

444. Bruno Fetkenheuer¹⁾, gemeinsam mit Helene Fetkenheuer und Hubert Lecus: Über die Einwirkung von Natrium-amalgam auf Schwefelkohlenstoff.

[Aus d. Forschungs-Laborat. d. Siemens-Werke.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1927.)

Im Jahre 1860 entdeckten Herrmann²⁾ und Guignet³⁾, daß beim Schütteln von Natrium-amalgam mit Schwefelkohlenstoff dieser unter lebhafter Wärme-Entwicklung mit dem Amalgam reagiert, das nach beendeter Einwirkung zu einer braunen, feinpulvrigen Masse zerfallen ist. Eine eingehende Untersuchung des entstandenen Reaktionsproduktes wurde später von Loew⁴⁾ und Loewig⁵⁾ ausgeführt und im Jahre 1879 von Reichel⁶⁾ von neuem begonnen. Nach diesen Arbeiten sollen sich bei der Einwirkung von Natrium-amalgam auf Schwefelkohlenstoff drei Verbindungen bilden mit den Formeln NaC_8S_3 , NaC_2S_8 und $\text{NaC}_{10}\text{S}_5$. Diese Angaben beruhen aber auf zum Teil unvollständigen Analysen von Substanzen, deren Individualität außerdem keineswegs bewiesen ist. Wir hielten es daher für notwendig, diese Angaben nachzuprüfen, zumal auch die Formeln dieser Verbindungen gar keine Beziehung zu dem Schwefelkohlenstoff erkennen lassen, aus dem sie entstanden sind.

Da alle Versuche, die Bestandteile des anscheinend recht komplizierten Reaktionsproduktes auf irgend eine Weise direkt zu trennen, scheiterten, und da der Verlauf der Reaktion darauf schließen ließ, daß sich offenbar Schwefelkohlenstoff und Natrium unter Bildung salzartiger Verbindungen vereinigten, so erschien es zunächst aussichtsvoller, das entstandene Salzgemenge zu methylieren und eine Trennung der Methylderivate zu versuchen. Die Methylierung gelingt auch leicht, wenn man nach beendeter Reaktion die berechnete Menge Dimethylsulfat in das Reaktionsgemisch eintropfen läßt und etwa 30 Min. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Allein die Isolierung der Methylderivate wird durch die große Anzahl derselben erheblich erschwert, und es erschien daher wünschenswert, wenn möglich, wenigstens einen Teil der in dem Reaktionsprodukt enthaltenen Verbindungen vor der Methylierung abzutrennen, was in der Tat gelang. Es zeigte sich, daß das bei der genannten Reaktion entstehende Substanzgemisch sowohl in Wasser wie in absol. Äthylalkohol vollkommen mit tieferer Farbe löslich war. Bei Verwendung von verd. Alkohol schied sich dagegen eine schwarze, in Wasser mit blauer Farbe lösliche Schmiere ab, deren Menge von der Alkohol-Konzentration abhing, und die z. B. beim Lösen in 90-proz. Alkohol fast das gesamte vorhandene Quecksilber enthielt. Diese Substanz, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, wollen wir im

¹⁾ vergl. B. Fetkenheuer, Ztschr. angew. Chem. **40**, 768 [1927].

²⁾ M. Herrmann, Journ. prakt. Chem. [1] **79**, 448 [1860].

³⁾ M. Guignet, Bull. Soc. chim. France **3**, 111 [1861].

⁴⁾ O. Loew, Wittsteins Vierteljahres-Ztschr. prakt. Pharmaz. **14**, 485 [1865]; Ztschr. Chem. **1**, 723 [1865], **2**, 173 [1866], **4**, 622 [1868].

⁵⁾ C. Loewig und M. Scholz, Jahresber. Chem. **1860**, 397; Journ. prakt. Chem. [1] **79**, 441 [1860]; Répert. Chim. pure **2**, 332 [1860]; C. **1860**, 761.

⁶⁾ C. Reichel, Ber. Österr. Ges. Förder. chem. Ind. **1879**, 13; Polytechn. Notizblatt **35**, 151 [1879]; C. **1880**, 420.

Folgenden kurz als „Quecksilberverbindung“ bezeichnen. Wir verfolgten diesen Vorgang nunmehr quantitativ, indem wir bestimmten, wie sich beim Lösen des Reaktionsproduktes in verd. Alkohol, dessen Konzentration von 10 zu 10% variierte, das Verhältnis Natrium zu Quecksilber in der Lösung änderte.

1. Bestimmung der von Alkohol verschiedener Konzentration gelösten Na- bzw. Hg-Mengen.

Zu diesem Zwecke wurde eine größere Menge schwach angewärmtes, 0,8-proz. Natrium-amalgam⁷⁾ auf 24 mit Rückflußkühler versehene Rundkolben in Portionen zu etwa 100 g verteilt und gewogen. Nach dem Hinzufügen von je 150 ccm Schwefelkohlenstoff leiteten wir die Reaktion durch lebhaftes Schütteln ein und setzten dieses so lange fort, bis sich die Hauptmenge des Quecksilbers unter dem feinkörnigen Reaktionsprodukt angesammelt hatte, was nach etwa 25 Min. erreicht war. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wurde der letzte Rest durch Evakuieren entfernt. Wir vereinigten nun je 12 Kolben zu einer Versuchsreihe und versetzten den Kolbeninhalt auf je 100 g Amalgam mit 70 ccm Alkohol, von den in der folgenden Tafel angegebenen Konzentrationen. Nach längerem, kräftigen Schütteln blieben die Kolben etwa 1 Stde. zum Absitzen stehen. Um die in Lösung gegangene Natriummenge zu ermitteln, wurden nun den Kolben der ersten Serie je 50 ccm entnommen, durch Blauband-Filter gleicher Größe filtriert, die Lösung, ohne nachzuwaschen, mit Salpetersäure oxydiert und nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure das Natrium als Sulfat gewogen. Zur Bestimmung des Quecksilbers wurde die in der gleichen Weise abgemessene und filtrierte Lösung mit Salzsäure gefällt und der entstandene Niederschlag, der alles Quecksilber enthielt, nach Dennstedt über Platin verbrannt und das Quecksilber als Sulfid gewogen. Die in der folgenden Tafel enthaltenen Zahlen geben an, wieviel Natrium bzw. Quecksilber bei der jeweils gewählten Alkohol-Konzentration in der Lösung vorhanden war, bezogen auf eine Einwage von 100 g Amalgam.

Tafel 1.

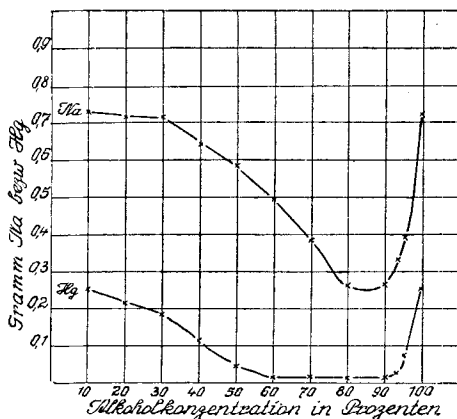
Menge Na bzw. Hg, enthalten in Alkohol verschiedener Konzentration.

Nr.	Alkohol-Konzentration	Na aus 100 g Amalgam	Hg aus 100 g Amalgam
1	10 %	0.7307	0.2511
2	20 %	0.7166	0.2140
3	30 %	0.7148	0.1853
4	40 %	0.6405	0.1160
5	50 %	0.5829	0.0457
6	60 %	0.4919	0.0150
7	70 %	0.3840	0.0151
8	80 %	0.2617	0.0150
9	90 %	0.2659	0.0144
10	93 %	0.3324	0.0287
11	95 %	0.3923	0.0741
12	99.9 %	0.7207	0.2540

⁷⁾ Bei natrium-reicheren Amalgamen verlief die Reaktion weniger gleichmäßig.

Aus den angeführten Werten, die in der Fig. 1 graphisch dargestellt sind, ist zu ersehen, daß sowohl von 10-proz. wie von 99.9-proz. Alkohol etwa 3-mal mehr Natrium als Quecksilber gelöst wird. Bei den dazwischen

Fig. 1.



liegenden Konzentrationen ändert sich dieses Verhältnis kontinuierlich, und von 80—90-proz. Alkohol wird etwa 17-mal mehr Natrium als Quecksilber gelöst. Für die folgenden Methylierungsversuche wählten wir daher 90-proz. Alkohol als Lösungsmittel.

2. Methylierung der in 90-proz. Alkohol löslichen Anteile des Reaktionsproduktes mit Methylchlorid.

Zur Darstellung einer größeren Menge des Reaktionsproduktes wurden fünf starkwandige, mit Rückflußkühler versehene Rundkolben von 1 l Inhalt mit je 1,5 kg 0.8-proz. Natrium-amalgam und 450 ccm Schwefelkohlenstoff beschickt. Nachdem die Reaktion, wie oben angegeben, eingeleitet und beendet war, wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der letzte Rest durch Evakuieren entfernt und endlich der nunmehr vollkommen trockne Inhalt aller fünf Kolben in kleinen Portionen unter fortwährendem Schütteln in 2.5 l 90-proz. Alkohol eingetragen, der sich in einem Scheidetrichter von 3 l Inhalt befand. Das sich ansammelnde Quecksilber wurde von Zeit zu Zeit abgelassen. Nach beendetem Eintragen und 1-stdg. Absitzen ließ sich die dunkelrote Lösung bequem abgießen und in einen 2-l-Kolben filtrieren, in den darauf aus einem Glocken-Gasometer 80 l Chlor-methyl eingeleitet wurden. Nach beendeter Hauptreaktion, die sich durch eine schwache Erwärmung bemerkbar machte, und anschließendem 12-stdg. Stehen wurde der Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, zur Entfernung des ausgefallenen Natriumchlorids heiß filtriert und das Filtrat auf etwa $\frac{1}{3}$ seines ursprünglichen Volumens abdestilliert. Das alkoholische Destillat roch stark nach Dimethylsulfid und war außerdem gelb gefärbt, durch mit-übergegangene Methylierungsprodukte, deren Gewinnung weiter unten beschrieben wird. Nach dem Einengen wurde nochmals von einer geringen Menge Natriumchlorid heiß abfiltriert und das Filtrat schnell abgekühlt.

wobei sich braune Krystallnadeln abschieden. Diese sammelten wir auf einem Filterröhrchen und verdrängten aus ihnen die Mutterlauge durch Äther, Ausbeute an Rohprodukt 11 g. Die Krystalle lösen sich sehr leicht in Chloroform, weniger gut in Benzol und wenigstens in der Kälte nur schwer in Methyl- bzw. Äthylalkohol, Äther und Eisessig. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz aus wenig heißem Benzol umkrystallisiert, wobei man die Abscheidung zweckmäßig durch Impfen einleitet, darauf 2-mal aus heißem Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle, weiter 1-mal aus wenig Chloroform und endlich noch 3-mal aus einem Gemisch gleicher Teile Methylalkohol und Chloroform mit Tierkohle. Durch Eindampfen der verschiedenen Mutterlauen lassen sich weitere Substanzmengen erhalten. Der so gereinigte und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknete Körper ist hellgelb gefärbt, schmilzt bei 100.9° und siedet, allerdings unter weitgehender Zersetzung, unter 0.1 mm Druck bei 210° . Die Krystalle gehören dem monoklinen System⁸⁾ an, und besitzen das spez. Gew. $d_4^{20} = 1.619$.

Die Analyse bereitete insofern einige Schwierigkeiten, als die Bestimmung des Schwefels nur durch Verbrennen der Substanz über einer längeren Schicht von aufgerolltem Platindraht im Dennstedt-Rohr gelang, dessen verjüngtes und rechtwinklig umgebogenes Ende in eine aufrecht stehende und mit Bromwasser gefüllte Absorptionsschlange tauchte⁹⁾. Da die Substanz durch den Luft-Sauerstoff Veränderungen erlitt, so mußte sie bis zur Analyse im Vakuum aufbewahrt werden.

1. 0.1672 g Subst.: 0.1611 g CO_2 , 0.0476 g H_2O . — 0.1309 g Subst.: 0.6689 g BaSO_4 .
 — 2. 0.1996 g Subst.: 0.1929 g CO_2 , 0.0565 g H_2O . — 0.1879 g Subst.: 0.9636 g BaSO_4 .
 $\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_4$. Ber. C 26.34, H 3.32, S 70.36. Gef. C 26.29, 26.36, H 3.19, 3.17, S 70.18, 70.43.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung; a) in Benzol:

Substanz	Benzol	Δ	Gef. Mol.-Gew.
I. 0.1540 g	16.56 g	0.253 ⁰	187.5
II. 0.2540 g	16.56 g	0.405 ⁰	193.2
III. 0.3151 g	16.56 g	0.481 ⁰	201.8

b) In Eisessig: 0.0804 g Subst. in 21.11 g Eisessig: $\Delta = 0.638^{\circ}$.

Ber. Mol.-Gew. 182. Gef. Mol.-Gew. 183.3.

Zur Bestimmung der Methylgruppen wurde der Körper mit ca. 2.5-proz. absolut-alkoholischer Natronlauge $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt und unter Verwendung von Phenol-phthalein als Indicator in der Kälte bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit n_{10} -HCl titriert.

0.1211 g Subst. verbrauchten 2.15 ccm 2.5-proz. NaOH (1 ccm = 0.024800 g NaOH).

Ber. für 2 CH_3 2.15 ccm.

Die Substanz enthält also zwei verseifbare Methylgruppen, und auf Grund ihrer analytischen Zusammensetzung und ihres Molekulargewichts wäre ihre Konstitution durch die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ auszudrücken, d. h. es wäre der Dimethylester der Dithion-dithiol-oxalsäure, die man vielleicht besser als Perthio-oxalsäure bezeichnet. Der genetische Zusammenhang dieser Verbindung mit der Oxalsäure läßt sich ebenso wie bei der schon bekannten Mono- und Dithio-oxalsäure durch Kochen mit konz. wäßrig-alkoholischem Alkali beweisen, wobei neben der Verseifung gleichzeitig ein Austausch des Schwefels gegen Sauerstoff stattfindet.

Zu diesem Zwecke wurde etwa 1 g Substanz mit 100 ccm einer Lösung von 15 g NaOH in 100 ccm 80-proz. Methylalkohol 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Hierbei

⁸⁾ H. Himmel, Ztschr. Krystallogr. Mineral. **65**, 496 [1927].

⁹⁾ vergl. H. Weidel und M. v. Schmidt, B. **10**, 1131 [1877].

bildet sich ein weißer Niederschlag von Natriumcarbonat und -oxalat. Zur Gewinnung des Oxalats wurde der Niederschlag abgesaugt und noch 4-mal nach dem Lösen in Wasser mit Alkohol umgefällt. Die Lösung des Oxalates in verd. Essigsäure ergab mit Calcium- und Bariumsulfaten die mikroskopisch charakteristischen Fällungen.

0.0664 g Sbst.: 0.0439 g CO₂. — 0.0343 g Sbst.: 0.0365 g Na₂SO₄.

Na₂C₂O₄. Ber. C 17.92, Na 34.33. Gef. C 18.03, Na 34.46.

0.1321 g Sbst. verbrauchten 19.58 ccm *n*/₁₀-KMnO₄, d. h. 99.31 % d. Th.

Vor einiger Zeit hat Sakurada¹⁰⁾ ein Verfahren zur Darstellung des Diäthylesters der Perthio-oxalsäure beschrieben durch Einwirkung von Chlorwasserstoff und Cyan auf eine ätherische Lösung von Äthylmercaptan und darauffolgendes Einleiten von Schwefelwasserstoff. Wir haben den Versuch nach der von Sakurada angegebenen Vorschrift mehrfach wiederholt und hierbei stets nur Diäthylsulfid erhalten können. Die Angaben Sakuradas erscheinen auch insofern wenig zuverlässig, als die von ihm beschriebene Verbindung allein durch eine Schwefel-Bestimmung charakterisiert wurde.

Aus dem Filtrat des eben beschriebenen Esters wurde nunmehr durch Abdestillieren auf dem Wasserbade der Alkohol völlig entfernt und der Rückstand darauf mehrmals mit Äther — im ganzen etwa 600 ccm — ausgekocht. Hierbei bleibt eine geringe Menge einer nicht näher untersuchten, braunen, in Wasser löslichen Substanz zurück, die zum Teil auch in den Äther übergeht und diesem durch 2-maliges Schütteln mit je 100 ccm Wasser entzogen werden kann. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers wird der dunkelbraune Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert. Dabei geht bei *p* = 21 mm bis 95° ein hellgelbes und darauf bei *p* = 10 mm bis 130° ein dunkelgelbes Öl über. Beide Körper sind durch weitere Fraktionierung bei *p* = 25 mm leicht rein zu erhalten. Beträchtliche Mengen dieser Substanzen befinden sich auch noch in dem bei der Darstellung des Perthio-oxalsäure-esters erhaltenen alkoholischen Destillat, aus dem sie sich leicht auf folgende Weise gewinnen lassen: Das Destillat wird mit der 1½-fachen Menge gesättigter Chlorcalcium-Lösung versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, wobei nur wenig Alkohol in den Äther übergeht, der diesem durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser wieder entzogen wird. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers wird der Rückstand, wie oben angegeben, im Vakuum fraktioniert destilliert. Gesamtausbeute an hellem Öl 18 g, an dunkelgelbem Öl 14 g. Die leichter flüchtige der beiden Substanzen ist in reinem Zustande schwach gelbgrün gefärbt und hat den Sdp.₇₆₀ 168°. Die schwerer flüchtige Verbindung besitzt intensiv gelbe Farbe, die noch in großer Verdünnung sichtbar bleibt, und siedet unter Atmosphären-Druck bei 224°.

Analyse der Substanz vom Sdp.₇₆₀ 168°: 0.1511 g Sbst.: 0.1637 g CO₂, 0.0657 g H₂O. — 0.1482 g Sbst.: 0.5643 g BaSO₄.

C₃H₆OS₂. Ber. C 29.46, H 4.95, S 52.49. Gef. C 29.55, H 4.87, S 52.30.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol:

Substanz	Benzol	Δ	Gef. Mol.-Gew.
I. 0.1586 g	15.56 g	0.423°	122.9
II. 0.2353 g	15.56 g	0.621°	124.2

C₃H₆OS₂. Ber. Mol.-Gew. 122.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Einschlußrohr entsteht Rhodanammonium, das mit Ferrisalzen leicht nachgewiesen werden kann. Auf Grund dieser Angaben ist die vorliegende Verbindung daher als Methyl-ester der Methyl-xanthogensäure zu bezeichnen.

¹⁰⁾ Y. Sakurada, Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto. Serie A. 10, 79—83 [1926]; C. 1927, I 1301.

Analyse der Substanz vom Sdp.₇₆₀ 224⁰: 1. 0.1999 g Sbst.: 0.1902 g CO₂, 0.0793 g H₂O. — 0.1918 g Sbst.: 0.9716 g BaSO₄. — 2. 0.1766 g Sbst.: 0.1676 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.1184 g Sbst.: 0.6024 g BaSO₄.

C₃H₆S₃. Ber. C 26.04, H 4.37, S 69.59. Gef. C 25.95, H 25.88, S 69.58, 69.88.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol:

Substanz	Benzol	Δ	Gef. Mol.-Gew.
I. 0.1562 g	21.27 g	0.266 ⁰	138.1
II. 0.4526 g	21.27 g	0.774 ⁰	137.5

C₃H₆S₃. Ber. Mol.-Gew. 138.

Mit Brom entsteht ein in allen Lösungsmitteln fast unlösliches Additionsprodukt. Zur Feststellung der Methylgruppen wurde der Körper mit 2.2-proz. absolut-alkoholischer Natronlauge verseift.

0.4936 g Sbst. verbrauchten 6.54 ccm 2.2-proz. NaOH (1 ccm = 0.022032 g NaOH).

Ber. für 1 CH₃ 6.50.

Die Substanz besitzt also nur eine durch Natronlauge verseifbare Methylgruppe und erweist sich nach diesen Angaben als der Dimethylester der Trithio-kohlensäure. Da der von uns gefundene Siedepunkt erheblich von dem in der Literatur angegebenen Sdp.₇₆₀ 218⁰ abweicht, so stellten wir den Ester synthetisch her aus Natrium-trithiocarbonat und Dimethylsulfat und erhielten dabei ebenfalls ein Produkt vom Sdp.₇₆₀ 224⁰.

In dem mehrfach erwähnten alkoholischen Destillat vom Perthio-oxal-säure-ester befinden sich ferner noch, am Geruch deutlich zu erkennen, größere Mengen Dimethylsulfid. Um dieses zu identifizieren, wurden in einem besonderen Versuch die ersten 200 ccm des Destillates für sich aufgefangen und aus ihnen durch fraktionierte Destillation ein Körper mit dem Sdp.₇₆₀ 38⁰ isoliert, dessen alkoholische Lösung mit einer ebenfalls alkoholischen Quecksilberchlorid-Lösung einen weißen Niederschlag ergab.

0.1812 g Sbst.: 0.2561 g CO₂, 0.1544 g H₂O.

C₂H₆S. Ber. C 38.64, H 9.74. Gef. C 38.55, H 9.54.

Auf Grund dieser Angaben ist die Substanz als Dimethylsulfid zu bezeichnen.

Nach dem Abdestillieren des Trithio-kohlensäure- und des Methyl-xanthogensäure-methylesters wird der Kolbenrückstand mehrmals mit Äther ausgekocht, bis die Lösung nur noch wenig gefärbt erscheint, und nach dem Verdampfen des Äthers der Rückstand bei p = 1 mm destilliert. Zunächst geht noch eine geringe Menge Trithio-kohlensäure-ester über, darauf folgen zwischen 140⁰ und 185⁰ zwei krystallisierende Substanzen, die sich auf folgende Weise trennen lassen: Nach beendeter Destillation werden die Krystalle geschmolzen, in ein Reagensglas übergefüllt und noch warm mit 3 ccm Äther versetzt. Nach dem Abkühlen und lebhaften Rühren mit einem Glasstabe tritt bald Krystallisation ein. Die gelbbraunen Krystalle werden abgesaugt und 1-mal mit wenig Äther gewaschen. Ausbeute an Rohprodukt 9 g. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man die Verbindung 1-mal aus heißem Methylalkohol und darauf noch 3-mal aus einem Gemisch gleicher Teile Chloroform und Methylalkohol um, jeweils unter Zusatz von Tierkohle. Die eingedampften Mutterlaugen ergeben weitere Substanzmengen. Der Körper ist nunmehr hellgelbbraun gefärbt und schmilzt bei 71.6⁰. Die Krystalle gehören dem monoklinen System¹¹⁾ an. Spez. Gew. d₄²⁰ = 1.658. Die Sub-

¹¹⁾ H. Himmel, Ztschr. Krystallogr. Mineral. **65**, 496 [1927].

stanz muß, wie die bei 100.9° schmelzende, vor der Analyse im Vakuum aufbewahrt werden, da sonst ebenfalls Veränderungen durch den Luft-Sauerstoff eintreten.

1. 0.1221 g Subst.: 0.1180 g CO₂, 0.0354 g H₂O. — 0.1054 g Subst.: 0.5394 g BaSO₄.
 — 2. 0.1585 g Subst.: 0.1531 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.1493 g Subst.: 0.7660 g BaSO₄.
 C₄H₆S₄. Ber. C 26.34, H 3.32, S 70.36. Gef. C 26.36, 26.35, H 3.24, 3.06, S 70.29, 70.47.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung; a) in Benzol:

Substanz	Benzol	Δ	Gef. Mol.-Gew.
I. 0.2802 g	18.93 g	0.405°	186.4
II. 0.4368 g	18.93 g	0.629°	187.2
III. 0.6020 g	18.93 g	0.855°	189.7

b) in Eisessig: 0.0695 g Subst. in 19.36 g Eisessig: Δ = 0.076°.

C₄H₆S₄. Ber. Mol.-Gew. 182. Gef. Mol.-Gew. 184.2.

Zur Bestimmung der Methylgruppen wurde die Substanz in der gleichen Weise, wie der bei 100.9° schmelzende Perthio-oxalsäure-ester mit 2.4-proz. absolut-alkoholischer Natronlauge verseift und mit Phenol-phthalein als Indicator in der Kälte bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit n_{10} -HCl titriert.

0.1148 g Subst. verbrauchten 2.09 ccm 2.4-proz. NaOH (1 ccm = 0.024096 g NaOH).
 Ber. für 2 CH₃ 2.09 ccm.

Wird die Verbindung mit einer Lösung von 15 g NaOH in 100 ccm 80-proz. Methylalkohol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, so findet neben der Verseifung ein Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff statt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der neben Natriumcarbonat auch Natriumoxalat enthält, das durch 4-maliges Umfällen der wäßrigen Lösung mit Alkohol gereinigt werden kann.

0.0912 g Subst.: 0.0603 g CO₂. — 0.0412 g Subst.: 0.0436 g Na₂SO₄.

Na₂C₂O₄. Ber. C 17.92, Na 34.33. Gef. C 18.03, Na 34.27.

0.0499 g Subst. verbrauchten 7.36 ccm n_{10} -KMnO₄, d. h. 98.82 % d. Th.

Nach diesen Angaben wäre daher auch dieser Körper als Dimethylester der Perthio-oxalsäure zu bezeichnen. Über die Ursache der Isomerie der beiden Ester, die aus den verschiedensten Lösungsmitteln unverändert krystallisieren, und die auch nach dem Destillieren im Hochvakuum keine Schmelzpunkts-Änderung zeigen, können wir noch nicht endgültig entscheiden, und wir versuchen gegenwärtig, durch Messung der Absorption im Ultraviolett, durch Bestimmung der Dipolmomente, sowie durch die Untersuchung der Struktur auf röntgenographischem Wege diese Frage zu klären. Unsere bisherigen Versuchs-Ergebnisse scheinen darauf hinzuweisen, daß es sich hier um einen Fall von Stereoisomerie handelt, der allerdings nach der klassischen Struktur-Theorie zunächst kaum erklärt werden könnte. Indessen scheinen sich nach einer kürzlich erschienenen Arbeit von Nekrassow¹²⁾ in gewissen Fällen auch bei Verbindungen mit einfach gebundenen Kohlenstoffatomen stereoisomere Formen ausbilden zu können.

Läßt man die ursprüngliche, äther-haltige Mutterlauge, die bei der Darstellung der Verbindung vom Schmp. 71.6° erhalten wurde, zusammen mit dem zum Waschen benutzten Äther bei Zimmer-Temperatur verdunsten, so erhält man, neben Krystallen der Verbindung vom Schmp. 71.6°, eine größere Menge schwach gelb gefärbter Nadeln, die sich durch Auslesen trennen lassen. Ausbeute an Rohprodukt 4 g. Nach mehrfach wiederholtem Umkrystallisieren

¹²⁾ B. Nekrassow, Ztschr. physikal. Chem. 128, 203 [1927].

aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man rein weiße Krystalle vom Schmp. 61.5°. Diese Verbindung besitzt die Eigenschaft, von Natronlauge nicht angegriffen zu werden. Ihre Reinigung läßt sich daher wesentlich vereinfachen, indem man die ausgelesenen Krystalle in Alkohol löst und durch tropfenweisen Zusatz von Natronlauge in der Hitze die Verunreinigungen verseift. Der beim Erkalten auskrystallisierende Körper wird noch 2-mal aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und schmilzt dann scharf bei 61.5°. Die Krystalle besitzen das spez. Gew. $d_4^{15} = 1.397$.

1. 0.2005 g Sbst.: 0.2486 g CO₂, 0.1050 g H₂O. — 0.1805 g Sbst.: 0.7930 g BaSO₄.
— 2. 0.1406 g Sbst.: 0.1752 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.0979 g Sbst.: 0.4288 g BaSO₄.
C₆H₁₂S₄. Ber. C 33.90, H 5.70, S 60.40. Gef. C 33.83, 33.99, H 5.85, 5.79, S 60.34, 60.16.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung; a) in Benzol:

Substanz	Benzol	Δ	Gef. Mol.-Gew.
I. 0.2032 g	15.69 g	0.310°	213.1
II. 0.3746 g	15.69 g	0.550°	221.5
III. 0.5188 g	15.69 g	0.718°	234.9

b) in Eisessig:

Substanz	Eisessig	Δ	Gef. Mol.-Gew.
I. 0.2340 g	21.10 g	0.198°	218.5
II. 0.4986 g	21.10 g	0.420°	219.5

C₆H₁₂S₄. Ber. Mol.-Gew. 212.

Die Verbindung wird auch von konz. Alkali nicht verseift, und aus einer heißen, 20-proz., alkoholischen Natriumhydroxyd-Lösung krystallisiert dieselbe beim Erkalten unverändert aus. Diese Eigenschaft läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Methylgruppen thioäther-artig gebunden sind. Der Substanz wäre dann die Formel (CH₃.S)₂C:C(S.CH₃)₂ zuzuschreiben, d. h. es würde sich um ein Tetramethyltetrahydro-äthylen handeln. Das homologe Äthylderivat ist von Claesson¹³⁾ beschrieben worden. Versetzt man die ätherische Lösung der Verbindung mit einer ebenfalls ätherischen Brom-Lösung, so entsteht ein brauner, äußerst zersetzlicher Niederschlag, der schnell abgesaugt und im Vakuum getrocknet wurde.

Zur Analyse wurde die Substanz in alkoholischem Natriumhydroxyd gelöst und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure Brom als AgBr gefällt.

0.1022 g Sbst.: 0.1420 g AgBr.

C₆H₁₂Br₄S₄. Ber. Br 60.08. Gef. Br 59.13.

Die Substanz addiert also nicht zwei, sondern 4 Atome Brom, vermutlich unter dem Einfluß der Nebervalenzen des Schwefels, der im vorliegenden Falle auch andere, zum Nachweis der Doppelbindung sonst anwendbare Reaktionen stört.

Nach dem Abdestillieren der beiden zuletzt beschriebenen Verbindungen mit den Schmp. 71.6° und 61.5° verbleibt im Kolben ein Rückstand, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol, Chloroform und Eisessig bei 100.9° schmilzt und sich auf Grund seiner Zusammensetzung, sowie seiner sonstigen Eigenschaften als identisch erweist mit der bei 100.9° schmelzenden Form des Perthio-oxalsäure-esters.

¹³⁾ P. Claesson, Journ. prakt. Chem. [2] 15, 213 [1877].

3. Über den Mechanismus der Einwirkung von Natrium-amalgam auf Schwefelkohlenstoff.

Die von uns gefundenen Tatsachen lassen darauf schließen, daß das Natrium des Amalgams mit dem Schwefelkohlenstoff gleichzeitig nach verschiedenen Richtungen reagiert, unter Bildung von Natriumverbindungen, deren Methyl-derivate oben beschrieben wurden. Unter diesen verdankt nun der Methyl-xanthogensäure-ester, wie sich schon aus seinem Sauerstoff-Gehalt ergibt, seine Entstehung sicher einer Nebenreaktion. Er bildet sich auch in der Tat nicht, wenn das bei der Einwirkung von Natrium-amalgam auf Schwefelkohlenstoff entstehende Produkt direkt, ohne den Schwefelkohlenstoff abzudestillieren, mit Dimethylsulfat methyliert wird, während alle übrigen Methyl-derivate auch nach diesem Verfahren erhalten werden.

Was die Entstehung der zugehörigen Natriumsalze betrifft, so können wir die Bildung des Natriumsulfids bisher nicht formulieren. Sicher verläuft die Reaktion nicht analog der Einwirkung von Natrium-amalgam auf Tetrachlorkohlenstoff, die der eine von uns vor längerer Zeit beschrieben hat¹⁴⁾, wobei Natriumchlorid und elementarer Kohlenstoff entstehen. Im vorliegenden Falle bildet sich aber kein Kohlenstoff, da das Reaktionsprodukt sich ohne Rückstand klar in Wasser und absol. Alkohol auflöst. Vielleicht gelingt es, nach Untersuchung der „Quecksilberverbindung“ bestimmtere Aussagen über den Verbleib des Kohlenstoffs zu machen. Natrium-trithiocarbonat würde dann aus dem primär gebildeten Natriumsulfid und Schwefelkohlenstoff entstehen. Außerdem vermag anscheinend der Schwefelkohlenstoff, auch ein Natriumatom zu addieren, zu $-C(:S).S.Na$, und die dabei am Kohlenstoff frei werdende Valenz führt zur Bildung der Verbindung $Na.S.C(:S).C(:S).S.Na$. Endlich können von einem CS_2 -Molekül auch 2 Na-Atome gebunden werden zu $>C(S.Na)_2$, wodurch die Verbindung $(Na.S)_2C:C(S.Na)_2$ entsteht.

Es lag nun nahe, die durch die Bildung der „Quecksilberverbindung“ hervorgerufene Komplikation zu vermeiden und eine Reaktion zu suchen, an der nur Natrium und Schwefelkohlenstoff beteiligt waren. Nun gibt Raab¹⁵⁾ an, daß Natrium an sich schon mit Schwefelkohlenstoff reagiert, doch konnten wir dies nicht bestätigen. Erwärmt man nämlich Natriumdrähte mit Schwefelkohlenstoff im Einschlußrohr 2 Stdn. auf 150° , so finden sich nach dem Versuch in der Bombe eine Anzahl dunkelbrauner, sehr dünnwandiger Röhren vor, aus denen das Natrium herausgeflossen war, das sich in Form glänzender Reguli am Boden des Einschlußrohres gesammelt hatte. Nach nochmaligem 3-stdg. Erhitzen veränderte sich die glänzende Natrium-Oberfläche nicht mehr. Natriummetall reagiert also nicht mit Schwefelkohlenstoff, und die anfangs entstehenden braunen Schichten sind vermutlich auf die Bildung von Oxyd bzw. Hydroxyd an der Natrium-Oberfläche zurückzuführen, die sich selbst bei sorgfältigem Arbeiten kaum jemals vermeiden lassen, und die dann ihrerseits wieder mit dem Schwefelkohlenstoff reagieren.

Ferner fand Thorpe¹⁶⁾, daß flüssige Kalium-Natrium-Legierung sich unter Schwefelkohlenstoff mit gelbbraunen Krusten überzieht. Aber auch

¹⁴⁾ B. Fetkenheuer, Ztschr. anorgan. Chem. **117**, 281 [1921].

¹⁵⁾ L. Raab, Ztschr. Chem. [2] **6**, 666 [1870].

¹⁶⁾ T. E. Thorpe, C. **1889**, I 502; Chem. News **59**, 140 [1889].

diese Angaben ließen sich für den vorliegenden Zweck nicht verwenden, da die entstehenden Produkte äußerst explosiv und daher kaum zu handhaben sind.

Dagegen hatte ein anderer Versuch Erfolg, bei dem wir Schwefelkohlenstoff in eine Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak eintropfen ließen. Es bildete sich unter lebhafter Wärme-Entwicklung eine braune Substanz, die nach dem Methylieren mit Dimethylsulfat die beiden Formen des Perthio-oxalsäure-dimethylesters, Trithio-kohlensäure-dimethylester, Tetramethyltetrathio-äthylen und Dimethylsulfid lieferte. Über diese Versuche soll später berichtet werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1919 im Laboratorium der Claus-thaler Bergakademie begonnen und im Forschungs-Laboratorium der Siemens-Werke beendet.

Berlin-Siemensstadt, den 26. September 1927.

445. K. Hoesch: *Schlußwort an J. Houben.*

(Eingegangen am 26. Juli 1927.)

Auf Houbens „Antwort“¹⁾ hätte ich gerne geschwiegen, da sie wohl bei keinem objektiven Leser die gewollte Meinung wachrufen wird, daß ich mich zu Unrecht als Entdecker einer Synthese aromatischer Ketone ausbebe. Ich darf daher auch ein erneutes Eingehen auf den persönlichen Streitfall unterlassen und die Angelegenheit für mich als abgeschlossen betrachten.

Dagegen möchte ich im Interesse der Allgemeinheit noch einmal auf die Konsequenzen des Verfahrens hinweisen, durch welches ein namhafter Fachgenosse hier einen Streitfall geschaffen hat. Wenn es in der wissenschaftlichen Literatur weiterhin angehen sollte, daß man einem Autor 12 Jahre nach Veröffentlichung einer Entdeckung das Eigentumsrecht an dieser Entdeckung streitig macht, und zwar nicht etwa durch Beibringung veröffentlichter Beweisstücke, sondern lediglich unter Hinweis auf private Laboratoriums-Gespräche, so ist die Rechtssicherheit im Gebiete des geistigen Eigentums erschüttert und jeder Forscher Zeit seines Lebens Peinlichkeiten ausgesetzt, wie ich sie nun von seiten eines mir früher gutgesinnten Fachgenossen erfahren mußte.

446. A. Hantzsch: *Über die Oxy-thiazole oder Thiazolone.*

(Eingegangen am 9. November 1927.)

Wie vielleicht kaum mehr allgemein bekannt ist, habe ich vor 40 Jahren nach meiner Synthese von Pyridin-Derivaten als Nachfolger Viktor Meyers, veranlaßt durch dessen kurz vorher erfolgte Entdeckung des Thiophens, das damals reizvolle Problem der Synthese derjenigen Schwefelverbindung in

¹⁾ B. 60, 1554 [1927].