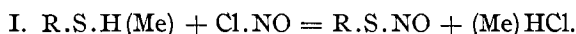


211. Hans Lecher und Werner Siefken: Nitrosyl-Derivate des zweiwertigen Schwefels, I.: Das Nitrosyl-äthylmercaptid.

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

(Eingegangen am 7. Mai 1926.)

Aus alter Zeit liegen Beobachtungen vor, daß Mercaptane durch salpetrige Säure rot gefärbt werden. Löwig¹⁾ und Kopp²⁾ haben diese Erscheinung beim Äthylmercaptan, Vogt³⁾ hat sie beim Thio-phenol bemerkt. Diese alten Angaben sind in Vergessenheit geraten, und erst in neuerer Zeit haben H. S. Tasker und H. O. Jones⁴⁾ wiederum solche Rotfärbungen beobachtet, als sie Nitrosylchlorid auf Mercaptane oder Mercaptide einwirken ließen; sie vermuteten in den roten Stoffen Nitrosyl-derivate der Mercaptane, entstanden nach der Reaktion:



Diese Verbindungen schienen sehr unbeständig zu sein, denn die roten Lösungen entfärbten sich rasch, während Stickoxyde entwichen. Weil das Produkt aus Thio-phenol bei der Zersetzung Diphenyldisulfid lieferte, stellten die englischen Autoren folgende Gleichung für den Zerfall auf:



Wegen dieser scheinbaren Zersetzlichkeit machten sie nicht einmal den Versuch, die roten Stoffe zu isolieren oder auch nur ihre Zusammensetzung zu ermitteln.

Allgemeiner bekannt ist es, daß Rhodanwasserstoff mit salpetriger Säure eine intensive Rotfärbung gibt, die ebenfalls bald unter Entwicklung von Stickoxyden verblaßt. Die Beobachtung rührt von Besnou⁵⁾ und E. W. Davy⁶⁾ her. Söderbäck⁷⁾ schrieb die Färbung dem Nitrosylrhodanid, ON.S.CN, zu, welches er jedoch nicht isolieren konnte.

Mehr Glück hatten Vorländer und Mittag⁸⁾, die aus Triphenylthiocarbinol das Triphenylmethyl-thionitrit, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.S.NO}$, erhielten. Die Verbindung konnte in Form dunkelgrüner Krystalle isoliert werden. Ihre Lösungen in organischen Solvenzien sind im durchfallenden Licht dunkelrot, im auffallenden grün gefärbt. Bei der Sonderstellung, welche alle Triphenylmethyl-Derivate einnehmen, konnte man indes aus den wichtigen Beobachtungen Vorländers und Mittags keinen Rückschluß ziehen auf die Eigenschaften einfacher gebauter Alkyl-thionitrite.

Die Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit war folgende: Wieland⁹⁾ hatte seinen Radikalen mit zweiwertigem Stickstoff solche mit vierwertigem Stickstoff an die Seite stellen können; einem „Diarylstickstoff“ $\text{Ar}_2\text{N}\dots$ entsprach ein „Diarylstickstoff-oxyd“ $\text{Ar}_2\text{N:O}$. Nun hatte vor kurzer Zeit Lecher¹⁰⁾ eine neue Klasse von Radikalen entdeckt, in denen zweiwertiger Stickstoff mit zwei Resten eines aromatischen Mercaptans verbunden ist: „Diaryldithio-stickstoff“ $(\text{ArS})_2\text{N}\dots$. Es lag nahe, nach analogen Radi-

¹⁾ Löwig und Weidmann, Ann. d. Physik [1] 47, 153 [1839].

²⁾ A. 35, 343 [1840]. ³⁾ A. 119, 148 [1861]. ⁴⁾ Soc. 95, 1917 [1909].

⁵⁾ J. 1852, 439; zitiert nach Söderbäck. ⁶⁾ Phil. Mag. [4] 30, 228 [1865].

⁷⁾ A. 419, 298 [1919]. ⁸⁾ B. 52, 422 [1919].

⁹⁾ Wieland und Offenbacher, B. 47, 2111 [1914].

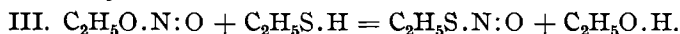
¹⁰⁾ Lecher, Köberle und Stöcklin, B. 58, 423 [1925].

kalen mit vierwertigem Stickstoff $(\text{ArS})_2\text{N}:\text{O}$ zu suchen; es war möglich, daß diese identisch waren mit den intensiv roten Produkten, welche salpetrige Säure mit Mercaptanen bildet. Es sei vorweggenommen, daß unsere Untersuchung diese Vermutung nicht bestätigt hat, sondern den Autoren recht gab, welche die Färbungen Estern der „thio-salpetrigen Säure“ $\text{R.S.N}:\text{O}$ zuschrieben, welche man „Alkyl-thionitrite“ oder „Nitrosyl-mercaptide“ nennen kann.

Gleichzeitig und unabhängig von uns hat sich Hr. Rheinboldt mit Alkyl-thionitriten beschäftigt. Der wesentliche Inhalt unserer vorliegenden Arbeit wurde von Lecher am 24. April 1926 auf der Tagung der Südwestdeutschen Chemie-Dozenten in Gießen vorgetragen. Bei dieser Gelegenheit gab Hr. Rheinboldt Lecher in liebenswürdiger Weise Einblick in den allgemeinen Teil seiner Veröffentlichung, die gleichzeitig in dieser Zeitschrift¹¹⁾ erscheint. Wir sahen uns daher veranlaßt, unsere bisherigen Resultate ebenfalls zu veröffentlichen, obwohl noch einige ergänzende Versuche über das Nitrosyl-äthylmercaptid ausständig sind.

Unsere Arbeit basiert auf zwei Beobachtungen, welche den anderen Bearbeitern dieses Gebietes entgangen sind: der Umesterung der Alkyl-nitrite mit Mercaptanen und der Autoxydation der Nitrosylmercaptide.

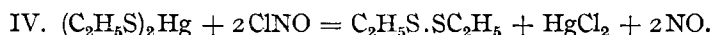
Äthylmercaptan estert Äthylnitrit schon bei niedriger Temperatur glatt um zu Äthyl-thionitrit:



Eine solche Umesterung wurde bei qualitativen Vorversuchen beobachtet zwischen Äthyl-, Amyl- und Benzylnitrit einerseits und Äthylmercaptan, Thio-phenol, *p*-Thio-kresol, *o*-Nitro-thiophenol und β -Thio-naphthol andererseits; z. B. gibt *p*-Thio-kresol mit Äthyl- oder Amylnitrit eine intensiv rote Flüssigkeit, die bei sehr starker Abkühlung rotviolette Krystalle des Thio-nitrits abscheidet.

Für die Darstellung der einfachen Nitrosylmercaptide ist diese Umesterung überlegen der Umsetzung von Nitrosylchlorid mit Mercaptanen oder Mercaptiden. Denn die Alkylnitrite wirken auf Mercaptane nur nitrosierend, nicht dehydrierend; Nitrosylchlorid dagegen kann Mercaptane auch direkt zu Disulfiden dehydrieren, wobei es selbst zu Chlorwasserstoff + Stickoxyd, ja sogar bis zum salzsauren Hydroxylamin, hydriert wird, wie dies schon Tasker und Jones⁴⁾, Jones und Matthews¹²⁾ beobachtet haben.

Besonders die Umsetzung von Mercaptiden mit Nitrosylchlorid ist z. B. zur Darstellung von Äthyl- oder Phenyl-thionitrit ungeeignet. Rheinboldt hat gefunden, daß Quecksilber-äthylmercaptid und Nitrosylchlorid so miteinander reagieren, daß auf 1 Mol. Mercaptid 2 Mol. NO entwickelt werden. Wir hatten schon die gleiche Erfahrung mit Thiophenol-quecksilber gemacht und haben neuerdings auch den Rheinboldtschen Versuch mit dem Äthylmercaptid wiederholt; im ersten Fall war die Stickoxyd-Entwicklung bereits unter -16° , im zweiten unter 0° beendet. Da bei dieser Temperatur, wie unten gezeigt wird, Nitrosyl-äthylmercaptid recht beständig ist, verläuft entweder die Reaktion hauptsächlich ohne Zwischenbildung des Thio-nitrits nach der Gleichung IV, oder es spielt ein Katalysator eine Rolle, welcher den Zerfall des Äthyl-thionitrits nach II stark beschleunigt:



¹¹⁾ vergl. die voranstehende Mitteilung.

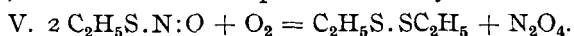
¹²⁾ Proc. Cambridge Philos. Soc. 15, 529 [1910].

Nachdem wir das Nitrosyl-äthylmercaptid aus Äthylnitrit und Mercaptan dargestellt und zuerst durch Hochvakuum-Destillation bei tiefer Temperatur isoliert hatten, wurde die wichtige Beobachtung gemacht, daß diese Verbindung äußerst empfindlich gegen Luft-Sauerstoff, dagegen unter Luft-Ausschluß noch bei Zimmertemperatur leidlich beständig ist. Nun war die Reindarstellung dieser Substanz eine recht einfache präparative Aufgabe geworden. In einer Kohlensäure-Atmosphäre von 95 mm Druck ließ sich das Nitrosyl-äthylmercaptid bei +19 bis +20° praktisch unzersetzt destillieren; auch Analysen konnten auf dem üblichen Wege ausgeführt werden.

Dieses reine Äthyl-thionitrit, $C_2H_5S.N:O$, ist eine intensiv rot gefärbte¹³⁾ Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Von Wasser wird es nicht gelöst und kaum angegriffen. Im Gegensatz zu seinem Sauerstoff-Analogen, dem Äthylnitrit, ist das Äthyl-thionitrit recht widerstandsfähig gegen den verseifenden Einfluß von wäßrigen Säuren und Basen; das mag auch mit seiner Unlöslichkeit in Wasser zusammenhängen. Mit Olefinen reagiert es nicht.

Die thermische Dissoziation in Diäthyldisulfid und Stickoxyd (vergl. Gleichung II) erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam; bei +13° sind in $4\frac{1}{2}$ Stdn. erst 2% zersetzt. Man muß erhitzen, um sie in absehbarer Zeit zu beenden; zwischen 70° und 130° wird sie in 2 Stdn. vollständig. Sie ist nicht reversibel: Reines Stickoxyd gibt mit dem Disulfid keine Färbung.

Bedeutend rascher verläuft die Autoxydation. Leitet man bei +26° Luft durch das Nitrosylmercaptid, so nimmt der Luftstrom Stickstoff-tetroxyd mit, während in der Hauptsache Diäthyldisulfid zurückbleibt:



Unter diesen Bedingungen beanspruchte die Oxydation von rund 15 g ca. 3 Stdn. Leitet man unter sonst gleichen Bedingungen an Stelle der Luft Kohlensäure 3 Stdn. durch, so bleibt der größte Teil des Thio-nitrits unverändert.

Wenn also Tasker und Jones beobachteten, daß sich ihre roten Produkte aus Nitrosylchlorid und Mercaptanen schon bei niedriger Temperatur unter Entwicklung von Stickoxyden rasch entfärbten, so haben sie nicht etwa den thermischen Zerfall in Disulfid und Stickmonoxyd (II) wahrgenommen, sondern die Autoxydation zu Disulfid und Stickdioxyd (V).

Es ist uns vorerst noch nicht gelungen, das primäre Produkt der Autoxydation zu fassen. Bringt man Äthyl-thionitrit zu überschüssigem Sauerstoff, so tritt eine überaus lebhafte Reaktion ein, die sogar zu leichten Explosionen führen kann; dem unerfreulichen Reaktionsprodukt kann man durch Wasser viel Äthan-sulfonsäure entziehen. Der Sauerstoff scheint also zwischen Schwefel und Stickstoff in das Molekül einzugreifen.

Man sieht, daß erst die Beobachtung dieser enormen Luft-Empfindlichkeit die Isolierung und Bearbeitung einfacher Alkyl-thionitrite ermöglicht hat. Bei den von Rheinboldt isolierten Verbindungen mag die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff nicht so hervortreten; teils weil es krystallisierte Stoffe sind, teils weil in den tertiären Alkyl-thionitriten die Schwefel-Stickstoff-Bindung

¹³⁾ Betrachtungen über Farbe und Konstitution verschiedener Nitroso- und Thio-carbonyl-Verbindungen: Staudinger und Siegwart, *Helv. 3*, 827 [1920].

fester ist, als in den primären. Diesen Unterschied deutet ja auch Rheinboldt schematisch in Formulierungen wie VI und VII an:



Wir glauben indes nicht an den heteropolaren Charakter der tertiären Thio-nitrite. Wir halten es auch nicht für zweckmäßig, beide Typen in der Nomenklatur als „Nitrosyl-mercaptide“ und „Alkyl-thionitrite“ zu scheiden, da sicher Übergangstypen existieren und man der eingebürgerten Bezeichnung „Äthyl-nitrit“ wohl den Namen „Äthyl-thionitrit“ an die Seite stellen darf.

Unsere Untersuchung wird fortgesetzt. Es soll insbesondere versucht werden, auf Grund der von uns erworbenen Erfahrungen das anscheinend ebenfalls rote Nitrosylsulfid, O:N.S.N:O , das Nitrosyldisulfid, O:N.S.S.N:O , und das Nitrosylrhodanid, O:N.S.C:N , zu isolieren.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Quecksilber-mercaptiden auf Nitrosylchlorid.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Das Mercaptid kam in einen Beckmannschen Apparat mit elektromagnetischem Rührwerk, wie er für kryoskopische Bestimmungen verwendet wird. Das Gefäß war oben mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den ein Pentan-Thermometer und ein Tropftrichter gingen, an dessen Ablaufrohr seitlich ein Zuleitungsrohr für Kohlensäure angeschmolzen war. Der Ansatz des Gefrierrohres trug ein Gas-Ableitungsrohr. Letzteres stand weiter mit einer auf -80° gekühlten Vorlage (um flüchtige Lösungsmittel zu kondensieren) und schließlich mit einem Azotometer (Kalilauge 1 : 1) in Verbindung. Die Versuche wurden in Kohlensäure-Atmosphäre ausgeführt. Das Nitrosylchlorid wurde, gelöst in indifferenten Medien, aus dem Tropftrichter zugetropft. Wegen der Schwerlöslichkeit der in Betracht kommenden Mercaptide wurde während der ganzen Versuchsdauer elektromagnetisch gerührt.

1. Quecksilber-äthylmercaptid: Verwendet 1.3 g + 20 ccm Toluol und ca. 0.6 g Nitrosylchlorid in 12 ccm Toluol. Anfangstemperatur -18° , spärliche NO-Entwicklung. Bei -14° lebhaftere NO-Entwicklung. Die Temperatur wurde dann allmählich auf 0° gesteigert. Aufgefangen 205 ccm NO (22° , 735 mm) = 183.6 ccm (0° , 760 mm) statt 180.5 ccm; Lösung entfärbt.

2. Quecksilber-phenylmercaptid: Die Umsetzung mit NOCl in Chloroform lieferte ein analoges Resultat. Bei -19° begann hier lebhaftere NO-Entwicklung, bei -16° war ungefähr die berechnete Menge Stickoxyd entbunden.

Darstellung, Analysen, physikalische Eigenschaften.

Bei den ersten Versuchen wurde das Mercaptan mit überschüssigem Äthylnitrit umgesetzt. Es hat sich aber gezeigt, daß das Nitrosyl-äthylmercaptid leichter von Äthylhydrosulfid als von Äthylnitrit zu trennen ist. Daher arbeiten wir jetzt mit einem geringen Überschuß von Mercaptan.

Die Umsetzung des Äthylnitrits mit dem Mercaptan erfolgt in einem breiten Reagierglas, welches mit Pentan-Thermometer und Tropftrichter versehen und mit einem Chlorcalcium-Rohr abgeschlossen ist. Zur Kühlung dient eine Mischung von festem Kohlendioxyd und Aceton. 12.0 g reines Äthylnitrit werden zunächst auf etwa -35° gekühlt. Dann tropft man langsam 11.0 g (ber. 9.93 g) reines, frisch destilliertes Äthylmercaptan zu. Die Reaktion verläuft zunächst lebhaft und entwickelt viel Wärme; man sorgt dafür, daß die Innentemperatur anfangs um -20° bleibt und

schließlich bis gegen 0° steigt. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv rot. Schließlich kühlt man wieder auf -30° und schüttelt zur Entfernung des gebildeten Alkohols wiederholt mit einer Mischung von krystallisiertem Chlorcalcium und Eis (3 Tle. : 2 Tle.) aus. Man trocknet über fein gekörntem Chlorcalcium bei etwa -25° . Bei der Umesterung des Äthylnitrits mit dem Mercaptan, beim Ausschütteln und Trocknen des Reaktionsproduktes pflegen wir die Luft nicht auszuschließen, da diese Operationen bei tiefer Temperatur vorgenommen werden und sich infolgedessen die Autoxydation nicht störend bemerkbar macht.

Die Apparatur zur Destillation besteht aus einem Claisen-Kolben (CaCl₂-Rohr auf Capillare), geeigneten Vorlagen, welche mit Eis-Kochsalz gekühlt werden, Chlorcalcium-Rohr, Manometer, Dreiweghahn, Windkessel mit Druckregler¹⁴⁾ und Wasserstrahl-Pumpe; ein Kippscher Kohlensäure-Apparat ist durch ein Gabelrohr sowohl an die Capillare des Destillierkolbens als auch an den Dreiweghahn zwischen Manometer und Windkessel angeschlossen. Zuerst wird die Apparatur durch den Dreiweghahn mit Kohlendioxyd gefüllt und der Claisen-Kolben in Eis-Kochsalz vorgekühlt. Dann wird das Reaktionsprodukt in einem Gegenstrom von Kohlensäure eingegossen, der Destillierkolben mit Capillare versehen und mittels des Dreiweghahnes die Verbindung mit Windkessel-Pumpe hergestellt. Nach Beendigung der Destillation wird die Apparatur durch den Dreiweghahn mit Kohlensäure gefüllt.

Die Destillationen wurden bei Raumtemperaturen von -7° bis $+12^{\circ}$ ausgeführt. Die geringe Menge überschüssigen Mercaptans geht in die Pumpe, doch wird bei der ersten Destillation ein ganz kleiner Vorlauf erhalten, welchen man erst in der 2. Vorlage kondensiert, während die 1. zunächst nicht gekühlt wird. Der weitaus größte Teil geht aber schon bei der ersten Destillation innerhalb weniger Grade (z. B. $17-20^{\circ}$ unter 94 mm) über; Ausbeute ca. 10 g. Bei der zweiten Destillation destilliert das Nitrosyl-mercaptopid unter 95 mm scharf zwischen $+19^{\circ}$ und $+20^{\circ}$ (korr.).

Für die Analysen fingen wir das Produkt in einer weiten Vorlage auf, die eine größere Anzahl tarierteter Glaskügelchen mit Capillare enthielt; zur Unterscheidung waren sie aus verschieden-farbigem Gläsern hergestellt. Eine Anzahl platzte später infolge Zersetzung des Nitrosylmercaptopids; die übrigen wurden zu den folgenden Analysen verwendet.

0.3058 g Sbst.: 0.2912 g CO₂, 0.1526 g H₂O. — 0.1602 g Sbst.: 0.4086 g BaSO₄.
C₂H₅ONS (91.12). Ber. C 26.34, H 5.53, S 35.20. Gef. C 25.97, H 5.58, S 35.03.

Das Nitrosyl-äthylmercaptopid ist flüssig und erstarrt nicht bis -80° . Seine Farbe ist etwas intensiver und vor allem röter als die des Nitrosylchlorids. Der Geruch (im lebhaften Kohlensäure-Strom!) ist charakteristisch und nicht so unangenehm wie der des Disulfids oder gar der des Mercaptans. In Wasser ist es ganz unlöslich, mit organischen Lösungsmitteln mischbar.

Beständigkeit gegen verseifende Agenzien.

1. Wasser: 14.5 g Nitrosyl-äthylmercaptopid wurden in einem Schlenk-Kolben¹⁵⁾ mit 25 ccm Wasser $6\frac{1}{2}$ Std. auf der Maschine geschüttelt. Während des Versuches strich ein langsamer Kohlensäure-Strom durch den Kolben, dessen Ausgangsrohr zu einer Capillare ausgezogen war. Durch Destillation wurden wieder 10.4 g reines Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

¹⁴⁾ K. Arndt, Handb. d. phys.-chem. Technik, 1. Aufl., Stuttgart 1915, S. 144, Abb. 151.

¹⁵⁾ B. 46, 2843 [1913].

2. Lauge: 11.5 g Nitrosyl-äthylmercaptid wurden mit einer Lösung von 12 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser 7 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Stickstoffstrom, Schlenk-Kolben mit capillarer Mündung. Durch Destillation wiedergewonnen 5.4 g.

Schickt man einen lebhaften Kohlensäure-Strom durch das Nitrosylmercaptid in ein Azotometer, so geht mitgerissene Substanz unverändert durch die Azotometer-Lauge durch und sammelt sich oberhalb derselben als rotes Öl.

3. Säure: 10 g Nitrosyl-äthylmercaptid wurden in einem Schlenk-Kolben mit 40 ccm 2-n. Salzsäure 7 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Während des Versuches strich ein langsamer Kohlensäure-Strom zuerst durch den Kolben, dann durch eine auf -80° gekühlte Vorlage, um Verluste an Nitrosylmercaptid zu vermeiden; doch hatte sich nach Beendigung des Versuches nur eine unbedeutende Menge in dieser Vorlage angesammelt. Äußerlich war keine Veränderung wahrzunehmen. Die Trennung des unveränderten Äthyl-thionitrits von der wäßrigen Säure gelang nur unvollkommen nach Zusatz von Chlorcalcium. Trotzdem wurden noch 5.5 g unverändertes Ausgangsmaterial durch Destillation zurückgewonnen.

Bei Bewertung der angeführten Versuche ist zu berücksichtigen, daß die Wiedergewinnung des empfindlichen Nitrosyl-äthylmercaptids aus den Reaktionsprodukten natürlich nicht ohne Verluste erfolgt. Die auffallende Resistenz des Äthyl-thionitrits gegen wäßrige verseifende Mittel hängt jedenfalls auch mit seiner Unlöslichkeit in Wasser zusammen. Die Verseifung mit alkohol. Alkali wurde noch nicht untersucht.

Verhalten gegen Olefine.

Äthylen oder Amylen entfärben bei Zimmertemperatur nicht.

Thermische Dissoziation.

1. Bei erhöhter Temperatur: Ein Rundkolben wurde mit 16.4 g Nitrosyl-äthylmercaptid beschickt und im Paraffinbad geheizt. Der Kolben war mit Zuleitungsrohr für Kohlensäure versehen und mit einem Rückflußkühler verbunden, der mit Eiswasser gespeist wurde. Der Kühler stand durch eine Gabelung mit 2 Meßzylindern zu je 1 l in Verbindung; diese Zylinder, welche mit 50-proz. Kalilauge gefüllt und mit Niveau-Gefäß verbunden waren, wurden abwechselnd in Betrieb genommen. Während des Versuches strich ein ganz langsamer Kohlensäure-Strom durch die Apparatur. Bei einer Badtemperatur, die von 70° auf 130° gesteigert wurde, waren in 2 Stdn. 4180 ccm NO (734 mm, 17°) entwickelt worden: dies entspricht 5.044 g Stickoxyd (ber. 5.401 g) oder 93.4% d. Th. Der Rückstand im Kolben (9.6 g, ber. Ausbeute an Disulfid 11.0 g) wurde unter vermindertem Druck destilliert. Unter 21 mm gingen bei 54° 8.8 g Diäthylsulfid über, d. s. 80% der berechneten Menge.

2. Bei $+13^{\circ}$: Um die Zersetzungs-Geschwindigkeit des Nitrosyl-äthylmercaptids bei gewöhnlicher Temperatur kennen zu lernen, wurde noch folgender Versuch angestellt: Äthyl-thionitrit wurde in Kohlensäure-Atmosphäre in einen Schlenk-Kolben destilliert (10 g). Der Kolben wurde im CO_2 -Strom mit einem Azotometer verbunden, das mit 50-proz. Kalilauge gefüllt war. Dann wurde der Kohlensäure-Strom abgestellt, das Gefäß in

einem Thermostaten auf $+13^{\circ}$ gehalten. Nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. und (im ganzen) $4\frac{1}{2}$ Stdn. wurde das gebildete Stickoxyd in das Azotometer getrieben. Nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. wurden bei 736 mm und 18° 21 ccm, nach $4\frac{1}{2}$ Stdn. 55 ccm (im ganzen) gemessen. Die Zunahme des NO in der zweiten Periode ist wohl nur scheinbar und rührt daher, daß die Reaktions-Flüssigkeit zunächst eine geringe Menge NO löst. Die Rechnung ergibt, daß in den $4\frac{1}{2}$ Stdn. 2% den thermischen Zerfall erlitten hatten. Der Versuch wurde im Dunkeln ausgeführt. Zerstreutes Tageslicht beschleunigt nicht wesentlich.

3. Lösungen des Nitrosyl-äthylmercaptids in indifferenten Medien sind natürlich wesentlich beständiger.

4. Reversibilität: Die thermische Dissoziation des Nitrosyl-äthylmercaptids ist nicht reversibel. NO, vollkommen frei von höheren Oxyden, wurde unter sorgfältigstem Luft-Ausschluß in Diäthyldisulfid bei -75° , -20° , $+20^{\circ}$ und $+50^{\circ}$ eingeleitet; in keinem Falle trat eine Rotfärbung auf.

Die Einwirkung von höheren Stickoxyden auf das Disulfid bewirkt dagegen schwache Rotfärbung und bedarf noch näherer Untersuchung.

Übrigens scheinen die Verhältnisse beim Rhodan ähnlich zu liegen. Denn wir finden im Gegensatz zu Söderbäck¹⁶⁾, daß absolut reines NO Rhodanlösungen nicht färbt, daß aber auch hier höhere Stickoxyde Rotfärbung hervorrufen.

Autoxydation.

1. Durch 14.4 g Nitrosyl-äthylmercaptid, die sich in einem großen Reagierglas befanden, wurde ein Strom trockner Luft mit solcher Geschwindigkeit geleitet, daß die Blasen eben nicht mehr zu zählen waren. Das Reagierglas befand sich in einem Wasserbad von 26° , damit das gebildete Stickstoffdioxid prompt aus der Reaktionsflüssigkeit weggeführt wurde; dabei waren geringe Verluste an Nitrosylmercaptid natürlich unvermeidlich. Das Stickstoffdioxid wurde in Lauge absorbiert. Nach 2 Stdn. war die Flüssigkeit ganz hellrot, nach im ganzen $3\frac{1}{2}$ Stdn. nur mehr schwach gelb; der Versuch wurde dann abgebrochen. Rückstand 10 g (ber. Ausbeute an Disulfid 9.66 g). Davon gingen unter 12 mm bis 46° 8.6 g über; diese wurden nochmals destilliert, wobei die Hauptmenge unter 9 mm bei 39° , ein ganz geringer Nachlauf bei etwa $105-115^{\circ}$ überging. Dieser Nachlauf enthielt vielleicht äthanthiosulfonsaures Äthyl (sog. „Diäthyldisulfoxyd“), $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_2H_5$, dessen Siedepunkt unter 11 mm zu $123-124^{\circ}$ angegeben¹⁷⁾ wird; das Produkt machte aus Jodwasserstoff Jod frei, was das Disulfid nicht tut. Die Hauptmenge war Diäthyldisulfid, welches nach Literatur-Angabe¹⁸⁾ unter 11 mm bei 46° siedet; ber. C 39.27, H 8.25, S 52.48, gef. C 39.50, H 8.23, S 52.39%.

2. Um zu zeigen, daß bei Versuch 1 Autoxydation des Nitrosylmercaptids und nicht etwa thermische Zersetzung desselben in Disulfid + NO und Autoxydation des letzteren erfolgt, wurde folgender Parallelversuch ausgeführt: Durch Nitrosylmercaptid wurde ein Kohlensäure-Strom geschickt, gleich schnell und gleich lange wie bei 1. der Luft-Strom. Auch die Temperatur war die gleiche. Über 85% der verbliebenen Flüssigkeit waren unverändertes Nitrosylmercaptid (durch Destillation wieder isoliert!).

¹⁶⁾ A. 419, 302 [1919].

¹⁷⁾ Fichter und Braun, B. 47, 1531 [1914].

¹⁸⁾ ebenda, S. 1532.

3. Tropft man unverdünntes Nitrosylmercaptid in Sauerstoff, so tritt sehr lebhaft Reaktion ein. Die Erhitzung kann dabei in abgeschlossenen kleinen Gefäßen zu leichten Explosionen des Gasgemenges führen.

Etwa 9 g Nitrosyl-äthylmercaptid wurden aus einer Capillare in einen hohen schmalen Zylinder getropft; durch ein Rohr, welches bis nahe an den Boden reichte, wurde ein lebhafter Strom trocknen Sauerstoffs entgegen geleitet. Der untere Teil des Zylinders, in welchem sich die Flüssigkeit sammelte, stand in Eis-Kochsalz-Mischung. Die Reaktion verlief sehr lebhaft unter NO_2 -Entwicklung. Nach Beendigung des Zutropfens wurde das Gefäß in warmes Wasser getaucht, um das Stickstoffdioxid zu vertreiben. Die hellbraune Flüssigkeit wurde dann in Äther gelöst und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Äthers sollte im Wasserstrahl-Vakuum fraktioniert werden, doch zeigte sich bald, daß nur wenig, und zwar anscheinend Zersetzungsprodukt, destillierte. Bei einer Badtemperatur von 150° wurde daher die Destillation abgebrochen. Da nun der Verdacht nahelag, daß eine Sulfonsäure oder ihr Nitrosylderivat vorhanden war, wurde der Kolbeninhalt mit Wasser und Äther behandelt, welche letzterer Schmier aufnahm. Die braune wäßrige Schicht, welche sauer reagierte, wurde mit Natronlauge genau neutralisiert. Beim Eindampfen im Vakuum blieb eine bräunliche Krystallmasse zurück (etwa 5 g). Diese wurde zur Reinigung mit heißem 96-proz. Alkohol extrahiert; der Extrakt wurde beim Erkalten mit Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Es krystallisierte dabei äthan-sulfonsaures Natrium, und zwar wasserfrei¹⁹⁾, in farblosen Nadeln aus, die mit Alkohol-Äther gewaschen wurden.

0.2016 g Sbst.: 0.1322 g CO_2 , 0.0750 g H_2O . — 0.2130 g Sbst.: 0.1140 g Na_2SO_4 . $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{SNa}$ (132.11). Ber. C 18.17, H 3.82, Na 17.41. Gef. C 17.88, H 4.16, Na 17.33.

212. G. Scheibe: Die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen in Beziehung zur Ladungsverteilung der Moleküle und Zusammenhänge zwischen Absorption und Refraktion. (III.) (Mitarbeitet von R. Römer und G. Rößler.)

[Aus d. Physikal.-chem. Abteil. d. Instituts für Angew. Chemie, Erlangen.]
(Eingegangen am 19. April 1926.)

In der vorangegangenen Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß bei der Untersuchung der Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln drei Arten von Banden unterschieden werden können: 1. solche, die beim Übergang von indifferenten Lösungsmitteln in andere mit erheblichem Dipol-Charakter (erkennbar z. B. an der Dielektrizitätskonstanten, ihrer Temperatur-Abhängigkeit und anderen Eigenschaften) keine Veränderung der Lage des Maximums zeigen. 2. solche, die hierbei nach längeren Wellen verschoben werden, und 3. solche, die nach kürzeren Wellen wandern.

Die Erklärung für die erste Gruppe ist die völlige Elektro-symmetrie der betreffenden Chromophor-Moleküle²⁾. Bei der zweiten und dritten Gruppe

¹⁹⁾ Nach Kopp, A. 35, 347 [1840], krystallisiert das Salz aus Wasser mit 1 H_2O .

¹⁾ E. 58, 586 [1925].

²⁾ G. Scheibe, Z. Ang. 38, 588, 808 [1925]. Die ausführliche Veröffentlichung erfolgt in Kürze.