

H. 0.1081 g Sbst.: 0.1754 g CO₂, 0.0644 g H₂O. — 0.1795 g Sbst.: 20.0 ccm N (15°, 755 mm).

C₈H₁₀O₃N₂ + 2H₂O. Ber. C 44.03, H 6.42, N 12.84.
Gef. » 44.05, 44.2, » 6.58, 6.62. » 13.17, 13.12.

Die Analysen I und II wurden mit Substanz verschiedener Darstellung ausgeführt. Die Säure hält sich bei 8–10° ziemlich gut, bei 20° nimmt sie sehr langsam an Gewicht ab und gibt das Krystallwasser im Vakuum rasch ab, wobei sie eine gelbliche Farbe annimmt. Die Gewichtsabnahme im Vakuum betrug nach 7 Stdn. 16.7 % (ber. für 2 H₂O = 16.5 %), nach 24 Stdn. 17.6 % und dann ging die Zersetzung langsam weiter. Die wasserfreie Säure schmilzt bei etwa 90° unter Gasentwicklung, die wasserhaltige sintert von 100° ab, schmilzt bei 135–140° ziemlich klar durch und scheidet Krystalle von Isopropylenmethylpyrazolon (Schmp. 224°) aus. Wasser von 50–60° zersetzt die Säure ebenfalls in Isopropylenmethylpyrazolon und Kohlensäure.

Jena, 4. Februar 1908.

99. Alfred Stock: Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen. 2. Mitteilung¹⁾: Über das Phosphorpentasulfid. (Mit W. Scharfenberg.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Februar 1908.)

Die folgende Mitteilung²⁾ bildet die Fortsetzung meiner früher mit K. Thiel veröffentlichten Versuche¹⁾. Wir machten damals eine Beobachtung, die darauf hinzudeuten schien, daß das Phosphorpentasulfid in zwei Modifikationen auftreten könne. Als wir es nämlich im hohen Vakuum destillierten und seine Dämpfe schnell abkühlten, bekamen wir ein zusammengesetztes Produkt, welches neben reinem P₂S₅ vom Schmp. 276° noch ein anderes Sulfid enthielt. Letzteres schmolz unscharf von 255–275° und unterschied sich auch im Aussehen, durch die Dichte und die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff von dem gewöhnlichen Pentasulfid. Sein Molekulargewicht entsprach, wie die Bestimmung in siedendem Schwefelkohlenstoff zeigte, etwa dem Werte 360, d. h. es lag zwischen den für P₂S₅ (222) und P₄S₁₀

¹⁾ 1. Mitteilung: Stock und Thiel, diese Berichte **38**, 2719 [1905].

²⁾ Ausführlichere Angaben finden sich in der Inauguraldissertation von W. Scharfenberg, Berlin 1906.

(444) berechneten Zahlen, während das bei 276° schmelzende Sulfid unter denselben Bedingungen die Molekulargröße 444, entsprechend der Formel P_4S_{10} , besaß. Eine Entscheidung über den Charakter des niedriger schmelzenden Produktes vermochten wir nicht zu treffen. Vieles machte es wahrscheinlich, daß es aus einem Gemenge verschiedener Stoffe bestand; wir konnten aber eine Trennung, die wir durch fraktionierte Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff versuchten, nicht erreichen. Auffallend mußte es erscheinen, daß auch das zweite Sulfid in seiner Zusammensetzung fast genau der Bruttoformel P_2S_3 entsprach. Allerdings hoben wir schon damals hervor, daß alle Analysen der Substanz einen um einige Zehntel Prozente zu hohen Phosphorgehalt ergeben hatten.

Die genauere Untersuchung war dadurch erschwert, daß die Beschaffung des Materiales große Schwierigkeiten bereitete. Der von uns verwendete Destillationsapparat¹⁾ erlaubte nur die Verarbeitung von kleinen Phosphorsulfidmengen. Er bestand, wie hier wiederholt sei, aus einem im Inneren eine elektrische Heizvorrichtung bergenden Rohre, über dessen unteres Ende ein Glasbecherchen geschoben war. Der dadurch gebildete Zwischenraum faßte etwa 1 g Phosphorpentasulfid. Die ganze Vorrichtung konnte mittels eines Schliffes in ein größeres, birnförmiges Gefäß eingesetzt werden, welches vollständig luftleer gepumpt wurde. Seine Außenwand wurde während der Destillation des Sulfides durch Eis gekühlt.

Unser erstes Bestreben bei einer weiteren Verfolgung der früheren Versuche mußte es sein, den Apparat für die Herstellung größerer Substanzmengen geeignet zu machen. Eine einfache Vergrößerung des erwähnten Becherchens war nicht angängig, weil die Wirkung des in dem Becher befindlichen Heizrohres nicht mehr zur Verdampfung des Sulfides hinreichte, wenn der Abstand zwischen Rohr und Becher wenige Millimeter überstieg. Es sublimierte dann vielmehr alles Sulfid an die Wandung des Becherchens. Im absoluten Vakuum fällt eben die Temperaturübertragung durch die Luft, welche sonst bei allen Laboratoriumsheizapparaten eine sehr wesentliche Rolle spielt, ganz fort; Wärmeübermittlung kann fast ausschließlich durch unmittelbare Berührung erfolgen. Dieser Umstand hat uns noch viele Schwierigkeiten bereitet, und der im Folgenden beschriebene Apparat hatte zahlreiche Vorgänger, die verworfen werden mußten, weil sie ihren Zweck nicht erfüllten. Er sei ausführlicher geschildert, weil er in anderen ähnlichen Fällen Verwendung finden kann.

¹⁾ Beschrieben von Stock und Siebert, diese Berichte 37, 4573 [1904], bei Gelegenheit der Darstellung des gelben Arsens.

Das Phosphorpentasulfid wurde wieder in einem Glasbecherchen, diesmal aber von außen, erhitzt. Das Becherchen (Fig. 1), welches

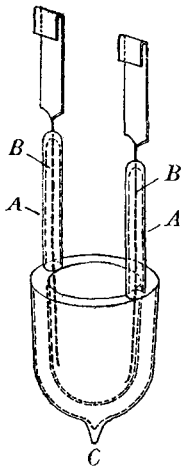


Fig. 1.

etwa 5 ccm Inhalt hatte, war doppelwandig, gleich also den Weinholdschen Gefäßen für die Aufbewahrung flüssiger Luft. Am oberen Rande waren einander gegenüber zwei Röhren *AA* angeschmolzen, durch deren geschlossene Enden je ein 0.7 mm starker Platindraht *B* hindurchging. Diese Drähte ragten unten bis in den gewölbten Teil des Mantelraumes hinein; oben waren sie an hakenförmig gebogene schmale Platinbleche angelötet. Das Becherchen lief zunächst nach unten bei *C* in ein Glasrohr aus, durch welches der Zwischenraum zwischen den beiden Wänden mit feinkörniger Kryptolmasse gefüllt wurde. Leitete man nun einen elektrischen Strom in die beiden Platindrähte *BB*, so ging er rings durch das Kryptol hindurch und erwärmte das Becherchen ganz gleichmäßig. Der Widerstand des von uns verwendeten Apparates betrug 18 Ohm. *C* wurde abgeschmolzen, während das Gefäß auf die höchste Temperatur erhitzt wurde, der es in Zukunft ausgesetzt werden sollte. Diese Vorsichtsmaßregel war notwendig, damit das Becherchen nicht später bei der Verwendung im Vakuum durch den Druck der erwärmten Luft im Mantelraum zersprengt wurde.

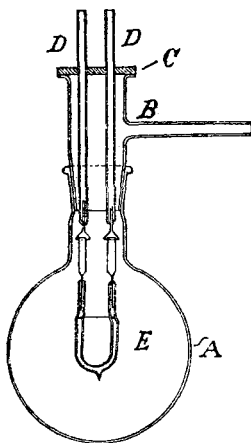


Fig. 2.

Die Anbringung der Vorrichtung in dem Destillationsgefäß zeigt Fig. 2. *A* war ein Rundkolben von 500 ccm Inhalt. Ein Schliff an seinem Halse trug das Glasrohr *B*, von dem ein seitliches Ansatzrohr zur Quecksilberluftpumpe führte. Auf das obere Ende von *B* war die eine Beobachtung des Becherinneren ermöglichende planparallele Glasplatte *C* aufgekittet, in welche zwei der Stromzuführung dienende Glasröhren *DD* luftdicht eingesetzt wurden. An ihren unteren Enden war je ein Platindrähtbügel eingeschmolzen. In diese Bügel wurden die Elektroden des Becherchens *E* eingehängt. Die Röhren *DD* füllten wir mit Quecksilber, in welches die stromleitenden Drähte eingetaucht werden konnten.

In dem neuen Apparate erfolgte die Destillation des Phosphorpentasulfides dank der gleichmäßigen Erwärmung bereits bei viel

niedrigerer Temperatur als bei den früheren Versuchen, nämlich schon beim Schmelzpunkte des Sulfides. Die Verarbeitung einer größeren Menge des Destillationsproduktes zeigte uns aber, daß bei weitem der Hauptanteil jetzt aus unverändertem Pentasulfid vom Schmp. 276° bestand. Es hatte sich nur wenig anders schmelzendes ($255\text{--}280^{\circ}$) Sulfid gebildet.

Wir mußten das zunächst unerwartete Ergebnis darauf zurückführen, daß das Pentasulfid in dem von Stock und Thiel benutzten Apparate viel stärker überhitzt worden war. Die Temperatur des Heizrohres war damals bis auf 500° gesteigert worden. Offenbar erlitt das Phosphorpentasulfid bei höherer Temperatur einen Zerfall, der früher noch nicht beobachtet oder wenigstens nirgends beschrieben worden ist:

Die Dampfdichtebestimmung konnte darüber Gewißheit geben. Sie wurde früher schon einmal von V. und C. Meyer ¹⁾ ausgeführt, welche dabei die auf Luft bezogenen Werte 7.63 und 7.67, fast genau der für die Formel P_2S_5 berechneten Molekulargröße 222 entsprechend, fanden. Über die Temperatur haben sie keine Angaben gemacht. Wir verwendeten einen Victor Meyerschen Apparat aus Jenaer Glas, benutzten zur Erhitzung einen Heräus-Platinofen, zur Temperaturmessung das Platin-Platinrhodium-Thermoelement. Die gefundenen Werte waren:

Temperatur	630°	670°	750°
Verdampftes P_2S_5 in mg.	132.2	98.5	110.2
Gefundenes Molekulargewicht	233	198	174

Während also die Dichte des Pentasulfiddampfes bei 630° noch normal ist (die theoretische Zahl ist 222), wird sie bei höheren Temperaturen schnell kleiner. Das Pentasulfid zerfällt offenbar in größerer Hitze. Weil damit eine starke Volumvermehrung verbunden ist, muß diese Zersetzung bei den niedrigen Drucken des Quecksilberluftpumpen-Vakuums bereits bei viel tieferen Temperaturen erfolgen. Einige weitere Versuche, bei denen wir reines, bei 276° schmelzendes Phosphorpentasulfid unter verschiedenen Umständen destillierten, bestätigten das:

1. Das Sulfid wurde in einer Kohlensäureatmosphäre durch Erhitzen auf 530° , d. i. seinem Siedepunkt bei Atmosphärendruck, destilliert. Das Destillat war gleichmäßig hellgelb und schmolz bei $270\text{--}272^{\circ}$.

2. Die Destillation wurde in einem langen Glasrohr im absoluten Vakuum vorgenommen. Das zugeschmolzene Ende des Rohres, wo

¹⁾ Diese Berichte **12**, 609 [1879].

sich das Sulfid befand, erhitzen wir im Aluminiumblock auf 240° , den folgenden Teil, der von den Dämpfen durchstrichen werden mußte, durch einen zweiten Aluminiumblock auf 530° , den Rest des Rohres kühlen wir mit Wasser. Das Sublimat war ungleichmäßig weiß, gelb und rot gefärbt; es schmolz bei $255\text{--}280^{\circ}$. Dieser Versuch war genau derselbe wie der von Stock und Thiel ausgeführte, nur in veränderter Anordnung. Sein Ergebnis war daher auch das gleiche.

3. Die Sublimation erfolgte wie bei 2, aber statt im Vakuum in einem schnellen Kohlensäurestrom, der dem Pentasulfid gegenüber nicht anders als ein Vakuum wirken sollte. Das Sublimat glich in der Tat völlig dem bei Versuch 2 erhaltenen.

4. Wir sublimierten das Phosphorpentasulfid im schnellen Kohlensäurestrom, ohne seine Dämpfe zu überhitzen. Das Sublimat war diesmal einheitlich gelb, begann aber auch wieder bei 255° zu schmelzen.

Die Versuche zeigen, daß Phosphorpentasulfid unter allen Umständen bei der Destillation bzw. Sublimation zerfällt, wenig, wenn sie bei Atmosphärendruck, mehr, wenn sie im hohen Vakuum oder in einem Kohlensäurestrom erfolgt, sehr stark, sobald die Dämpfe überhitzt werden. Es liegt hier ein besonders anschauliches Beispiel dafür vor, wie die meist so segensreiche Vakuumdestillation gelegentlich auch recht ungünstig wirken kann.

Nach dem Gesagten darf es als erwiesen gelten, daß das niedrig schmelzende Sulfid, welches Stock und Thiel darstellten, ein durch Überhitzung der Pentasulfiddämpfe entstandenes Gemisch war. Eine Zerlegung in seine Bestandteile oder eine Entscheidung, ob es in der Tat eine neue Modifikation des gewöhnlichen Pentasulfides enthielt, ist zurzeit kaum möglich, weil unsere Kenntnis der verschiedenen Phosphorsulfide zu mangelhaft ist. Es gibt kaum ein anderes Gebiet der anorganischen Chemie, in welchem sich die Angaben der zahlreichen, den Gegenstand behandelnden Veröffentlichungen so sehr widersprechen wie gerade hier. Ich habe eine umfassende Untersuchung der Chemie der Phosphorschwefelverbindungen und die Nachprüfung der älteren Angaben begonnen. Über die ersten Ergebnisse wird demnächst berichtet werden.

Wenn auch die genaue Aufklärung der bei der Pentasulfiddestillation sich abspielenden Vorgänge erst später erfolgen kann, so haben wir uns doch jetzt schon überzeugt, daß sich Sulfidgemische herstellen lassen, welche in ihrer Zusammensetzung dem Pentasulfid nahekommen, in ihren Eigenschaften von ihm stark abweichen. Eine Substanz, die durch Zusammenschmelzen von 90 % P_2S_5 und 10 % P_4S_7 erhalten

war, schmolz bei 255--260°. Durch Extraktion mit siedendem Schwefelkohlenstoff erhielten wir daraus eine Lösung mit 1 Teil Sulfid auf 60 Teile CS₂; die Löslichkeit des P₂S₅ ist 1:195. Die Bruttozusammensetzung des Gemisches von P₂S₅ mit 10 % P₄S₇ unterscheidet sich nur unwesentlich von derjenigen des reinen Pentasulfides; es sind 71.30 % S statt 72.07 % darin enthalten. Die von Stock und Thiel veröffentlichten Analysen der aus dem Pentasulfid dargestellten niedriger schmelzenden Substanz kamen diesen Werten ziemlich nahe. Zum Vergleich seien die drei Analysen des von ihnen zur Molekulargewichtsbestimmung verwendeten Materiales angeführt:

90 % P₂S₅ + 10 % P₄S₇.

Ber. S 71.30,

P 28.70.

Gef. » 71.92, 71.85, 71.66, » 28.49, 28.29, 28.33.

Die Analysenzahlen lassen also hier bei der Beurteilung der Reinheit der Stoffe im Stich. In noch höherem Grade ist das der Fall, wenn es sich etwa um Mischungen von P₂S₅ mit dem wahrscheinlich ebenfalls existierenden P₄S₉ handelt.

Das Phosphorpentasulfid, welches wir zu unseren Versuchen benutzten, stellten wir anfangs durch Erhitzen einer Schwefelkohlenstofflösung von 2 Atomen Phosphor und 5 Atomen Schwefel bei Gegenwart von etwas Jod dar¹⁾. Die nähere Prüfung dieser Reaktion ergab, daß sich dabei vorübergehend andere Phosphorsulfide bilden. Auch das Endprodukt ist kein reines P₂S₅, welches vielmehr erst durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff daraus isoliert werden kann.

Später versuchten wir das bequemere, von Kekulé angegebene Verfahren²⁾, Schmelzen von rotem Phosphor mit Schwefel, anzuwenden. Geht man hierbei, Kekulé's Vorschrift folgend, von einer nach der Formel 2 P + 5 S zusammengesetzten Mischung aus, so entsteht verhältnismäßig wenig P₂S₅. Die Extraktion des rohen Reaktionsgemisches mit Schwefelkohlenstoff lieferte ein bei 255--275° schmelzendes Produkt. Dagegen erhält man sofort bei der ersten Extraktion reines Sulfid vom Schmp. 276°, wenn man einen Überschuß von 10 % Schwefel anwendet. Wir trugen einen kleinen Teil des so zusammengesetzten Gemenges von trockenem rotem Phosphor und Schwefel in ein weites Reagensglas ein. Unter Überleiten eines langsamen Kohlensäurestromes erhitzen wir die Mischung bis zum Eintreten der Reaktion und setzten dann den Rest in kleinen Portionen ohne weitere Wärmezufuhr zu. Die Reaktionswärme genügte, um die Masse im Schmelzen zu erhalten. Nach dem Abkühlen wurde

¹⁾ Stock und Thiel, diese Berichte **38**, 2720 [1905].

²⁾ Ann. d. Chem. **90**, 309 [1854].

sie mit siedendem Schwefelkohlenstoff extrahiert. Das Pentasulfid schied sich schön krystallisiert aus dem Schwefelkohlenstoff aus. Das ist die bequemste Methode zur Darstellung des reinen Sulfides.

Das käufliche Pentasulfid, welches wohl immer durch Zusammenschmelzen von Phosphor und Schwefel im Verhältnis von 2:5 Atomen gewonnen wird, ist durchaus nicht einheitlich. Ein solches Fabrikat begann schon bei 255° zu schmelzen und gab an Schwefelkohlenstoff Sulfidgemische ab, deren Schwefelgehalt um 3 % unter dem für P_2S_5 berechneten lag.

100. C. Mannich und V. H. Hâncu: Über die Tautomerie cyclischer Monoketone.

(Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.)

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Mannich.]

(Eingegangen am 12. Februar 1908.)

Es ist bekannt, daß gewisse cyclische Triketone (z. B. das Phloroglucin) und Diketone (z. B. Dihydroresorcin) ausgesprochen tautomeren Charakter zeigen. Hingegen ist bei cyclischen Monoketonen tautomeres Verhalten erst einmal nachgewiesen, nämlich von C. Mannich¹⁾ am Cyclohexanon. Wir haben daher eine Anzahl cyclischer Monoketone auf Tautomerieerscheinungen hin geprüft und gefunden, daß sie sämtlich, sofern sie ein einfaches Ringsystem enthielten, im Stande waren, in einer zweiten tautomeren Form zu reagieren. Doch war die Neigung dazu nicht groß. Es bedurfte häufig einer sehr energischen Einwirkung, um die Bildung von Derivaten der Enolform zu veranlassen; die Reaktion in der tautomeren Form mußte gewissermaßen erzwungen werden. Dazu eignete sich am besten Essigsäureanhydrid, mit dem die Ketone gekocht oder auch im Einschlußrohr erhitzt wurden. Indessen gelang auch die Darstellung von Estern mit Propionsäure-, mit Buttersäure- und mit Benzoesäureanhydrid.

Hingegen ist es trotz mehrfacher Versuche (mit Jodmethyl, Methylsulfat, Diazomethan) nicht möglich gewesen, ein Methylderivat der tautomeren Form des Cyclohexanons zu erhalten.

Bei der Verseifung der aus den cyclischen Ketonen dargestellten Ester wurde in jedem Falle das Keton zurückgebildet, das als Aus-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1594 [1906].