

Die Absorptionskurven für elementaren Schwefel, Schwefeldioxyd und Schwefelkohlenstoff, die gleichfalls sämtlich von Coblenz studiert worden sind, können zur Aufklärung des Ursprungs des 3.8- μ -Bandes der Mercaptane ebenfalls nur wenig beitragen.

Der beschränkte Umfang der vorliegenden Untersuchung, die nur die Prüfung von 3 Reihen aliphatischer Mercaptane und Sulfide umfaßt, vermag noch keinen abschließenden Beweis dafür zu erbringen, daß dieses Verfahren in allen Fällen zur qualitativen Unterscheidung der in Rede stehenden beiden Gruppen von Verbindungen anwendbar sein wird, wenn auch die gezogenen Schlüsse durch die Messungen von Coblenz beim Äthylmercaptan, Diäthyl- und Diallylsulfid gestützt erscheinen. Die bisherigen Versuche sollen deshalb noch weiter ausgedehnt werden, um den wirklichen Wert der Methode zu bestimmen; aus diesem Grunde ist zurzeit die Prüfung einiger aromatischer Mercaptane und Sulfide im Gange.

Zusammenfassung.

1. Die infraroten Absorptionsspektren zwischen 1.0 μ und 12.0 μ des *n*-Propyl-, *n*-Butyl- und *i*-Amylmercaptans, sowie der entsprechenden Sulfide werden festgelegt und diskutiert.

2. Vier scharf definierte Absorptionsbänder, welche sich in den Spektren aller dieser Mercaptane wiederfinden, erleiden eine übereinstimmende Verschiebung nach den größeren Wellenlängen hin beim Übergang von diesen Mercaptanen zu den entsprechenden Sulfiden.

3. Das Vorkommen eines gut definierten Bandes bei 3.8 μ in den Absorptionsspektren der drei Mercaptane, das bei den analogen Sulfiden fehlt, bietet die Möglichkeit zu einer qualitativen Unterscheidungsmethode zwischen aliphatischen Mercaptanen und Sulfiden.

4. Der Ursprung dieses Bandes bei 3.8 μ hat noch nicht in zufriedenstellender Weise aufgeklärt werden können.

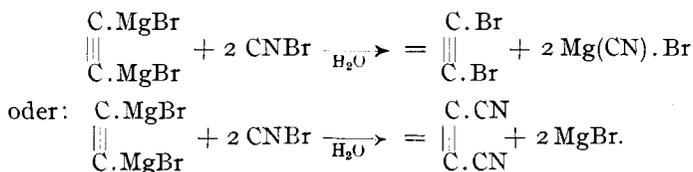
Baltimore (Maryland).

309. A. S. Nekrassow: Über die Einwirkung des Bromcyans auf Acetylen-dimagnesiumdibromid.

(Eingegangen am 27. Juni 1927.)

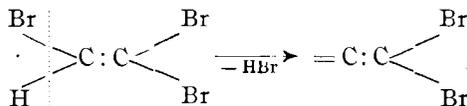
Die bekannte Reaktion zwischen Halogencyanen und magnesiumorganischen Komplexen ist bisher nur bei Verbindungen vom Typus R. MgHg genügend erforscht, die Frage bzgl. der Wirkung auf solche Komplexe, die zwei Magnesium-Atome enthalten, in der Literatur aber noch nicht diskutiert. Von besonderem Interesse erscheint die Umsetzung der Halogenocyane mit Magnesium-Komplexen mit dreifacher Bindung. Grignard und Courtot¹⁾ erhielten Brom-phenyl-acetylen, als sie Bromcyan auf das Magnesium-phenyl-acetylen einwirken ließen. Im Anschluß an diese Versuche habe ich die Einwirkung der Halogenocyane auf magnesiumorganische Stoffe mit dreifacher Bindung, die mehr als ein Atom Magnesium enthalten, im einfachsten Falle also auf das Acetylen-dimagnesiumdibromid (Jozitsch' Komplex), zu studieren begonnen, die im Sinne der folgenden beiden Gleichungen verlaufen konnte:

¹⁾ Grignard, Courtot, Bull. Soc. chim. France [3] 17, 231.

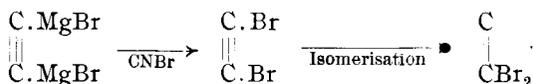


Ob hier die Bildung einer gemischten Verbindung, wie Brommagnesium-acetylen, zu erwarten war, erschien zweifelhaft. Bei der Umsetzung seines Komplexes mit freiem Brom erhielt Jozitsch²⁾ ein Gemisch, dessen größerer Teil aus Perbrom-äthylen bestand, während der kleinere Teil, den er nicht näher untersuchte, dem Dibrom-acetylen ähnlich war. Ich habe dagegen bei der oben skizzierten Reaktion einen Stoff gewonnen, der alle Konstanten und Eigenschaften des von Lemoult³⁾ und Lawrie⁴⁾ beschriebenen Dibrom-acetylidens aufwies. Seine Bildung und Konstitution konnte ich auch durch Überführung in Perbrom-äthylen sicherstellen.

Lemoult, der das Dibrom-acetylidens zuerst durch Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoff aus dem Tribrom-äthylen mit Hilfe von alkohol. Ätzlauge erhalten hat, beschrieb es als Dibrom-acetylen. Lawrie bewies dann aber, daß die Verbindung in Wirklichkeit Dibrom-acetylidens ist. Wenn man auch bei der Reaktion von Lemoult die Dibrom-acetylidens-Bildung durch Zersplitterung von Molekülen erklären kann:



so ist doch im letzteren Falle eine solche Deutung des Reaktionsverlaufs unmöglich; hier kann es sich nur um eine Isomerisation handeln:



Die Entstehung des von Moureu und Bongrandt⁵⁾ beschriebenen Dicyan-acetylens (Butindinitrils) ist unter den von mir gewählten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet worden.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Dibrom-acetylidens.

Zu einer auf die gewöhnliche Weise erhaltenen und durch Eis abgekühlten Lösung von Acetylen-dimagnesiumdibromid (aus 30 g Äthylbromid, 6.6 g Magnesium und ungefähr 150 ccm absol. Äther) wurde eine Lösung von 25 g Bromcyan (geringer Überschuß über die berechnete Menge) in absol. Äther tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktion verlief sehr rasch. Dann wurden, ohne das Gefäß aus dem Eis herauszunehmen, ungefähr 250 ccm eiskaltes Wasser, zuerst in kleinen Mengen, hinzugefügt. Hierbei trat ein starker,

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 1274.

³⁾ Lemoult, Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 1333--1335.

⁴⁾ Lawrie, Amer. chem. Journ. **36**, 490 [1906].

⁵⁾ Moureu und Bongrandt, Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 225 [1900].

höchst unangenehmer, isonitril-artiger Geruch auf, der Kopfschmerz erzeugte. Nach der Zersetzung des Komplexes durch Wasser wurde der Kolbeninhalt mit Salzsäure (15 ccm 50-proz. Säure) angesäuert. Die obere Äther-Schicht trennte sich im Scheidetrichter von der unteren Wasser-Schicht ab, die noch mehrmals mit einer großen Menge Äther extrahiert wurde. Die Abtrennung der Äther-Auszüge geht nur schwer vor sich, da der Niederschlag, welcher sich in der Wasser-Schicht befindet, sie behindert. Es ist deshalb ratsam, zunächst den Niederschlag abzusaugen. Der erhaltene Äther-Auszug ist intensiv gefärbt und raucht an der Luft; er wird mit Chlorcalcium getrocknet und dann der Äther entfernt. Beim Versuch, den Rückstand zu destillieren, entflammte das Destillat an der Luft. Die Destillation wurde deshalb im CO₂-Strom aus einem Ölbad, welches bis auf 110–120° erwärmt war, durchgeführt. Hierbei ging eine farblose, schwere Flüssigkeit über, die bei 76–76.5° siedete. Die so erhaltene Substanz besaß einen starken, unangenehmen Geruch. An der Luft rauchte sie und entzündete sich leicht. Sie brannte mit einer rötlichen, stark rußenden Flamme. Das Einatmen der Dämpfe rief heftige, lange dauernde Kopfschmerzen und ein Gefühl von Körperschwäche hervor. Die erhaltene Substanz war demnach zweifellos Dibrom-acetylid. Die effektive Ausbeute ist gering; sie beträgt nur 7 g, d. h. etwa 28% (auf das in Arbeit genommene Äthylbromid berechnet); in Wirklichkeit dürfte sie jedoch bedeutend größer sein, da sehr merkliche Mengen beim Abdestillieren des Äthers mit fortgerissen werden.

Darstellung des Perbrom-äthylens.

Ein Teil des ursprünglichen Äther-Auszuges wurde im CO₂-Strom destilliert. Zu der erhaltenen Äther-Lösung des Dibrom-acetylids wurde dann tropfenweise Brom hinzugefügt, bis dessen Farbe bestehen blieb. Nach dem Verjagen des Äther-Überschusses schied die Lösung Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schneeweiße, hübsche Nadeln, Schmp. 56.5°.

0.0346 g Sbst.: 0.0320 g Br (nach Stepanow).

C₂Br₄. Ber. Br 93.0. Gef. Br 92.48.

Das Studium der analogen Reaktionen mit anderen Halogencyanen habe ich in Angriff genommen.

Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, den HHrn. Prof. S. S. Nametkin und W. W. Nekrassow, die mir die Ausführung meiner Aufgabe durch ihre wertvollen Ratschläge erleichtert haben, auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Moskau, Laborat. von Prof. Nametkin, 23. Juni 1927.