Angesichts der leichten Bildung von Schwefelkohlenstoff aus seinen Elementen und der Beständigkeit von Kohlenstoff gegen Halogene ist in betreff des Schwefels eine solche Eintheilung der Nichtmetalle besonders auffallend, und es schien von Interesse, zu untersuchen, ob dem Schwefel wirklich die Trägheit gegen ungesättigten Kohlenstoff zukommt, die man diesem Element jetzt zuschreibt.

Fumaräthylester²⁾ und Schwefel, im zugeschmolzenen Rohr und im äquivalenten Verhältnisse angewandt, wurden zunächst auf 160°

¹⁾ Demole, diese Berichte 11, 316 und 1302; Weit, diese Berichte 6, 210; Nef, Ann. d. Chem. 270, 312 und Meyer und Sandmeyer, diese Berichte 16, 2176.

²⁾ Bei der Darstellung von Fumarsäureester mit Schwefelsäure nach den Angaben von Purdie (Chem. Soc. Journ. 39, 356) sollte man es nicht unterlassen, das Rohproduct mit verdünntem Natriumcarbonat auszuziehen, da der Ester sonst mit etwas saurem Ester verunreinigt ist und eine Trennung dieser Producte durch Fractioniren nicht gelingt.

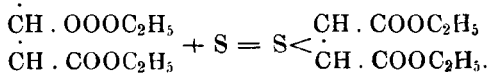
erhitzt, es fand aber keine Wirkung statt; nach zehnstündigem Erhitzen auf 190° bestand der Inhalt des Rohres aus einer schwach gelblichen Flüssigkeit, die schwefelhaltig war, aber der grösste Theil des Schwefels war noch ungebunden. Eine fast vollständige Addition gelang indessen durch zwanzigstündiges Erhitzen auf $205-210^{\circ}$; in diesem Fall entstand zunächst eine klare, bernsteinfarbige Flüssigkeit, woraus beim Stehen allmählich eine geringe Menge von Schwefel, neben einzelnen Krystallen einer schwefelhaltigen Verbindung, sich absetzte. Es wurde zuerst versucht, das Additionsproduct durch Fractionirung unter stark vermindertem Druck zu reinigen, aber bei dieser Operation fand eine nicht unbedeutende Zersetzung statt, indem freier Schwefel gebildet wurde. Zur Reinigung wurde das Product mit einem gleichen Volumen absolutem Aether verdünnt, nach eintägigem Stehen von einer sehr geringen Ausscheidung getrennt und zunächst auf dem Wasserbad, dann unter 20 mm Druck bis auf 180° im Metallbad erhitzt, wobei eine geringe Quantität von unverändertem Fumarester übergang. Das zurückbleibende Oel wurde ohne weitere Reinigung analysirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_2S$.

Procente: C 47.05, H 5.88, S 15.65.

Gef. » » 47.58, » 6.18, » 15.54.

Der Sulfobernsteinester oder Fumaräthylestersulfid bildet ein gelbliches Oel von ekelhaftem Geruch. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali findet Verseifung statt, indem wenig Schwefelwasserstoff entweicht. Die Eigenschaften der Verbindung lassen eine gleichzeitige Polymerisirung sehr unwahrscheinlich erscheinen, obwohl dieselbe für die bisher bekannten Alkylensulfide gerade charakteristisch ist. Die Entstehung des Körpers wird durch folgende Gleichung dargestellt:



Mit Acetylendicarbonsäureäthylester verbindet sich Schwefel, beide im äquivalenten Verhältnisse angewandt, bedeutend leichter als mit Fumarsäureester, aber es gelang, selbst nach sehr langem Erhitzen des Gemisches, nur etwa die Hälfte des angewandten Schwefels zu verbinden; als das Verhältniss von zwei Aequivalenten Ester zu einem des Schwefels angewandt wurde und das Rohr zwanzig Stunden auf $150-160^{\circ}$ erhitzt war, wurde aller Schwefel verbraucht. Der dunkel gefärbte Inhalt des Rohrs wurde in wenig absolutem Aether gelöst, von einer geringen Menge Schwefel abfiltrirt und dann, nach Entfernung des Aethers, so lange mit Dampf behandelt, als Oeltropfen übergangen. Der Rückstand wurde ausgeäthert, der Auszug getrocknet, eine Spur Schwefel, welcher sich ausschied, entfernt und nun im Vacuum (20 mm) allmählich bis zu 180° erhitzt. Ein Theil des

Rückstandes wurde unter 20 mm Druck fractionirt, wobei der grösste Theil zwischen 240—250° übergang, aber gegen Ende der Operation fand eine nicht unbedeutende Zersetzung statt.

Analyse: Ber. für $C_2S(COOC_2H_5)_2$.

Procente: S 15.84.

Analyse: Ber. für $C_4S(COOC_2H_5)_4$.

Procente: S 8.07.

Gef. ¹⁾ » » 9.80, 9.76.

Jedenfalls geht aus diesen Resultaten hervor, dass die Reaction von complicirter Natur als eine einfache Addition ist, und da eine weitere Reinigung dieser Flüssigkeit nicht möglich war, wurde der Versuch mit Acetylendicarbonsäuremethylester angestellt. Diese Verbindung und Schwefel (im Verhältniss von zwei zu einem Molekül) wurden 20 Stunden bei 150—155° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Der Inhalt des Rohrs war halbfest und beim Oeffnen desselben entwich wenig Schwefelwasserstoff. Die Masse wurde mit wenig Benzol übergossen, nach mehreren Stunden von dem krystallinischen Rückstand filtrirt und derselbe auf einer porösen Platte getrocknet. Zur Entfernung etwas freien Schwefels wurde er mit wenig Essigäther aufgenommen, vom Schwefel filtrirt, das Filtrat eingedampft und die Operation wiederholt; schliesslich wurde zweimal aus Weingeist umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_4S(COOC_2H_5)_4$.

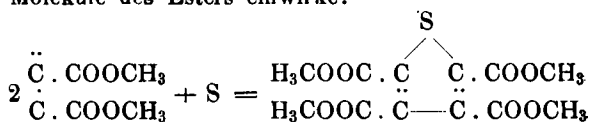
Procente: C 45.54, H 3.78, S 10.13.

Gef. » » 45.63, » 3.93, » 10.27.

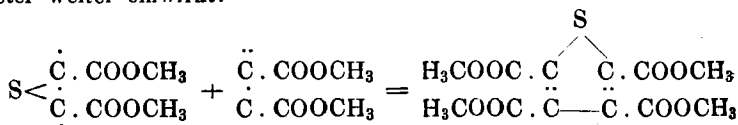
Der Körper bildet farblose, gut ausgebildete vierseitige Prismen mit Domen, die bei 126—128° schmelzen. In kaltem Wasser unlöslich, ist er auch in heissem nur wenig löslich, leicht in heissem Alkohol und Essigäther, bedeutend weniger in der Kälte. Beim Erhitzen mit weingeistigem Kali wird der Körper ziemlich schnell versetzt und beim Versetzen der wässrigen Lösung nach Verjagen des Alkohols mit einer Mineralsäure fällt nicht die freie Säure, sondern ein saures schwer lösliches Kaliumsalz heraus. Zur Isolirung der entsprechenden Säure wurde eine neutrale Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitratlösung versetzt, das in Wasser schwer lösliche, in krystallinischen Körnern gefällte Silbersalz mit verdünnter Salzsäure gekocht und heiss vom Silberchlorid filtrirt. Beim Erkalten schied sich eine krystallinische Säure aus, da aber die Substanz selbst nach zweimaliger Umkrystallisirung aus Wasser noch etwas festen Rückstand beim Glühen hinterliess, so musste wegen Mangel an Zeit die Reindarstellung der Säure vor der Hand unterbleiben.

¹⁾ Die erste Zahl bezieht sich auf die nicht destillirte Substanz.

Der Körper $C_4S(COOCH_3)_4$ ist durch Vereinigung von zwei Molekülen des Esters mit einem Atom Schwefel gebildet und ist unzweifelhaft ein Thiophenderivat. Man kann sich entweder vorstellen, dass den ungesättigten Kohlenstoffatomen des Esters nicht die gleiche Affinität für Schwefel zukomme und daher der Schwefel gleichzeitig auf zwei Moleküle des Esters einwirke:



oder, allerdings weniger wahrscheinlich, dass zunächst Acetylen-dicarbon säureestersulfid gebildet wird, worauf Acetylendicarbon säureester weiter einwirkt:



Die von Meyer und Sandmeyer¹⁾ aufgefundene Bildung von Thiophen aus Acetylen und Schwefel ist wahrscheinlich eine typische Reaction, und es werden auch wohl Thiophenverbindungen aus anderen Acetylderivaten und Schwefel synthetisch erhalten werden können.

Um die Additionsfähigkeit des Esters einer einbasischen Säure mit Schwefel zu beweisen, wurde Crotonsäuremethylester und Schwefel, im äquivalenten Verhältnisse, vierzig Stunden auf 180 bis 190° erhitzt. Nach diesem Erhitzen war sämtlicher Schwefel verschwunden und der Inhalt des Rohrs bestand aus einer dicklichen Flüssigkeit und sehr wenig einer krystallinischen Verbindung, die durch Filtriren entfernt wurde. Beim Destilliren des Filtrats im Vacuum gingen zunächst einige Tropfen von unverändertem Crotonester über, dann stieg das Thermometer rasch auf 180° und das Hauptproduct ging zwischen 195—200° (30 mm Druck) unter geringer Zersetzung über. Dasselbe bildet ein gelbliches, sehr unangenehm riechendes Oel.

Analyse: Ber. für $C_5H_8SO_2$.

Procente: S 24.24.

Gef. » » 24.60.

Es schien von Interesse, zu untersuchen, ob Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe ebenfalls mit Schwefel sich verbinden, und es wurden Styrol und Schwefel (im äquivalenten Verhältnisse) zwölf Stunden auf 150—160° erhitzt. Unter Verschwinden des Schwefels war der Kohlenwasserstoff in eine dicke, dunkelbraune Flüssigkeit

¹⁾ Diese Berichte 16, 2176.

verwandelt, welche zunächst mit Dampf behandelt wurde, wobei etwas unverändertes Styrol übergang, dann mit wenig wasserfreiem Aether aufgenommen und durch Filtriren von etwas Schwefel befreit wurde. Nach Verdunsten des Aethers und längerem Stehenlassen des Rückstandes im Vacuum schied sich wenig einer krystallinischen, schwefelhaltigen Verbindung ab, die durch Filtriren entfernt wurde. Ein Versuch, dieses Oel im Vacuum zu destilliren, misslang; es ging unter bedeutender Zersetzung des Products von 200—240° (25 mm Druck) ein dickes Oel, dann eine schwefelhaltige, krystallinische, bei 110—112° schmelzende Verbindung über, indem ziemlich viel einer harzigen Masse zurückblieb. Beim zweiten Versuch wurde nur bis 180° (25 mm Druck) erhitzt, wobei ein klares, dickes, röthliches Oel zurückblieb.

Analyse: Ber. für C_8H_8S .

Procente: S 23.52.

Gef. » » 24.47.

Es lässt sich daher wohl nicht bezweifeln, dass ein nicht ganz reines Styrolsulfid vorlag und dass auch anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen die Additionsfähigkeit für Schwefel zukommt.

Die angeführten Versuche deuten an, dass der Schwefel in seinem Verhalten gegen ungesättigte organische Verbindungen den Halogenen und dem Wasserstoff an die Seite zu stellen ist, und die Frage, ob nicht andere mehrwerthige Nichtmetalle ebenfalls additionsfähig sind, liegt nun sehr nahe.

338. Fr. Konek von Norwall: Ueber die Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf Cinchonin.

[Aus dem allgem. chem. Laborat. der Techn. Hochschule zu Budapest].
(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

In jüngstvergangener Zeit ¹⁾ habe ich über die Einwirkung von Natrium und absolutem Aethylalkohol auf Cinchonin berichtet; es gelang mir damals nicht, aus den so entstehenden amorphen Hydrobasen ein einheitlich krystallisirtes Product oder ein charakteristisches Derivat eines solchen zu erhalten; doch folgerte ich als Gesammtergebniss der in grosser Zahl ausgeführten Analysen den Schluss, dass Cinchonin unter gewöhnlichen hydrirenden Umständen blos zur Aufnahme zweier Wasserstoffatome befähigt sei. — Ich bin nun in der Lage, diese Conclusion dahin zu berichtigen, dass es möglich ist, unter geeigneten Versuchsbedingungen der Cinchoninmolekel auch vier Wasserstoffatome zuzuführen. — Ich habe die Hydrirungsversuche nochmals aufgenommen.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 16, 298 u. ff.