

88. Hans Lecher: Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels (VIII.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 13. Januar 1925.)

1. Bemerkung zu der Abhandlung von W. Steinkopf und S. Müller:
Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Disulfide¹⁾.

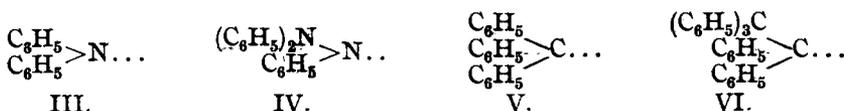
Vor mehreren Jahren^{2) 3)} habe ich untersucht, ob Diaryldisulfide ähnlich den Hexaaryl-äthanen thermisch in Radikale dissoziieren. Nirgends konnte ein Anzeichen für das Auftreten solcher Radikale mit einwertigem Schwefel Ar.S... gefunden werden. Ich habe daher die Ansicht³⁾ geäußert, daß Spaltungsreaktionen an der S-S-Bindung der Disulfide nicht unter Zwischenbildung von Schwefelradikalen verlaufen, sondern über labile Additionsprodukte nach Art der Kekulé'schen Polymoleküle.

Später kamen W. Steinkopf und S. Müller¹⁾ bei einer Untersuchung der Umsetzung zwischen Disulfiden und Jodmethyl zur gleichen Ansicht über den Reaktionsverlauf der Disulfid-Spaltungen. Ich muß diese Übereinstimmung hervorheben, da ein fernstehender Leser aus der Fassung der Steinkopfschen Veröffentlichung den Eindruck gewinnen kann, diese Ansicht sei in meinen Arbeiten noch nicht enthalten; besonders muß ich die Wendung beanstanden, daß Steinkopfs „Resultate auch etwas Licht auf die von Lecher... durchgeführten Reaktionen“ werfen. Tatsächlich sagen diese Resultate gar nichts darüber aus, ob bei der Einwirkung von Methyljodid auf Disulfide Schwefelradikale als Zwischenprodukte auftreten oder nicht. Dagegen habe ich seinerzeit bei dem Beispiele der Reaktion zwischen *o*-Nitro-diphenyldisulfid und Quecksilber einen exakten experimentellen Beweis geführt, daß dort Radikale als Zwischenphase nicht in Betracht kommen⁴⁾.

2. Über Diphenyltrisulfid und Diphenyltetrasulfid.

(Gemeinsam mit Fritz Holschneider.)

Wenn man sich im Diphenylstickstoff-Radikal (III) eine Phenylgruppe durch Diphenylstickstoff ersetzt denkt, so gelangt man zum Triphenyl-hydrazyl (IV) St. Goldschmidts⁵⁾. Während das Dimere des



Diphenylstickstoffs, das Tetraphenyl-hydrazin, erst bei erhöhter Temperatur dissoziiert, ist das Dimere des Triphenylhydrazyls, das Hexaphenyl-

¹⁾ B. 56, 1926 [1923].²⁾ B. 48, 524 [1915].³⁾ B. 53, 577 [1920]. — „Untersuchungen über aromatische Disulfide“, Habilitationsschrift, München 1920.⁴⁾ Eine Differenz zwischen Hrn. Steinkopf (I.) und mir (II.) besteht allerdings bei der Formulierung des hypothetischen Additionsprodukts aus gemischten Disulfiden

und Quecksilber; diese Differenz ist aber unwesentlich, da man auf Grund beider Auffassungen die Entstehung der von mir gefundenen Reaktionsprodukte erklären kann. Eigene Experimente zur Stützung seiner Ansicht hat Hr. Steinkopf nicht mitgeteilt.

⁵⁾ B. 53, 44 [1920].

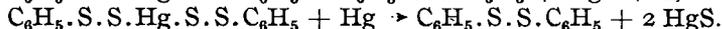
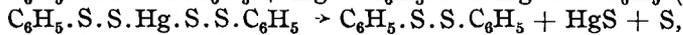
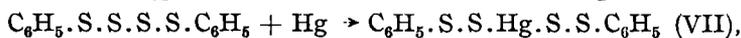
tetrazan, auch bei tiefer Temperatur weitgehend in Radikale gespalten. Denkt man sich im Triphenyl-methyl (V) eine Phenylgruppe durch Triphenylmethyl ersetzt, so erhält man das Pentaphenyl-äthyl (VI) von Schlenk und Mark⁶⁾. Das Triphenyl-methyl ist in seinen Lösungen bei Zimmertemperatur zu einigen Prozent als freies Radikal enthalten, das Pentaphenyl-äthyl dagegen ist nur monomer bekannt.

Wenn man also in derartigen Radikalen einen am radikalbildenden Element befindlichen Arylrest durch die Radikalgruppe ersetzt, wird die Neigung zur Radikalbildung außerordentlich stark erhöht. Es lag nahe, dieses empirisch⁷⁾ aufgefundene Prinzip, welches ich „Goldschmidt-Schlenksches Prinzip“ nennen möchte, auch in der Schwefelreihe zu erproben. Da haben wir den Phenylschwefel-Rest $C_6H_5S\cdot$, der nur als dimeres Produkt (Diphenyldisulfid) bekannt ist; bei Ersatz der Phenylgruppe durch die Phenylschwefel-Gruppe kommen wir zur Gruppierung $C_6H_5\cdot S\cdot S\cdot$, deren Dimeres das Diphenyltetrasulfid darstellt. Es war zu prüfen, ob bei dieser Verbindung Dissoziationserscheinungen beobachtet werden können.

Diphenyltetrasulfid ist von Otto⁸⁾ aus Thio-phenol und Schwefelchlorür, $2 C_6H_5\cdot SH + Cl\cdot S\cdot S\cdot Cl \rightarrow C_6H_5\cdot S\cdot S\cdot S\cdot S\cdot C_6H_5 + 2 HCl$, dargestellt und als Öl beschrieben worden. Wir benutzten das gleiche Verfahren, erhielten aber bei Verwendung reiner Ausgangsmaterialien das Tetrasulfid in krystallisierter Form. Die Verbindung ist nur schwach gelb gefärbt, ihre Lösungen zeigen ähnliche Thermochromie wie die des Diphenyldisulfids.

Vom Disulfid unterscheidet sich das Tetrasulfid durch geringere Beständigkeit und größere Reaktionsfähigkeit. Schon in siedendem Benzol tritt langsame Zersetzung ein, eine Destillation ist auch im besten Hochvakuum nicht möglich; bei der thermischen Zersetzung entsteht u. a. das Disulfid, welches sich erst bei viel höherer Temperatur zersetzt.

Diphenyldisulfid nimmt in benzolischer Lösung erst bei 200^0 mit genügender Geschwindigkeit Quecksilber unter Mercaptid-Bildung auf⁹⁾, wobei indes ein Gleichgewichtszustand mit sehr viel unverändertem Disulfid erreicht wird. $C_6H_5\cdot S\cdot S\cdot C_6H_5 + Hg \rightleftharpoons (C_6H_5\cdot S)_2 Hg$. Das Tetrasulfid dagegen reagiert schon bei Zimmertemperatur sehr rasch mit Quecksilber, wobei Disulfid + Schwefelquecksilber entstehen. Daneben findet man freien Schwefel. Es entsteht wohl zunächst ein Quecksilbersalz (VII), das entweder in Disulfid, Schwefel und Quecksilbersulfid zerfällt oder sich mit noch einem Atom Quecksilber zu Disulfid + 2 Schwefelquecksilber umsetzt:



Trotz dieser Zersetzlichkeit und Reaktionsfähigkeit des Tetrasulfids ergeben sich keine Anhaltspunkte für eine Dissoziation in Radikale $C_6H_5\cdot S\cdot S\cdot$. Das Molekulargewicht in gefrierendem Benzol entsprach

⁶⁾ B. 55, 2285 [1922].

⁷⁾ Erklärungsversuch bei Schlenk und Mark, a. a. O.; vgl. auch St. Goldschmidt, A. 437, 208 [1924].

⁸⁾ J. pr. [2] 37, 208 [1888]. — Das Produkt, welches jüngst Gopál Chandra Chakravarti, Soc. 123, 966 [1923], aus Thiophenol-kalium und Schwefelchlorür erhalten hat, kann nach Art der Darstellung und Aufarbeitung nur ganz unreines Diphenyltetrasulfid gewesen sein.

⁹⁾ H. Lecher, B. 48, 1425 [1915].

dem Tetrasulfid; eine Molekulargewichts-Bestimmung bei höherer Temperatur, etwa in schmelzendem Naphthalin, wäre wegen langsamer Zersetzung der Verbindung nicht mehr zuverlässig. Auch Farbe und Thermochemie sind so, wie man sie vom Diphenyltetrasulfid erwarten kann; ein auffallender Farbeffekt, der auf Radikalbildung hinweist, fehlt völlig.

Als Analogon des Schlenkschen Oktaphenyl-propans⁹⁾ haben wir uns auch das Diphenyltrisulfid angesehen. Die Verbindung ist von Troeger und Hornung¹⁰⁾ aus Thio-phenol und Schwefeldichlorid: $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SH} + \text{SCl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{HCl}$ bereitet und als goldgelbes Öl beschrieben worden. Diese Darstellungsweise kann nicht direkt ein reines Produkt liefern, da Schwefeldichlorid stets Schwefelchlorür und Chlor enthält, so daß auch Tetrasulfid und Disulfid entstehen müssen. Wenn man frisch destilliertes SCl_2 verwendet und das erhaltene, rohe Trisulfid durch wiederholtes Ausfrieren aus Äther reinigt, bekommt man ein annähernd reines Präparat, welches innerhalb weniger Grade gegen -5° schmilzt. Wir haben mehrere andere Darstellungsweisen für das Trisulfid geprüft, fanden aber keine besser.

So haben wir das Schwefeldichlorid erst während der Reaktion aus dem Bis-diäthylamid der Sulfoxylsäure¹¹⁾ und Chlorwasserstoff erzeugt: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{S}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 4\text{HCl} \rightarrow 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{HCl} + \text{SCl}_2$, d. h. wir haben dieses Amid mit Chlorwasserstoff + Thio-phenol in Reaktion gebracht: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{S}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{HS}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{HCl} \rightarrow 2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Wir haben ferner Phenyl-schwefelrhodanid und Phenyl-schwefelchlorid mit Schwefelwasserstoff umgesetzt: $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{SCN} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{HSCN}$, $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SCl} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{HCl}$. Alle diese Reaktionen verliefen in der formulierten Weise, gaben aber ein unreineres Produkt als die Umsetzung von Thio-phenol mit Schwefeldichlorid.

Das Diphenyltrisulfid ist ebenso zersetzlich wie das Tetrasulfid. Eine Hochvakuum-Destillation ist nicht möglich, da schon gegen 190° reichliche Mengen Diphenyldisulfid als Zersetzungsprodukt übergehen.

Mit Quecksilber reagiert auch das Trisulfid schon bei gewöhnlicher Temperatur; es entstehen Schwefelquecksilber und Disulfid, wohl wieder über ein Quecksilbermercaptid: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{Hg} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{Hg}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HgS}$.

Eine Dissoziation des Diphenyltrisulfids bei Zimmertemperatur kommt nicht in Betracht, da eine solche Radikale $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{S}\dots$ und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\dots$ liefern würde, welche letztere sofort das nicht dissoziierte Diphenyldisulfid geben müßten.

Denkt man sich im Phenylschwefel-Rest $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}$ - die Phenylgruppe durch Triphenylmethyl ersetzt, so gelangt man zur Atomgruppe $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{S}$ -, deren Dimeres das Bis-[triphenyl-methyl]-disulfid von Vorländer und Mittag¹²⁾, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, ist. Nach neueren Untersuchungen von F. F. Blicke¹³⁾ dissoziiert diese Verbindung unter Bildung von Triphenyl-methyl; sie verhält sich also etwa wie Triphenylmethyl-jodid. Dagegen scheint keine Dissoziation an der S-S-Bindung in Radikale $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{S}\dots$ einzutreten. Triphenylmethyl-peroxyd dagegen zerfällt bei höherer Temperatur zwischen den Sauerstoffatomen¹⁴⁾.

¹⁰⁾ J. pr. [2] 60, 134 [1899].

¹¹⁾ Lengfeld und Stieglitz, B. 28, 575 [1895]; Michaelis, B. 28, 1012 [1895].

¹²⁾ B. 46, 3450 [1913], 52, 413 [1919].

¹³⁾ Am. Soc. 45, 544, 1965 [1923].

¹⁴⁾ H. Wieland, B. 44, 2550 [1911].

3. Die Ursache der geringen Tendenz zur Bildung von Radikalen mit einwertigem Schwefel.

Konstellationen, welche bei anderen Elementen zur Radikalbildung führten, hatten beim Schwefel nicht diesen Effekt. Die Ursache vermute ich in dem negativen Charakter der Atomgruppen mit einwertigem Schwefel.

Die Kraft, welche Atome zu homöopolarer Vereinigung treibt, ist die Anziehung zwischen dem positiven Atomkern jedes Liganden und Elektronen des anderen. Diese anziehende Kraft wird also bei Atomen und Atomgruppen mit großer „Elektronen-Affinität“ besonders groß sein. Die Vereinigung eines Atoms mit einem Elektron zu einem Anion ist natürlich ein einfacherer Vorgang als das Zustandekommen einer homöopolaren Bindung zwischen zwei Atomen. Man findet aber doch allgemein die Regel¹⁵⁾ bestätigt, daß Atome und Atomgruppen, welche durch Aufnahme von Elektronen leicht Anionen bilden, welche also eine ausgesprochene Elektronen-Affinität haben, nicht als freie Atome oder Radikale existenzfähig sind. Es ist mir keine Ausnahme von dieser Regel bekannt¹⁶⁾.

Atomgruppen Ar.S- (oder Ar.S.S-) besitzen nun eine deutliche Elektronen-Affinität, da sie leicht in Anionen übergehen, die entsprechenden Wasserstoffverbindungen Ar.S.H (und jedenfalls auch Ar.S.S.H) Säuren sind. Daher treten diese Radikale nicht monomer auf¹⁷⁾.

Beschreibung der Versuche.

(Gemeinsam mit Fritz Holschneider.)

Diphenyltrisulfid.

1. Darstellung aus Thio-phenol und Schwefeldichlorid: Schwefeldichlorid (Kahlbaum) wurde nach Beckmann¹⁸⁾ rektifiziert und die Fraktion vom Sdp. 59—59,5° zu der Umsetzung verwendet. Eine Lösung von 2,3 g in 50 ccm trockenem Äther wurde zu einer mit Eis gekühlten Mischung von 5 g reinem, frisch destilliertem Thio-phenol und 50 ccm absol. Äther getropft (Luft-Feuchtigkeit ausgeschlossen). Nach 1-stdg. Verweilen bei Zimmertemperatur wurde zur Entfernung des gebildeten Chlorwasserstoffs mit Wasser, Lauge, Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl. Dieses wurde zunächst aus einer Lösung in Gasolin durch Kühlung mit Aceton-Kohlensäure-Gemisch

¹⁵⁾ H. Lecher und A. Goebel, B. 54, 2223 [1921].

¹⁶⁾ Das Radikal $\dots N \equiv \overset{O}{\underset{O}{\parallel}}$ wird heute allgemein mit vierwertigem Stickstoff formuliert, während das Anion der salpetrigen Säure $O = N - O^-$ das aufgenommene Elektron am Sauerstoff enthält.

Nicht unter die Regel fallen instabile Radikale, die als Zwischenphase bei Reaktionen auftreten, aber sofort weiter verändert werden; in solchen Fällen kann man nämlich über die Lage des Gleichgewichts mit einem Dimeren gar nichts aussagen.

¹⁷⁾ Dagegen entstehen nach St. Goldschmidt, B. 55, 3194, 3197 [1922]; A. 438, 202 [1924], bei der Dehydrierung mancher Phenole wahrscheinlich Sauerstoff-Radikale; dieser Unterschied im Verhalten der Phenole und Thio-phenole wird mit dem stärker sauren Charakter der letzteren zusammenhängen. Über Dehydrierung der Phenole und über Aroxyle vergl. besonders auch Pummerer, B. 47, 1472, 2957 [1914], 52, 1392, 1403, 1414, 1416 [1919], 55, 3116 [1922].

¹⁸⁾ Ph. Ch. 65, 298 [1909].

ölig ausgeschieden, dann nach Abgießen der Mutterlauge zur Krystallisation gebracht. Darauf wurde noch 3-mal aus absol. Äther unter Kühlung mit Kohlensäure-Aceton ausgefroren. Die letzte Krystallisation wurde in eine Glasschale geschmolzen und im Vakuum von Äther befreit. Ausbeute an Rohprodukt nahe der berechneten, an reiner Substanz nur 1.2 g.

Diphenyltrisulfid ist ein hellgelbes Öl, welches stark zu Unterkühlung neigt und nicht leicht zur Krystallisation zu bringen ist. Die farblosen Krystalle schmolzen nicht ganz scharf gegen -5° ; der Schmelzpunkt des ganz reinen Stoffes dürfte um $2-3^{\circ}$ höher liegen. Das Trisulfid riecht nur schwach. Mit den üblichen organischen Lösungsmitteln ist es mischbar.

0.1603 g Sbst.: 0.3374 g CO_2 , 0.0590 g H_2O . — 0.1644 g Sbst.: 0.4654 g BaSO_4 .
 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_3$ (250.29). Ber. C 57.53, H 4.03, S 38.44. Gef. C 57.41, H 4.12, S 38.88.

Eine Destillation ist auch im Hochvakuum unmöglich; bei einer Badtemperatur von $186-190^{\circ}$ und 1 mm Druck destillierte hauptsächlich Diphenyldisulfid als Zersetzungsprodukt ab.

2. Bildung aus dem Bis-diäthylamid der Sulfoxylsäure und Thio-phenol: $\frac{1}{40}$ Mol. (4.4 g) des Amids wurde in 40 ccm absol. Äther gelöst. Andererseits wurde eine Mischung von $\frac{2}{40}$ Mol. (5.5 g) reinem Thio-phenol mit 31 g einer 4.1-proz. Lösung von Chlorwasserstoff in wasserfreiem Äther hergestellt. Zu der eis-gekühlten Amid-Lösung wurde unter Feuchtigkeitsausschluß die Thio-phenol-Lösung getropft. Nach halbstündigem Verweilen bei Zimmertemperatur wurden noch 20 ccm der ätherischen Chlorwasserstoff-Lösung zugefügt. Das abgeschiedene Diäthylamin-Hydrochlorid wurde abfiltriert und das Filtrat wie bei 1) verarbeitet. Das erhaltene Trisulfid war leicht getrübt; das erstarrte Produkt schmolz weniger scharf (-15 bis -8°) als das aus Schwefeldichlorid und Thio-phenol hergestellte.

Vor Ausführung dieses Versuchs hatten wir uns überzeugt, daß obiges Amid durch Chlorwasserstoff in Schwefeldichlorid und Diäthylamin-Hydrochlorid zerlegt wird: In eine Lösung von 5 g des Amids in 40 ccm absol. Äther wurde unter Eis-Kochsalz-Kühlung trockner Chlorwasserstoff geleitet, bis kein Chlorhydrat mehr ausfiel. Nach 3-stdg. Stehen wurde das Aminsalt abfiltriert, das Filtrat im Vakuum bei tiefer Temperatur stark eingengt und bei gewöhnlichem Druck destilliert. Die Destillation verlief wie bei Schwefeldichlorid; bei etwa 60° ging rotes SCl_2 über, später folgte etwas S_2Cl_2 .

3. Bildung aus Phenyl-schwefelrhodanid oder Phenyl-schwefelchlorid und Schwefelwasserstoff: Eine nach Lecher und Wittwer¹⁹⁾ bereitete ätherische Lösung von Phenyl-schwefelrhodanid wurde unter Eiskühlung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die Lösung wurde dann mit Wasser vom Rhodanwasserstoff befreit, über Chlorcalcium getrocknet und wie bei 1) verarbeitet. Das erhaltene Trisulfid war auch hier trübe; das erstarrte Produkt schmolz unscharf von -11.5 bis -3.5° .

Eine 5-proz. ätherische Lösung von Phenyl-schwefelchlorid wurde ebenso unter Eiskühlung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und in gleicher Weise weiter verarbeitet. Das Diphenyltrisulfid wurde auch nach dieser Methode weniger rein erhalten als nach dem ersten Verfahren.

4. Umsetzung mit Quecksilber: Eine Lösung von $\frac{1}{100}$ Mol. Trisulfid in 25 ccm Benzol wurde 16 Std. mit 8 g Quecksilber auf der Maschine geschüttelt. Der schwarze Niederschlag, welcher aus Schwefelquecksilber und Quecksilber bestand, wurde abfiltriert; durch Schwefel-Bestimmung wurde sein Gehalt an Quecksilbersulfid zu 2.2 g (ber. 2.3 g) ermittelt. Aus dem benzolischen Filtrat wurden 2.16 g rohes bzw. 1.6 g reines (ber. 2.18 g) Diphenyldisulfid gewonnen.

¹⁹⁾ B. 55, 1477 [1922].

Diphenyltetrasulfid.

1. Darstellung: 5 g frisch destilliertes, reines Thio-phenol werden in 50 ccm absol. Äther gelöst. Zu dieser Lösung, welche mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt wird, tropft man ein Gemisch der berechneten Menge reinen Schwefelchlorürs mit 50 ccm trockenem Äther. Die Luft-Feuchtigkeit ist bis zur Beendigung der Umsetzung auszuschließen. Nach 1-stdg. Verweilen bei Zimmertemperatur wird die ätherische Lösung zur Entfernung des gebildeten Chlorwasserstoffs mit Wasser, Lauge, Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Man läßt den Äther in einem kalten Raum verdunsten und bringt den gelben, öligen Rückstand durch Impfen oder Kühlen zur Krystallisation. Die Krystalle werden auf Ton und im Vakuum getrocknet. Ausbeute nahe der berechneten.

Diphenyltetrasulfid bildet in der Durchsicht farblose, in größerer Masse schwach gelbe Krystalle, die bei 34–35° zu einer grüngelben Flüssigkeit schmelzen und in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind.

0.1486 g Sbst.: 0.2785 g CO₂, 0.0499 g H₂O. — 0.1746 g Sbst.: 0.5822 g BaSO₄.
C₁₂H₁₀S₄ (282.36). Ber. C 51.00, H 3.57, S 45.43. Gef. C 51.11, H 3.76, S 45.80.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 51.2):

Substanzmenge	Benzolmenge	Erniedrigung	gef. Mol.-Gew.
0.0718	11.48	0.112	286
0.1166	13.35	0.161	278
0.2243	13.35	0.321	268

Die Lösungen des Tetrasulfids zeigen starke Thermochromie; eine bei Zimmertemperatur schwach gelbgrüne Xylol-Lösung ist bei 140° intensiv gelb gefärbt.

Das Tetrasulfid ist recht zersetzlich: Eine Lösung von 1 g in 175 ccm Benzol wurde 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann im Vakuum eingedampft. Das wiedergewonnene Produkt schmolz ganz unscharf etwa zwischen 30 und 63°. Daher auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar. Bei einer Badtemperatur von 170–190° erhält man ein Destillat, welches hauptsächlich Diphenyl-disulfid enthält.

2. Umsetzung mit Quecksilber: Eine Lösung von 2.8 g Diphenyltetrasulfid in 28 ccm Benzol wurde mit 10.7 g Quecksilber ¾ Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die benzolische Lösung wurde mit dem suspendierten Quecksilbersulfid vom unverbrauchten Quecksilber abgegossen; durch wiederholtes Nachwaschen mit Benzol wurde das Schwefelquecksilber vom Metall getrennt. Das Quecksilbersulfid wurde schließlich auf einem Gooch-Tiegel gesammelt: 3.689 g, entsprechend rund 0.51 g Schwefel. Das benzolische Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand gab bei Krystallisation aus viel Alkohol 0.12 g Schwefel, die Mutterlauge hiervon 2.19 g rohes bzw. 2.10 g reines (ber. 2.16 g) Diphenyldisulfid (aus Alkohol). Somit S gef. als HgS 0.51 g, als S 0.12 g, zusammen 0.63 g (ber. 2 S = 0.636 g).