

Es ist bekannt, daß auch andere ungesättigte Aldehyde¹⁾ sowie gewisse ungesättigte Ketone²⁾ bei der Hydrierung in beträchtlicher Menge bimolekulare Produkte liefern. Mir scheint aber, daß hier Verbindungen der Art vorliegen, wie sie sich nach Erdmann schon beim Stehen von Furfuralkohol mit Wasser bilden.

In neueren Versuchen haben Hr. Deihle und ich die Menge des Tetrahydro-furfuralkohols aus Furfurol erheblich steigern, die Bildung der höher siedenden Produkte hintanhaltend können. Diese Versuche erstrecken sich auch auf die Stufenfolge bei der Hydrierung des Furfurols und seiner Umwandlungsprodukte, besonders der Brenzschleimsäure und Furfur-acrylsäure.

194. Fritz v. Konek:

Beiträge zur Kenntnis organischer Disulfide.

[Mitteilung aus dem I. u. III. Chem. Institut der Universität und dem Technol. Laborat. der Chem. Zentr.-Versuchsstat. Budapest.]

(Eingegangen am 25. Mai 1920.)

Die in einem der letzten Hefte dieser Zeitschrift³⁾ von H. Lecher über das Valenzproblem des Schwefels veröffentlichten interessanten Beobachtungen, und hauptsächlich das Studium der Einwirkung metallischen Quecksilbers auf Aryldisulfide veranlassen mich, auf meine bereits vor 12—13 Jahren angestellten ähnlichen Versuche an dieser Stelle nochmals zurückzukommen; um so mehr als deren Ergebnisse genanntem Forscher unbekannt zu sein scheinen, da er ihrer keine Erwähnung tut, obwohl sie als wesentliche Stütze seiner jetzigen Schlußfolgerungen betrachtet werden können.

Als ich gelegentlich meiner synthetischen Versuche behufs einer geräuschlosen Einfügung des zweiwertigen Schwefels in natürliche und künstliche Alkaloide — um dessen Einfluß auf die physiologische Wirkung der zu erwartenden geschwefelten Alkaloide zu studieren — unter anderen in den Besitz des schön krystallisierten Antipyryldisulfids gelangte, das aus Antipyrin und Schwefelchlorür in glatter Reaktion entsteht, wollte ich diese Verbindung auch zum Konstitutionsbeweis bezüglich der Auffassung des Schwefelchlorürs als I. Cl.S.S.Cl beziehungsweise II. S:S $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{matrix}$ (Thio-

¹⁾ Z. B. gibt Citral außer Dihydro-citral und etwas Citronellol einen bimolekularen Dialdehyd nach A. Skita »Über katalytische Reduktionen organ. Verbindungen« [1912], S. 22.

²⁾ W. Borsche, B. 45, 46 [1912]. ³⁾ B. 53, 577 [1920].

thionylchlorid) heranziehen. Zu diesem Zwecke behandelte ich das Disulfid des Antipyrins mit schwefelentziehenden Mitteln und schüttelte es unter anderen auch mit metallischem Quecksilber in chloroformischer Lösung, in der Hoffnung, daß es auf diese Weise vielleicht gelingen würde — im Falle der Konstitution II. —, das eine Schwefelatom glatt herauszulösen und so zum einfachen Sulfid des Antipyrins zu gelangen, welches durch Wechselwirkung von Schwefelchlorid und Antipyrin leicht zugänglich ist. Doch der Versuch belehrte mich eines anderen; denn statt Schwefelabspaltung fand eine glatte Bindung von einem Atom Quecksilber an ein Molekül des Disulfids statt, indem eine schön krystallisierte Verbindung, welche von mir als Mercurio-dithio-bisantipyrin¹⁾ bezeichnet und beschrieben wurde, entstand.

Behufs Deutung des Verlaufes der damals vereinzelt dastehenden Reaktion nahm ich an, daß es sich in diesem Falle entweder um das Mercaptid des Thio-antipyrins, A.S.Hg.S.A, oder aber um ein Quecksilberadditionsprodukt: $\begin{matrix} A \\ \searrow \\ S:SHg \end{matrix}$ handeln müsse; eine Deutung im

Sinne der ganz modernen Radikal-Dissoziationstheorie war damals — vor 12—13 Jahren — um so weniger denkbar, als die Gomberg'schen Versuche über das Triphenylmethyl noch zu jung und von vielen Seiten angefeindet, die Lehre vom zwei- und vierwertigen Stickstoff — wie wir sie heute aus den schönen Arbeiten Wielands kennen — überhaupt noch gar nicht erkannt war.

Um zu entscheiden, ob diese merkwürdige Quecksilber-Aufnahme nur eine spezifische Eigenschaft des Antipyrindisulfids oder eine ganz allgemeine Reaktion organischer Disulfide ist, stellte ich schon vor 13 Jahren diesbezügliche Versuche mit Äthylsulfid, mit dem Merz und Weithschen Dithio-dimethylanilin oder Bis-[dimethylamino-phenyl]-disulfid, weiterhin mit Benzyl-, Benzoyl- und *p*-Nitrophenyl-disulfid an, indem ich ihre chloroformischen Lösungen mit überschüssigem Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit schüttelte, ohne hierbei auch nur eine spurenweise Aufnahme des Metalles konstatieren zu können. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen reagiert — nach Versuchen von A. v. Miskolczy²⁾ — das aus Homo-antipyrin und Schwefelchlorür leicht

¹⁾ Fr. v. Konek: Mathm. és term. tud. Ért. (Mathem. Naturwissenschaftl. Anzeiger d. Akad. d. Wissenschaften, Budapest 25, 363—395 [1907]). Verhandl. Deutsch. Naturforscher und Ärzte zu Köln, 1908, Tl. II.

²⁾ A. v. Miskolczy: »Über Thioderivate des Homo-antipyrins«, Inaug.-Dissertat., Budapest 1909; vergl. auch: Ann. des VII. Internat. Congr. für Angew. Chem. London [1909], Sekt. f. Org. Chem.

erhältliche Disulfid glatt unter Aufnahme eines Atoms Quecksilbers. Da nun Darstellung und Eigenschaften des Dithio-bishomoantipyryns oder Homoantipyryldisulfids bisher nur in der zitierten Inaugural-Dissertation und in den schwer zugänglichen Annalen des VII. Internationalen Kongresses für Angewandte Chemie zu London (1909) beschrieben wurden, so erachte ich es für zweckdienlich, auch an dieser Stelle seiner in aller Kürze zu gedenken.

Homo-antipyryn, welches wir uns nach der Vorschrift von Aldrich¹⁾ selbst bereiteten, reagiert mit den Chloriden des Schwefels ebenso heftig, wie sein nächstniedriges Homologe, das Antipyryn. Nachdem ich die Darstellung des Homo-antipyrylmonosulfids — aus Homo-antipyryn und Schwefelchlorid —, da sie nicht in den Rahmen dieser Mitteilung paßt —, übergehe, sei hier nur die Wechselwirkung von Schwefelchlorür und dem nächsten Homologen des Antipyryns kurz skizziert. Zu diesem Zwecke löst man zwei Moleküle des Pyrazolons in so viel alkoholfreiem Chloroform, daß bei einer Abkühlung unter 0° keine Krystallausscheidung erfolgt, und fügt unter Turbinieren 1 Mol. Schwefelchlorür, gelöst in der zehnfachen Menge Kohlenstofftetrachlorid, in solchem Tempo hinzu, daß das Thermometer nicht über + 5° steigt. Gegen Reaktionsende scheidet sich eine feste gelblichweiße Verbindung aus, welche die Lösung in einen dichten Brei verwandelt. Man filtriert an der Pumpe, wäscht mit Kohlenstofftetrachlorid und bringt sofort auf Ton, da sonst an der Luft rasch Verharzung eintritt. Aus der tontrocknen Substanz entfernt man die letzten Lösungs- und Waschlösungspuren im Vakuum über Paraffin. Das so vorbereitete Rohprodukt löst man in lauwarmer, verd. Salzsäure und gießt durch ein Heißwassertrichter-Filter, worauf sofort die Ausscheidung des Chlorhydrates in kleinen, feinen, sternförmig gruppierten Nadelchen beginnt. Das abgenutzte Salz wird mit kaltem Wasser digeriert, wobei es spontan in Salzsäure und freie Base dissoziiert, welche letztere sich in Gestalt gelblicher Krystalle ausscheidet. Man bringt auf das Filter, wäscht mit kaltem Wasser gründlich aus und trocknet auf Ton. Aus heißem Benzol kleine, lebhaft gelbe Krystalle, die konstant bei 199—200° schmelzen. Ausbeute 4.5—5 g zweimal umkrystallisierter Dithiobase aus 10 g Homo-antipyryn.

0.2043 g Sbst., mit Na_2O_2 verbrannt (Rapidverf.): 0.2035 g BaSO_4 . — 0.2192 g Sbst., nach Messinger mit KMnO_4 oxydiert: 0.2200 g BaSO_4 . — 0.1648 g Sbst. verbrannten zu: 0.3738 g CO_2 und 0.0839 g H_2O . — 0.2032 g Sbst.: 21 ccm feuchten N (21°, 740.9 mm). — 0.2046 g Sbst.: 21.4 ccm feuchten N (24°, 742.7 mm).

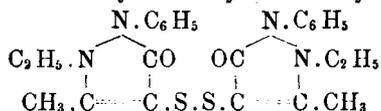
¹⁾ Aldrich: »Über einige neue Abkömmlinge des Phenyl-methyl-pyrazolons«, Jena 1892.

Molekulargewicht, ebullioskopisch in absol. Äthylalkohol: 0.1912 g Sbst. in 16.2888 g Alkohol, Siedepunktserhöhung: 0.028°.

$C_{24}H_{26}O_2N_4S_2$. Ber. C 61.80, H 5.58, N 12.01, S 13.73.
Gef. » 61.86, » 6.65, » 11.75, 11.80, » 13.73, 13.78:
Mol.-Gew. Ber. 466. Gef. 482.

Aus diesen Daten folgt, daß die neue Verbindung aus 2 Mol. Homo-antipyryn und 1 Mol. Schwefelchlorür im Sinne folgender Gleichung entstanden ist: $2 C_{12}H_{14}N_2O + S_2Cl_2 = C_{12}H_{13}N_2O \cdot S_2 \cdot C_{12}H_{13}N_2O + 2HCl$; ihre Struktur ergibt sich unter Berücksichtigung der in der Antipyryn-Reihe gesammelten Erfahrungen zu:

Disulfid des 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-pyrazolons,



da die asymmetrische Form unter Annahme der Thiobionylchlorid-Struktur des Schwefelchlorürs $Cl_2S:S$ durch die glatte Quecksilberaufnahme sehr an Wahrscheinlichkeit eingebüßt hat.

Das Homo antipyryldisulfid verhält sich metallischem Quecksilber gegenüber genau wie sein nächstniedriges Homologe, das Antipyryldisulfid: Schüttelt man seine Chloroform-Lösung mit überschüssigem Quecksilber, so tritt unter Abscheidung von Quecksilbersulfid-Spuren — herrührend von spurenweise anhaftendem freiem Schwefel, welcher sich auch durch öfteres Umkrystallisieren der Dithiobase nicht vollkommen beseitigen läßt — ein momentaner Farbumschlag in Grün ein (kann auch die Resultante von Gelb mit wenig Schwarz sein). Nach ungefähr 10 Minuten langem Schütteln ist die Reaktion beendet; man beseitigt das in äußerst feiner Verteilung schwebende Schwefelmetall durch ein chloroform-feuchtes Filter, entfernt aus dem nun schwach gelblichen Filtrat die Hauptmenge des Chloroforms und fügt nun noch 2—3 Mal so viel absoluten Äthylalkohol hinzu, worauf sich sofort weiße Krystalschuppen ausscheiden. Nach vollkommener Vertreibung des Chloroforms auf dem Wasserbade saugt man die Krystalle ab, löst wieder in Chloroform und wiederholt die ganze Prozedur noch einmal. Man erhält so schließlich prachtvoll demantglänzende, auf weißer Unterlage schwach gelblichgrün getönte, prismatische Krystalle, welche bei 230—231° unter Zersetzung schmelzen und, mit Schwefelammonium betupft, sofort schwarz werden, somit quecksilberhaltig sind.

0.1580 g Sbst. (nach Messinger mit $KMnO_4$ oxydiert): 0.1998 g $BaSO_4$.
— 0.3742 g Sbst. (bei direkter Fällung in Chloroform-Lösung mit H_2S auf

gewogenem Filter): 0.1308 g 100° trockenes HgS. — 0.2082 g Sbst.: 15.4 ccm N (21°, 740.4 mm).

$C_{24}H_{26}O_2N_4S_2Hg$. Ber. S 9.69, N 8.41, Hg 30.03.
Gef. » 9.56, » 8.40, » 30.13.

Aus diesen Daten ergibt sich die Schlußfolgerung, daß 1 Mol. des Disulfids mit einem Atom Quecksilber unter Bildung der Verbindung $C_{24}H_{26}O_2N_4S_2Hg$ zusammentritt, welche ich seinerzeit (vor etwa 12 Jahren) analog dem entsprechenden Antipyrin-Derivat als Mercurio-dithio-bis-homoantipyrin bezeichnete. Ich faßte den Vorgang schon damals als Mercaptid-Bildung auf und nahm an, daß die Reduktion des Disulfids zum entsprechenden Mercaptan in Chloroformlösung zwar nur schwierig, aber doch vielleicht so zu deuten wäre, daß Spuren von Feuchtigkeit oder ein geringer Phosgengehalt des Chloroforms unter Mitwirkung des Quecksilbers diese Reduktion bewirkt haben könnten. An zweiter Stelle diskutierte ich sodann noch die Möglichkeit einer direkten Quecksilber-Addition an das zweiwertige Schwefelatom der unsymmetrischen Form der Dithioverbindung, analog dem ungesättigten Charakter der Thioäther, in welchen bekanntlich der zweiwertige Schwefel die Tendenz zeigt, in die vierwertige Modifikation überzugehen, unter Bindung von z. B. zwei Atomen Brom, oder von Jodmethyl, wobei die gut charakterisierten Oefeleschen Sulfinjodide, und aus diesen weiterhin die stark basischen Sulfinhydroxyde entstehen. Doch scheint mir diese Annahme jetzt hinfällig, nachdem ich mich experimentell überzeugte, daß das Antipyrilmonosulfid selbst bei stundenlangem Schütteln mit metallischem Quecksilber in Chloroformlösung auch nicht eine Spur von Metall aufzunehmen vermag.

Von Interesse scheint mir schließlich noch ein Vergleich der verschiedenen Leichtigkeit der Quecksilber-Addition der von H. Lecher¹⁾ und der von mir untersuchten Disulfide. Während erstgenannter Forscher das *o*-Nitrophenyldisulfid erst durch langes Erhitzen in kochendem Xylol beziehungsweise in Benzol bei 200° unter Druck mit Quecksilber zu teilweiser Mercaptidbildung veranlassen konnte, reagieren die von mir dargestellten Disulfide des Antipyrins und Homo-antipyrins bereits beim Schütteln in kalter Chloroformlösung fast augenblicklich und — was mir wichtig scheint — quantitativ mit Quecksilber. Ich erblicke in diesem abweichenden Verhalten einen orientierenden Einfluß des heterocyclischen Gebildes auf die Leichtigkeit der Radikal-Dissoziation des Doppelschwefelkomplexes, um so mehr, als die von mir bisher geprüften α Phyl- und Aryldisulfide: Äthyl-, *p*-Dimethylamino-phenyl-, Benzyl-, Benzoyl- und *p*-Nitrophen-

¹⁾ l. c.

nyldisulfid unter diesen Umständen — beim Schütteln in kalter Chloroform-Lösung — keine Mercaptidbildung zeigen. Vorläufig beschränken sich meine Erfahrungen auf die 1.2.3-trisubstituierten 5-Pyrazolone, doch wäre es von wissenschaftlichem Interesse, weitere heterocyclische Disulfide in dieser Richtung einer experimentellen Prüfung zu unterziehen, welcher Aufgabe ich mich auch — wenn Zeit und Umstände günstig — gerne widmen möchte.

Summiere ich nun meine, auf dem Gebiete der Chemie der organischen Disulfide bisher gesammelten Beobachtungen, so möchte ich deren Resultate unter dem Eindrucke der interessanten Lecher'schen Arbeiten und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Disulfide des Antipyrins und Homo-antipyrins einerseits in kochendem absolutem Äthylalkohol die richtige Molekulargröße aufweisen — also unmöglich in Radikale des einwertigen Schwefels dissoziiert sein können —, andererseits aber bereits beim Schütteln mit Quecksilber in kalter Chloroformlösung glatt und quantitativ unter Mercaptidbildung reagieren, in dem Sinne deuten, daß eine Radikal-Dissoziation in diesen und in den noch zu beobachtenden ähnlichen Fällen, nur unter dem Einflusse der chemischen Affinität des Quecksilbers zum Schwefel im ersten Momente der Einwirkung zustande kommt, während im nächsten Momente schon ein Zusammenschluß der naszierenden Radikale über die Quecksilberbrücke zum beständigen Mercaptidmolekül erfolgt.

195. Wilhelm Steinkopf: Notiz über das Dicyan-dimethylsulfid.

(Eingegangen am 27. Juli 1920.)

Das von Steinkopf, Herold und Stöhr¹⁾ beschriebene Dicyan-dimethylsulfid, $S(CH_2.CN)_2$, ist, was uns leider entgangen war, schon früher von N. v. Zweigbergk²⁾ auf ähnlichem Wege, nämlich durch gleichzeitige Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak auf Chlor-acetonitril, dargestellt und als Thiodiglykolsäurenitril bezeichnet worden. v. Zweigbergk fand einen Schmp. von 45.5—46.5°, während unser Präparat einen solchen von 47,5° zeigte. Die Ausbeute ist bei dem Verfahren von Zweigbergk wenigstens beim Arbeiten mit kleinen Mengen anscheinend etwas besser.

¹⁾ B. 53, 1007 [1920]. ²⁾ B. 45, 3337 [1912].