

## 1. Mit Chinhydron-Elektrode.

	C	c	t	PH	PHA	$K_1$
Iso-camphoronsäure . . . . .	0.0724	0.003319	22 <sup>0</sup>	3.299	4.119	$7.6 \times 10^{-5}$
Methyl-isocamphoronsäure . . .	0.0856	0.003688	22 <sup>0</sup>	2.941	3.449	$3.56 \times 10^{-4}$
Phenyl-isocamphoronsäure . . .	0.1016	0.003454	14.5 <sup>0</sup>	3.133	3.804	$1.57 \times 10^{-4}$

## 2. Mit Wasserstoff-Elektrode.

	C	c	t	PH	PHA	$K_1$
Iso-camphoronsäure . . . . .	0.0724	0.003319	20 <sup>0</sup>	3.303	4.127	$7.46 \times 10^{-5}$
Methyl-isocamphoronsäure . . .	0.0856	0.003688	20 <sup>0</sup>	2.944	3.455	$3.51 \times 10^{-4}$
Phenyl-isocamphoronsäure . . .	0.1016	0.003454	14 <sup>0</sup>	3.160	3.858	$1.39 \times 10^{-4}$

Es bedeuten C die in 100 ccm Lösungsmittel gelöste Substanz in g, c die Konzentration, molar ausgedrückt, t die Temperatur, bei der die Messung ausgeführt worden ist.

### 386. A. Schönberg, E. Rupp und W. Gumlich: Über „freie“ Radikale mit einwertigem Schwefel<sup>1)</sup>.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin (Abteil. Franklin-Straße) u. d. Forschungs-Institut d. A. E.-G.<sup>1)</sup>]

(Eingegangen am 30. Juni 1933; vorgetragen in der Sitzung am 10. Juli 1933 von Hrn. A. Schönberg.)

I. Die Frage, ob Disulfide fähig sind, in „freie“ Radikale mit einwertigem Schwefel zu zerfallen, ist zuerst von H. Lecher<sup>2)</sup> aufgeworfen worden. Die von ihm zur Beantwortung angestellten experimentellen Untersuchungen beschränkten sich auf das Gebiet der Diaryldisulfide mit dem Ergebnis, daß diese Disulfide zur Radikal-Dissoziation nicht fähig sind. H. Lecher begründet diese Ansicht u. a. durch den Hinweis, daß Dissoziations-Erscheinungen bei Diaryldisulfiden durch Mol.-Gew.-Bestimmungen nicht erweislich waren, und daß weiterhin die Lösungen der von ihm untersuchten Diaryldisulfide dem Gesetz von Beer folgen. Diese Tatsache allein würde genügen, das Vorliegen einer Radikal-Dissoziation auszuschließen, jedoch war die damalige Methode, nach der Lecher arbeitete, zu wenig verfeinert<sup>3)</sup>, als daß die Resultate heute als beweiskräftig angesehen werden könnten.

<sup>1)</sup> 24. Mittel. über organische Schwefelverbindungen; 23. Mittel. vergl. B. **66**, 567 [1933].

<sup>2)</sup> H. Lecher, B. **48**, 524, 1425 [1915], **58**, 417 [1925].

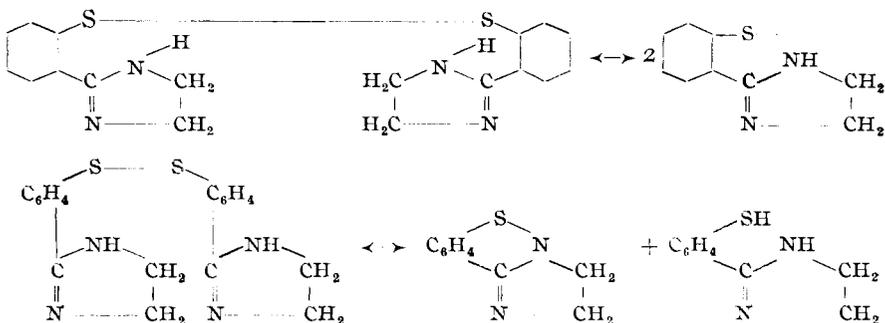
<sup>3)</sup> Um ein Bild von der von Lecher verwendeten Methodik zu geben, zitieren wir folgende Ausführungen\*): „Versuche über die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes beim Siedepunkt des Xylols“: „Zwei gleiche, kalibrische Reagens-Gläser mit flachem Boden (26 cm lang, 2.2 cm breit) werden mit gleichen Mengen derselben Lösung gefüllt. Die Lösung des einen Rohres wird verdünnt. Nun erhitzt man beide Gläser über freier Flamme, bis die Lösungen sieden, also die gleiche Temperatur haben, entfernt sie dann von der Flamme und vergleicht die Farbe in der axialen Durchsicht gegen ein Blatt weißes Papier.“

Auf diese Weise wurde eine 2-proz. mit einer 0.4-proz. und eine 10-proz. mit einer 2-proz. Lösung von Phenyl-disulfid in Xylol verglichen, ohne daß ein Unterschied in der Farbe beobachtet wurde.“

Wie man sieht, hat Lecher relativ konzentrierte Lösungen untersucht, also unter Versuchs-Bedingungen gearbeitet, die für das Vorliegen starker Konzentrationen an Radikalform ungünstig sind. Es wurde nicht photometriert, sondern Lecher verließ sich auf die Empfindlichkeit der Augen.

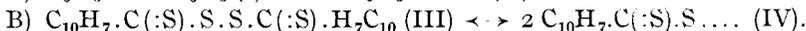
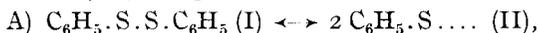
\*) B. **48**, 530 [1915].

Die Frage, ob Disulfide zur Radikal-Dissoziation fähig sind, ist weiterhin von F. von Konek<sup>4)</sup> im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über Verbindungen der Antipyrildisulfid-Reihe aufgeworfen und ausdrücklich verneint worden. McClelland und Warren<sup>5)</sup> haben jüngst gefunden, daß die Lösungen des untenstehenden Dihydro-glyoxalin-disulfids dem Beerschen Gesetz bei Raum-Temperatur nicht gehorchen. Zur Deutung dieses Phänomens nehmen sie jedoch nicht die Bildung des ersten, sondern diejenige des zweiten der folgenden Gleichgewichte an:



Zusammenfassend läßt sich sagen, daß nach bisheriger allgemeiner Anschauung Radikal-Dissoziationen bei Disulfiden (unter Bildung eines Gleichgewichtes zwischen Radikalen und Disulfiden) nicht auftreten, während analoge Erscheinungen bei Peroxyden, welche hier zur Bildung von Radikalen mit einwertigem Sauerstoff führen, dank den umfassenden Arbeiten von R. Pummerer und St. Goldschmidt, als nachgewiesen anzusehen sind.

Kürzlich hat der eine von uns (Schönberg) die Frage nach der Dissoziations-Fähigkeit von Diaryldisulfiden und Thioacyldisulfiden der aromatischen Reihe,  $\text{Ar.C}(:\text{S}).\text{S.S.C}(:\text{S}).\text{Ar}$ , erneut aufgeworfen und unter Vorbehalt bejaht<sup>6)</sup>. Diese Untersuchungen sind jetzt abgeschlossen mit dem Resultat, daß eine Radikal-Dissoziation des gelösten Diphenyldisulfids (I) und des gelösten Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfids (III) als gesichert anzusehen ist.



Für die „freien“ Radikale mit einwertigem Schwefel wird der Name „Thiyle“ vorgeschlagen, wir bezeichnen II und IV als freies Phenylthiyl resp. Thio- $\alpha$ -naphthoyl-thiyl.

Das in den folgenden Zeilen mitgeteilte experimentelle Material rührt — soweit es sich um optische Untersuchungen handelt — von E. Rupp her, die chemischen Versuche wurden von A. Schönberg und Mitarbeitern ausgeführt.

<sup>4)</sup> F. v. Konek, B. **53**, 1666 [1920].

<sup>5)</sup> McClelland u. Warren, Journ. chem. Soc. London **1930**, 1096, „Since solutions of the dihydro-glyoxaline-disulfide do not react with oxygen, and no evidence of the abnormal reactivity could be obtained, the production of the free radicals with anything more than a transitory existence appears to be excluded...“.

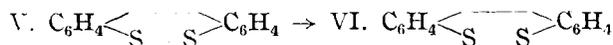
<sup>6)</sup> A. Schönberg, B. **65**, 1864 [1932], sowie A. Schönberg u. Mitarbeiter, B. **66**, 238 [1933]. Vergl. auch, Naturwiss. **21**, 561 [1933].

II. Die optischen Untersuchungen beschränkten sich vorläufig auf Diphenyldisulfid, Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfid (III) und Diphenyldisulfid (V).

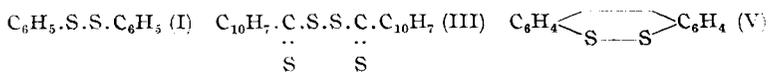
Verdünnte Lösungen von Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfid (III) gehorchen nicht dem Beerschen Gesetz. Untersucht wurden Lösungen von III in Äthylenbromid (bei 97°), in Anisol (bei 100°), in Naphthalin (bei 100°) und Phenanthren (bei 110°). Bei der Auswahl der Lösungsmittel machten wir uns die Erfahrungen der Triarylmethyl-Chemie zunutze: hier hat es sich gezeigt, daß Äthylenbromid und Naphthalin besonders dissoziations-begünstigend wirken<sup>7)</sup>. Die Abweichungen vom Beerschen Gesetz sind bei den oben angegebenen Lösungen außerordentlich groß; die Resultate dieser Untersuchungen sind eingehend im Versuchs-Teil beschrieben; nicht beschrieben sind dort (aus Platzmangel) die Resultate der Untersuchungen an diphenylätherischen, sowie an Xylol-Lösungen, nur hier sei darauf hingewiesen, daß auch bei diesen das Beersche Gesetz nicht gilt. Bei der Mannigfaltigkeit der Lösungsmittel (aliphatische Halogenverbindung, aromatische Kohlenwasserstoffe und aromatische Äther!) ist es ausgeschlossen, daß die Abweichungen vom Gesetz von Beer durch einen unkontrollierbaren Einfluß des Lösungsmittels bewirkt werden.

Die Lösungen von Diphenyldisulfid in Naphthalin, Anisol und Äthylenbromid bei 100° gehorchen ebenfalls nicht dem Beerschen Gesetz. Dies ist jedoch der Fall bei den Lösungen des Diphenyldisulfids (V) z. B. in Phenanthren von 110°.

Die Nicht-gültigkeit des Beerschen Gesetzes für die Lösungen von Diphenyldisulfid und Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfid (III) läßt sich zwanglos nur durch die Annahme einer Radikal-Dissoziation (vergl. A resp. B) erklären. Auf Grund dieser Theorie ist es auch leicht ersichtlich, daß die Lösungen des Diphenyldisulfids (V) trotz etwaiger Radikal-Dissoziation:



dem Beerschen Gesetz gehorchen müssen, da hier durch Radikal-Zerfall eine Vergrößerung der Molekülzahl der gelösten Phase nicht eintritt.



Lösungen gehorchen nicht dem  
Beerschen Gesetz

Lösungen gehorchen dem  
Beerschen Gesetz

Im Lichte der Theorie der Radikal-Dissoziation lassen sich auch folgende Beobachtungen leicht deuten: Es hat sich gezeigt, daß die Lösungen von I und III stark thermochrom sind, Analoges ist aus der Chemie der Radikale mit

<sup>7)</sup> vergl. W. Hückel, „Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie“ (Leipzig 1931), 1. Bd., S. 124.

3-wertigem C resp. 2-wertigem N bekannt. Die Ursachen sind hier wie dort dieselben: relative Zunahme der Radikalform bei ansteigender Temperatur<sup>7a)</sup>.

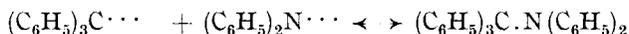
Macht man die nicht ganz unwahrscheinliche Annahme, daß stark thermochrome Diaryldisulfide relativ stark dissoziieren (und umgekehrt), so muß man folgern, daß das *o*-Nitro-diphenyldisulfid, welches nach Lecher<sup>8)</sup> nur äußerst schwach thermochrom ist, eine geringe oder überhaupt keine Tendenz zur Radikal-Dissoziation haben wird. Dann ließe sich leicht erklären, daß — nach Angaben von Lecher<sup>8)</sup> — in den Lösungen des *o*-Nitro-diphenyldisulfids nicht die Verbindungen  $(C_6H_5 \cdot S-)_2$  und  $(o-NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S-)_2$  gebildet werden.

### III. Chemisches Verhalten des Diphenyldisulfids (I) und des Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfids (III) im Lichte der Theorie der Radikal-Dissoziation.

Die optischen Untersuchungen an Lösungen des Diphenyldisulfids und des Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfids sind am besten mit der Annahme einer Radikal-Dissoziation (vergl. A) resp. B)) zu erklären. Es fragt sich, ob das chemische Verhalten dieser Verbindungen obige Theorie zu stützen vermag. Ehe wir diese Frage beantworten, soll das experimentelle Material mitgeteilt werden unter Hinweis auf Analogien aus der Chemie der Radikale mit 3-wertigem C, 2-wertigem N und 1-wertigem O.

Es handelt sich um das Verhalten von Diphenyldisulfid resp. Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfid: a) gegen „freie“ Radikale mit 3-wertigem Kohlenstoff, b) gegen aliphatische Diazoverbindungen, c) gegen Schwermetalle, d) gegen Sauerstoff.

Zu a): Bekannt ist die Einwirkung von Triphenyl-methyl auf Diphenylhydrazyll<sup>9)</sup>:



Analog verläuft die Einwirkung von Triphenyl-methyl auf Diphenyldisulfid<sup>10)</sup>:



Als Analoga des Triphenyl-methyls sind die Schlenkschen Ketylen anzusehen. Wir haben Diphenyldisulfid resp. Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfid mit

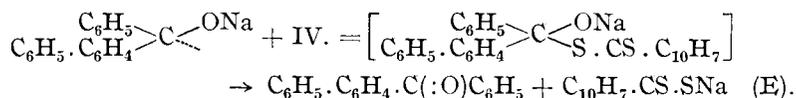
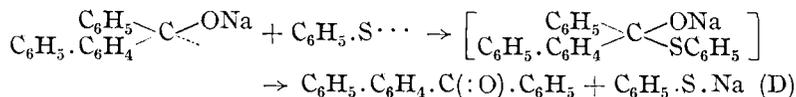
<sup>7a)</sup> Thermochromie-Erscheinungen treten auch bei Lösungen auf, welche keine dissoziierende Verbindung enthalten (B. 66, 247 [1933]), so daß solche Erscheinungen bei Lösungen keineswegs als Beweis dafür gelten können, daß sie eine dissoziierende Verbindung enthalten. Andererseits müssen Thermochromie-Erscheinungen bei Lösungen auftreten, wenn sie eine dissoziierende Verbindung enthalten. Aus diesem Grunde wird das thermochrome Verhalten warmer Lösungen von I und III ausführlich besprochen.

<sup>8)</sup> Lecher, B. 53, 577 [1920]. — Lecher (l. c., S. 582) verknüpft die sehr schwache Thermochemie des *o*-NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·S·S·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ursächlich nicht mit der S·S-Brücke, sondern mit der NO<sub>2</sub>-Gruppe, da *o*-NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·S·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und Nitro-benzol auch schwach thermochrom sind.

<sup>9)</sup> Wieland u. Lecher, A. 381, 214 [1911].

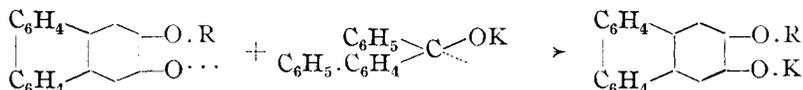
<sup>10)</sup> A. Schönberg, Stephenson, Kaltshmitt, Petersen u. Schulzen, B. 66, 242 [1933]; Lecher, B. 48, 528 [1915]; Schönberg u. Mitarbeiter, B. 62, 2552 [1929].

Phenyl-biphenyl-yl-ke-ton-natrium umgesetzt und formulieren diese Reaktionen in Analogie mit C) wie folgt:



Bemerkenswert ist die Schnelligkeit des Umsatzes: Gibt man einige Tropfen der intensiv grünen Ketyl-Lösung zu einer Lösung von Diphenyldisulfid in Äther, so verschwindet die grüne Farbe, welche an den Berührungstellen der beiden Lösungen auftritt, fast momentan; Analoges gilt für den Umsatz (E)<sup>11)</sup>.

Die Ähnlichkeit zwischen (D) resp. (E) und der folgenden Reaktion<sup>12)</sup> sei hervorgehoben:

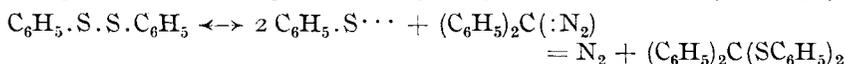


Zu b): Triphenyl-methyl reagiert mit Diazo-methan nach den Untersuchungen von Schlenk und Bonhardt<sup>13)</sup> wie folgt:

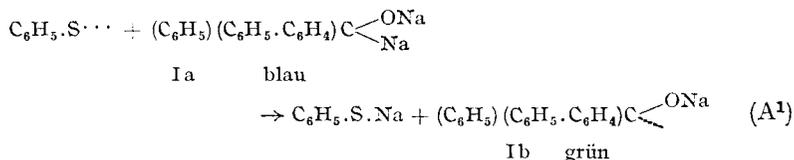


Diazo-methan reagiert bei Raum-Temperatur momentan<sup>14)</sup> mit der Verbindung III, doch konnte die Natur des (amorphen) Reaktionsproduktes bisher nicht aufgeklärt werden.

Diphenyldisulfid reagiert mit Diphenyl-diazomethan<sup>15)</sup> analog (F):



<sup>11)</sup> In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß auch, wie wir fanden, sich die Dinatrium-Verbindung aus *p*-Phenyl-benzophenon (Ia) mit Diphenyldisulfid und Bis-[thio-naphthoyl]-disulfid (III) umsetzt unter Bildung von Na-Salzen des Thio-phenols resp. der Dithio-naphthoesäure und von Phenyl-biphenyl-yl-ke-ton. Diese Reaktionen von Ia verlaufen wohl über das Ketyl (Ib), worauf der bei den Reaktionen auftretende Farbwechsel blau  $\rightarrow$  grün  $\rightarrow$  farblos hindeutet:



Verbindung Ib reagiert dann weiter gemäß Schema D. Analog A<sup>1</sup> dürfte sich wohl der Umsatz zwischen Ia und Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfid vollziehen.

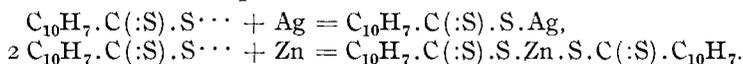
<sup>12)</sup> St. Goldschmidt u. W. Schmidt, B. 55, 3203 [1922].

<sup>13)</sup> Schlenk, A. 394, 183 [1912].

<sup>14)</sup> Nach Versuchen von H. Schulten.

<sup>15)</sup> A. Schönberg, B. 62, 440 [1929]. — Weitere Beispiele für den Umsatz von aliphatischen Diazoverbindungen und aromatischen Disulfiden finden sich bei A. Schönberg u. Stolpp, B. 63, 3102 [1930].

Zu c): Es ergab sich, daß schon bei milden Temperatur-Bedingungen die Lösungen des Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfids (III) feste Schwermetalle, wie Zink und Silber, aufzulösen imstande sind. Es ist dies eine Reaktion, welche in der Schwefel-Chemie analogielos ist und wohl mit dem 1-wertigen Schwefel ursächlich verknüpft werden muß.



Man erhält das Zn- resp. Ag-Salz der Dithio- $\alpha$ -naphthoesäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{C}(:\text{S}).\text{SH}$ , von denen das Zn-Salz auf ganz anderem Wege<sup>16)</sup>, nämlich durch Umsatz dieser Säure mit Zn-Salzen, schon früher erhalten worden ist.

Zu d): Diphenyldisulfid und Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfid sind im festen und gelösten Zustande beständig gegen den Luft-Sauerstoff, was nicht gegen die Theorie der Radikal-Dissoziation spricht. Zum Vergleich sei auf die relativ große Beständigkeit der Diarylstickstoff-Radikale und der Phenanthroxyle gegen den Luft-Sauerstoff verwiesen<sup>17)</sup>.

Wir sind geneigt, die oben aufgeworfene Frage, ob das chemische Verhalten des Diphenyldisulfids und des Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfids (III) die Theorie der Radikal-Dissoziation dieser Verbindungen stützen kann, unbedingt zu bejahen. Nur so ist es möglich, das gesamte physikalische und chemische Verhalten dieser Körper im Lichte einer Theorie zu deuten.

IV. Bei der Beschäftigung mit den „Thiylen“ sind wir auf einige Probleme gestoßen, auf welche kurz eingegangen werden soll: es handelt sich um die Nachweisbarkeit der Radikal-Dissoziation von Disulfiden mit Hilfe von Mol.-Gew.-Bestimmungen, weiterhin um das Phänomen der Disproportionierung bei den „freien“ Radikalen mit 1-wertigem Schwefel. Es folgen einige Bemerkungen über die Auswertung der Resultate der optischen Untersuchungen. Endlich wird über Leitfähigkeits-Messungen berichtet und die Frage diskutiert, bei welchen Disulfid-Typen Radikal-Dissoziation zu erwarten ist.

a) Es ist bisher in keinem Falle gelungen, die Radikal-Dissoziation der Disulfide durch Mol.-Gew.-Bestimmungen zu erhärten. Da die Fehlergrenze hierbei etwa 5 % beträgt, so bedeutet dies, daß unter den bisher zu Mol.-Gew.-Bestimmungen herangezogenen Systemen die Dissoziation zu gering war, um Depressionen hervorzurufen, welche größer sind als die Fehlergrenze. Solches ist z. B. der Fall bei Lösungen von Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfid (III) in schmelzendem Naphthalin bei Konzentrationen, die für Mol.-Gew.-Bestimmungen geeignet sind. Man muß berücksichtigen, daß man zwar optische Untersuchungen an sehr verdünnten Lösungen (welche relativ reich an der Radikalform sind) vornehmen kann, daß aber solche Lösungen zu Mol.-Gew.-Bestimmungen ungeeignet sind ( $\Delta$  wird hier zu klein, geringe Ablesungs- und sonstige Fehler üben eine ausschlaggebende Rolle aus; Fehlergrenzen daher sehr groß).

Mol.-Gew.-Bestimmungen in hochsiedenden Lösungsmitteln, z. B. in Nitro-benzol, haben wir nicht ausgeführt; es besteht bei diesen Bestim-

<sup>16)</sup> Houben, B. **39**, 3230 [1906].

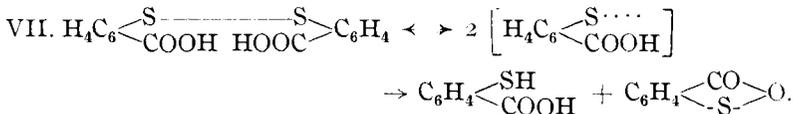
<sup>17)</sup> vergl. Walden, Chemie der freien Radikale, Leipzig 1924, S. 217, 241, sowie St. Goldschmidt, B. **55**, 3195 [1922].

mungen die Gefahr, daß eine, wenn auch geringe, thermische Zersetzung der gelösten Substanz eintritt, und daß die Produkte der Zersetzung durch ihr kleines Mol.-Gew. Depressionen hervorrufen, welche fälschlich auf eine Radikal-Dissoziation hinweisen. Überhaupt sind wir der Ansicht, daß man bei Auswertung von Mol.-Gew.-Bestimmungen in der Radikal-Chemie nicht vorsichtig genug sein kann.

b) In eine Diskussion der Frage, ob es möglich ist, die Resultate der optischen Untersuchung zu einer Bestimmung der Dissoziationskonstanten heranzuziehen, möchten wir an dieser Stelle nicht eintreten<sup>18)</sup>. Eine solche Bestimmung ist sicherlich schwierig, weil die Absorptionsbanden der dimeren Form und der Radikale sich in unübersichtlicher Weise überlagern können. Auch zeigen einige Banden mit steigender Konzentration (und ebenso bei steigender Temperatur!) eine Verbreiterung und Verschiebung nach langen Wellen.

In diesem Zusammenhange soll nur noch auf Folgendes hingewiesen werden: Es ist durchaus nicht sicher, daß die Verhältnisse in Radikal-Lösungen allein durch das Schema:  $2 \text{ Radikale} \leftrightarrow 1 \text{ Dimeres}$  — oder abgekürzt:  $2 \text{ Ra} \leftrightarrow 1 \text{ Di}$  — ausdrückbar sind. Es wäre denkbar, daß Radikale und dimere Form auch noch zu Molekülverbindungen zusammentreten können und neben obigem auch noch das Schema:  $n \text{ Ra} + m \text{ Di} \leftrightarrow (n \text{ Ra} + m \text{ Di})$  eine Rolle spielt. Durch eine solche Komplikation wäre natürlich die Auswertbarkeit optischer Daten für die Bestimmung der Dissoziationskonstanten sehr erschwert.

c) In der Chemie der „freien“ Radikale spielt die Disproportionierung eine große Rolle, es fragt sich, wie sich in dieser Hinsicht die „Thiyle“ verhalten. Aromatische Disulfide zerfallen in der Wärme glatt in Mono- und Trisulfide<sup>19)</sup>, was als Disproportionierung gedeutet werden kann. In einigen Fällen scheint die Disproportionierung bei relativ tiefen Temperaturen stattzufinden. Nach J. L. D'Silva und Mc Clelland<sup>20)</sup> zerfällt das Disulfid VII bei 125° unter Bildung der untenstehenden Verbindungen; wir vermuten, daß ein Radikal als Zwischenprodukt auftritt und deuten die Reaktion als Radikal-Disproportionierung:



d) Die gelben Lösungen des Triphenyl-methyls in Benzol, Acetylen-tetrachlorid und Nitro-benzol leiten nicht den elektrischen Strom<sup>21)</sup>. Analoges gilt (nach Versuchen von E. Rupp) auch u. a. von den Lösungen der Verbindung III in Naphthalin bei 100°. In den untersuchten Systemen liegen daher keine meßbaren Ionen-Mengen vor.

e) Bei rein aliphatischen Disulfiden R.S.S.R gibt es bisher keine Beobachtungen, welche die Annahme einer Radikal-Dissoziation verlangen.

<sup>18)</sup> vergl. St. Goldschmidt u. Graef, B. **61**, 1858 [1928], sowie Ziegler u. Ewald, A. **473**, 163 [1929]. <sup>19)</sup> vergl. Hinsberg, B. **43**, 1874 [1910].

<sup>20)</sup> D'Silva u. Mc Clelland, Journ. chem. Soc. London **1932**, 2883.

<sup>21)</sup> Kurt H. Meyer, H. Wieland u. H. Lecher, B. **44**, 2558 [1911].

Möglich ist es natürlich, daß auch hier, wenigstens bei höheren Temperaturen, eine solche stattfindet. Daß bei aliphatischen Disulfiden die Tendenz zur Radikal-Bildung geringer ist, als bei aromatischen, ist nicht erstaunlich, denn Analoges ist aus der Chemie der Äthane und Hydrazine bekannt.

Zur Zeit wird auch untersucht, ob Diselenide fähig sind, in „freie“ Radikale mit 1-wertigem Selen zu zerfallen, worauf gewisse Beobachtungen hinzuweisen scheinen. Der eine von uns hat seinerzeit schon berichtet<sup>22)</sup>, daß die Lösungen des Diphenyldiselenids stark thermochrom sind. Wir haben jetzt auch festgestellt, daß sich diese Verbindung mit Phenyl-biphenylyl-ke-ton-Natrium analog (D) umsetzt, also unter Bildung von Phenyl-biphenylyl-ke-ton und Seleno-phenol-Natrium<sup>23)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

Einwirkung des Na-Ketyls aus *p*-Phenyl-benzophenon auf Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfid (III)<sup>24)</sup>.

Die tiefgrüne ätherische Lösung des Na-Ketyls<sup>25)</sup> wurde portionsweise zu einer ätherischen Lösung resp. Suspension des Disulfids gegeben (Schlenk-Apparatur, N<sub>2</sub>-Strom!). An der Berührungsstelle der beiden Lösungen trat grüne Farbe auf, welche jedoch beim Umschütteln sofort verschwand — ein Zeichen, daß die Reaktion sehr schnell ablief. Man gab solange Ketyl-Lösung hinzu, bis die grüne Farbe langsam verschwand, resp. bestehen blieb, dann war der Prozeß praktisch vollendet, und reichliche Mengen eines gelben Niederschlages füllten das Reaktionsgefäß. Hierauf wurde der Kolben-Inhalt mit Wasser gut durchgeschüttelt; man erhielt so eine ätherische Phase (A) und eine wäßrige, die das Na-Salz der Dithio- $\alpha$ -naphthoesäure enthielt; aus fast neutralem Bade wurde das Zn-Salz dieser Säure durch Zugabe einer Zinkacetat-Lösung ausgefällt<sup>26)</sup>. Die ätherische Phase A enthielt *p*-Phenyl-benzophenon. Die Ausbeute war sehr gut, möglicherweise quantitativ, da keine Nebenprodukte aufgefunden wurden.

Einwirkung der Dinatriumverbindung des *p*-Phenyl-benzophenons auf Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfid (III).

Sie verläuft wie bei dem analogen Versuch mit dem Ketyl beschrieben. Gibt man die blaue, ätherische Lösung der Dinatriumverbindung<sup>27)</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)C(Na)(ONa) unter den obigen Bedingungen zu der Lösung resp. Suspension des Disulfids, so tritt Blaufärbung ein; beim Umschütteln verschwindet sie über eine grüne Zwischenstufe. Aufarbeitung und Isolierung von *p*-Phenyl-benzophenon und Dithio- $\alpha$ -naphthoesäure als Zinksalz wie oben.

Einwirkung des Na-Ketyls des *p*-Phenyl-benzophenons auf Diphenyldisulfid.

Sie wurde wie beim Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfid durchgeführt und verlief analog. Bei der Vereinigung der ätherischen Lösungen der Reaktions-

<sup>22)</sup> A. Schönberg, B. **65**, 289 [1932].

<sup>23)</sup> Nach Versuchen von v. Koss.

<sup>24)</sup> Nach Versuchen von W. Gumlich.

<sup>25)</sup> Darstellung: W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael u. A. Thal, B. **47**, 486 [1914].

<sup>26)</sup> vergl. Houben, B. **39**, 3230 [1906].

<sup>27)</sup> A. Schlenk u. Mitarbeiter, B. **47**, 486 [1914].

Komponenten trat das oben beschriebene Farbenspiel auf. Man erhielt eine ätherische Phase, in welcher sich Na-Thio-phenolat teils gelöst, teils suspendiert, befand.

Zu seiner Identifizierung filtrierte man das Salz ab, suspendierte in Äther und versetzte mit 3,5-Dinitro-benzoylchlorid. Es trat Reaktion ein, unter Abspaltung von NaCl bildete sich  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , welches aus der ätherischen Phase isoliert wurde und die bekannten Eigenschaften zeigte<sup>28)</sup>. — Der Nachweis, daß *p*-Phenylbenzophenon bei dem in der Überschrift genannten Umsatz entsteht, wurde, wie bei dem analog durchgeführten Versuch mit Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfid beschrieben ist, erbracht. Die Ausbeuten waren sehr gut.

Einwirkung von Silber auf Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfid<sup>29)</sup>.

Man erhitzt 2 g Disulfid und 4 g Silberpulver 24 Stdn. in Aceton am Rückflußkühler. Hierauf läßt man erkalten und entzieht nach einiger Zeit dem abfiltrierten Niederschlag das Silbersalz der Dithio- $\alpha$ -naphthoesäure mit warmem Pyridin. Aus der Pyridin-Lösung scheidet sich in der Kälte (ev. nach Einengen) oder nach Zugabe von Wasser das Silbersalz mit Krystall-Pyridin ab.

8.67 mg Sbst. (im Vakuum bei 100° getrockn.): 11.745 mg BaSO<sub>4</sub>.  
 $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CS}\cdot\text{S}\cdot\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Ber. S 18.3. Gef. S 18.6.

Einwirkung von Zink auf Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfid<sup>30)</sup>.

1 g Disulfid wurde mit 30 g Zink (Kahlbaum, pulv. groß) in 50 ccm einer Lösung rückfließend gekocht, welche aus 4 Vol.-Tln. Aceton und 1 Vol.-Tl. Chloroform bestand (die Zugabe von Chloroform diente zur Erzielung einer besseren Löslichkeit). Schon nach 1-stdg. Erwärmen hatte die ursprünglich rote Lösung einen Stich ins Gelbe. Nach 24 Stdn. wurde die flüssige Phase in der Hitze vom Niederschlag abfiltriert, welcher mit Aceton gut ausgewaschen wurde. Man vereinigte die so erhaltenen Lösungen und versetzte mit Methylalkohol, wodurch gelöste und nicht umgesetzte Mengen des Disulfids ausgefällt wurden. Aus dem Filtrat erhielt man einen gelben Niederschlag, welcher 11.7% Zink enthielt. Zur weiteren Reinigung löste man kleine Portionen bei Zimmer-Temperatur in Pyridin und fällte mit Wasser aus. Es schied sich das Zinksalz der Dithio- $\alpha$ -naphthoesäure mit Krystall-Pyridin ab. Man trocknete erst im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure und hierauf im Vakuum bei 100°, wodurch Verwitterung der Krystalle bewirkt wurde.

11.032 mg Sbst.: 18.53 mg BaSO<sub>4</sub>.  
 $(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CS}\cdot\text{S})_2\text{Zn} + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Ber. S 23.2. Gef. S 23.1.

Zum Vergleich wurde aus Dithio- $\alpha$ -naphthoesäure nach bekannter Vorschrift<sup>31)</sup> das Zn-Salz dargestellt, in Pyridin gelöst und wie oben weiter verarbeitet; es erwies sich als identisch mit dem Produkt, dessen Analyse oben angegeben ist.

#### Prüfung des Beerschen Gesetzes an Lösungen des Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfids, Diphenyldisulfids und Diphenylendisulfids (V).

Zur Frage, ob in Lösungen des Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfids (III) (rote Krystalle, rote Lösungen!), Diphenyldisulfids (I) (farblose Krystalle,

<sup>28)</sup> vergl. E. Wertheim, C. 1930, I 812.

<sup>29)</sup> Nach Versuchen von W. Gumlich.

<sup>30)</sup> Nach Versuchen von H. Schulten u. W. Gumlich.

<sup>31)</sup> vergl. Houben, B. 39, 3230 [1906].

gelbe Lösungen!), und Diphenylendisulfids (V) (gelbe Krystalle, gelbe Lösungen!) Radikale des 1-wertigen Schwefels vorkommen, wurde die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes durch Ausmessen der Absorptionsspektren dieser Verbindungen in Phenanthren, Naphthalin, Anisol und Äthylenbromid in der Wärme (bei etwa 100°) geprüft.

A. Versuchs-Verfahren: Zur Erzeugung des monochromatischen Lichtes diente ein Doppel-monochromator nach Müller-Frisch<sup>32)</sup> mit einer Wolfram-Wendell-Lampe mit Quarzfenster als Lichtquelle. Die Spalte am Monochromator waren 0.2 mm weit. Die Lösung befand sich in einem Glastrog von 9.97 mm Tiefe mit planen Glasflächen. Der Glastrog stand in einem größeren Trog mit ebenfalls planen Wänden, der das Wärmebad enthielt. Als Badflüssigkeit wurden benzoensaures Äthyl und Äthylenbromid benutzt. Die Badtemperatur konnte durch Regulierung des Stromes einer Heizplatte auf 0.5° konstant gehalten werden. Das durchgelassene Licht wurde licht-elektrisch photometriert mit einer CsO-Zelle, wobei die Aufladezeit eines Elektrometers gemessen wurde.

Es wurden stets Differenzmessungen der Absorption im reinen Lösungsmittel gegenüber der Lösung ausgeführt in einem Spektralgebiet, in dem das Lösungsmittel nicht absorbiert. Bezeichnet  $J$  die durchgelassene und  $J_0$  die auftreffende Licht-Intensität, so gilt:  $\lg J_0/J = kd$ , wenn  $k$  der Extinktionskoeffizient und  $d$  die Schichtdicke bedeuten. Der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  ist dann  $\epsilon = k/c$ , wenn  $c$  die Konzentration in Mol pro Liter ist.

Zur Messung der Temperatur-Abhängigkeit der Absorption haben wir die spezif. Gewichte der Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Temperatur neu bestimmt. Bei den geringen verwendeten Konzentrationen können die Änderungen des spezif. Gewichtes der Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel außer Acht gelassen werden, wie wir uns z. B. durch Versuche mit 2-proz. Lösung von III in Phenanthren überzeugten. Mit Ausnahme von Äthylenbromid<sup>33)</sup> fanden wir die Angaben der Literatur über den Temperatur-Gang der spezif. Gewichte bestätigt.

Zur Prüfung unserer Versuchs-Anordnung wählten wir einen Körper aus, für den Gültigkeit des Beerschen Gesetzes zu erwarten<sup>34)</sup> war. Wir untersuchten daher das Absorptionsspektrum von Azobenzol in Naphthalin bei 100°, dessen Absorptionsbande von 600  $\mu$  an erst langsam, dann steil nach kurzen Wellen hochsteigt. Bei diesen Versuchen konnten wir feststellen, daß für Azobenzol das Beersche Gesetz für Konzentrationen von  $5.5 \times 10^{-3}$  bis  $0.1$  Mol/l erfüllt ist innerhalb eines Fehler-Bereiches unserer Messungen von 10%.

## B. Prüfung des Beerschen Gesetzes an Diphenylendisulfid (V).

Des weiteren schien es uns von besonderer Bedeutung, einen Körper zu untersuchen, der dem Diphenyldisulfid nahe verwandt ist, aber dem Beerschen Gesetz folgen muß, auch wenn er Radikal-Dissoziation zeigt. Wir wählten dazu Diphenylendisulfid<sup>35)</sup>, gelöst in Phenanthren. Dabei fanden wir das folgende Ergebnis: Bei 110° treten im Spektralbereich von 380—800  $\mu$  für Konzentrationen von  $9.5 \cdot 10^{-4}$  bis  $4.7 \cdot 10^{-3}$  Mol/l keine Abweichungen vom Beerschen Gesetz auf, die größer sind als die Fehlergrenze der Versuche von 10%.

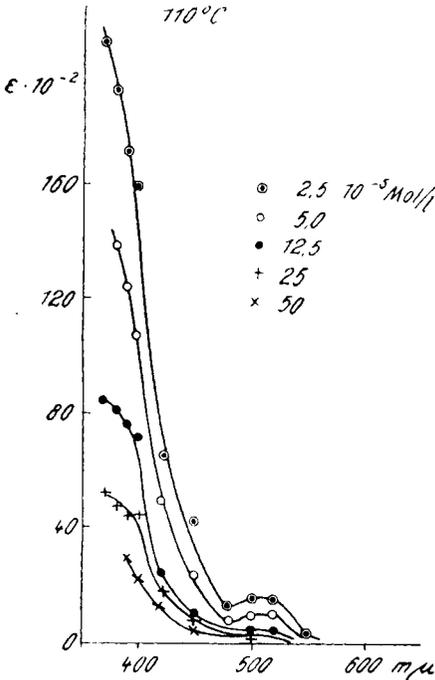
<sup>32)</sup> W. Kluge, Physikal. Ztschr. **34**, 115 [1933].

<sup>33)</sup> vergl. Beilstein, Handbuch d. organ. Chemie, 1. Ergänzungswerk, Bd. 1, S. 28. Die Resultate der Untersuchungen von Scheuer (Ztschr. physikal. Chem. **72** 552) sind dort unrichtig wiedergegeben.

<sup>34)</sup> vergl. auch die Untersuchungen von H. Gorke, E. Köppe u. F. Staiger, B. **41**, 1156 [1908]. <sup>35)</sup> Darstellung: H. Schwechten, B. **65**, 1608 [1932].

C. Die Absorptionsspektren des Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfids (III).

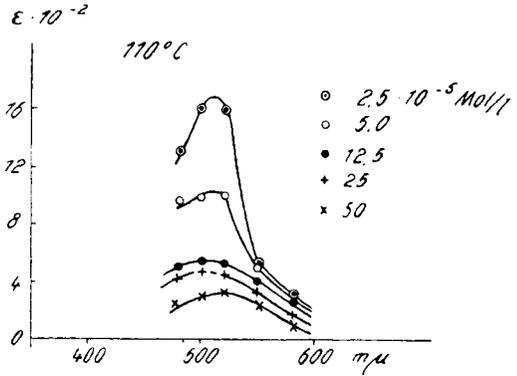
In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse unserer Messungen bei Lösung in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengestellt. Ordinate



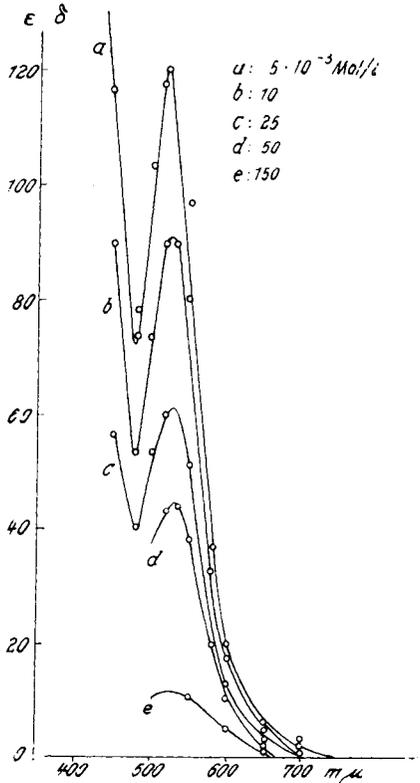
Abbild. 1 a.  $(\alpha)\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{-CS.S.S.CS.C}_{10}\text{H}_7\text{-}(\alpha)$  in Phenanthren.

der Kurven ist stets der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon$ , Abzisse die Wellenlänge.

1) In Phenanthren: Für geringe Konzentrationen (2.5 bis  $50 \cdot 10^{-5}$  Mol/l) sind die Kurven der molaren Extinktion bei  $110^\circ$  in den Abbildungen 1 a und b wiedergegeben. Man erkennt ein Maximum bei  $520 \text{ m}\mu$  und einen Anstieg der Absorption an der Grenze des sichtbaren Spektrums nach kurzen Wellen zu. Abbildung 1 b zeigt die Absorptionsbande bei  $520 \text{ m}\mu$  in vergrößertem Maßstabe. Von  $650 \text{ m}\mu$  an bis  $2000 \text{ m}\mu$  ist keine Absorption festzustellen.



Abbild. 1 b.  $(\alpha)\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{-CS.S.S.CS.C}_{10}\text{H}_7\text{-}(\alpha)$  in Phenanthren.

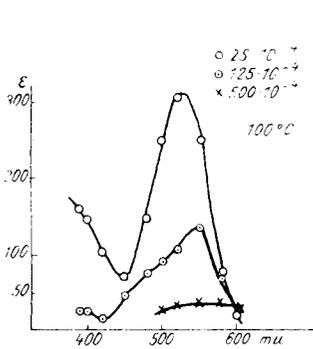


Abbild. 2.  $(\alpha)\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{-CS.S.S.CS.C}_{10}\text{H}_7\text{-}(\alpha)$  in Phenanthren bei  $110^\circ$ .

Die molaren Extinktionskoeffizienten nehmen stark ab mit steigender Konzentration, sowohl für die Bande bei 520 m $\mu$  wie für den kurzwelligen Anstieg. Es treten also starke Abweichungen vom Beerschen Gesetz auf, die weit außerhalb der Fehlergrenzen (10%) liegen. So fällt innerhalb des untersuchten Konzentrations-Bereiches der molare Extinktionskoeffizient bei 400 m $\mu$  auf etwa den achten Teil.

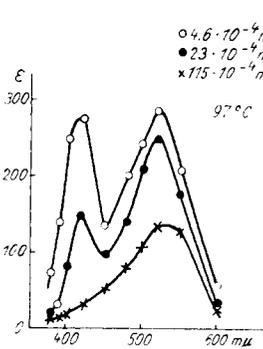
Für größere Konzentrationen (5 bis 150 · 10<sup>-3</sup> Mol/l) bleiben diese Abweichungen vom Beerschen Gesetz ebenfalls bestehen, wie Abbildung 2 zeigt.

2) In Naphthalin: In diesem Lösungsmittel wurden Messungen bei 100° (Abbild. 3) durchgeführt. Die Absorptionsbande bei 520 m $\mu$  verschiebt sich mit steigender Konzentration deutlich nach langen Wellen.



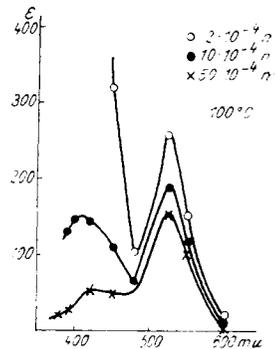
Abbild. 3.

( $\alpha$ -)C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CS.S.CS.C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>(- $\alpha$ )  
in Naphthalin.



Abbild. 4.

( $\alpha$ -)C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CS.S.CS.C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>(- $\alpha$ )  
in Äthylenbromid,



Abbild. 5.

( $\alpha$ -)C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CS.S.CS.C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>(- $\alpha$ )  
in Anisol.

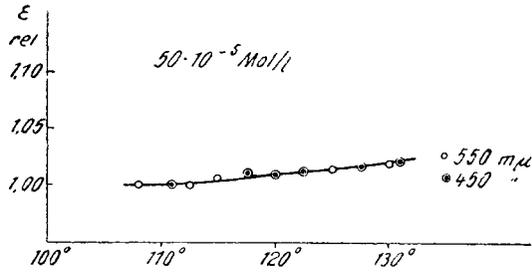
3) In Äthylenbromid und Anisol: Die Absorptionskurven bei 97° bzw. 100° zeigen die Abbild. 4 u. 5. Hier ist die Bande bei 520 m $\mu$  ähnlich ausgeprägt wie in Naphthalin. Sowohl für diese Bande wie für die Bande bei 400 m $\mu$  sind starke Abweichungen vom Beerschen Gesetz festzustellen. Bemerkenswert ist die wesentliche Abnahme der ultravioletten Bande mit steigender Konzentration.

#### D. Temperatur-Abhängigkeit der Absorption des Bis-[thio- $\alpha$ -naphthoyl]-disulfids.

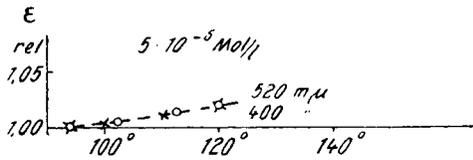
In den Kurven der Abbild. 6 sind die relativen Änderungen der molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Mit steigender Temperatur nimmt  $\epsilon$  zu, jedoch ungleich für verschiedene Wellenlängen. Dies wird verständlich, wenn man annimmt, daß die Absorptionsgebiete von III und IV sich überlagern.

#### E. Die Absorption von Diphenyldisulfid.

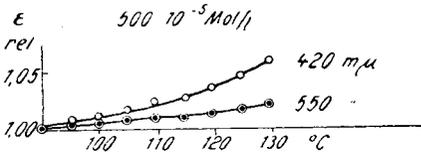
Wie die Abbild. 7 u. 8 zeigen, treten auch in Lösungen des Diphenyldisulfids in Äthylenbromid und Anisol bei 100° starke Abweichungen vom



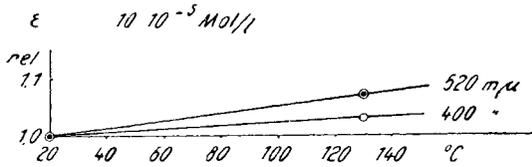
a) In Phenanthren.



b) In Naphthalin.

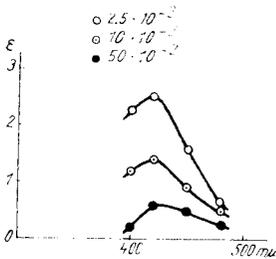


c) In Naphthalin.

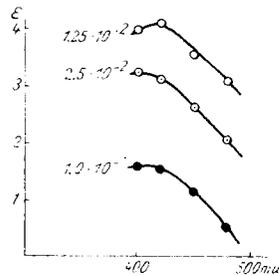


d) In Äthylbromid.

Abbild. 6. Temperatur-Abhängigkeit des Absorptionsvermögens von Lösungen des  $(\alpha\text{-})\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\alpha)$ .



Abbild. 7.  
Diphenyldisulfid in Äthylbromid bei 100°.



Abbild. 8.  
Diphenyldisulfid in Anisol bei 100°.

Beerschen Gesetz auf. Wir konnten ähnliche Abweichungen auch an Lösungen in Naphthalin auffinden. So nehmen die  $\varepsilon$ -Werte für 420 m $\mu$  bei Zunahme der Konzentration von 0.025 bis 0.5 Mol/l auf ein Viertel ab (vergl. Abbild. 7). Damit ist auch für diese Lösungen der Nachweis der Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes erbracht.

Wir danken auch an dieser Stelle dem Kuratorium der Justus-Liebig-Gesellschaft ergebenst für das an den einen von uns (Gumlich) verliehene Stipendium.

### 387. Percy Brigl und Hans Grüner: Über Anhydride des Mannits.

[Aus d. Landes-Versuchsanstalt für landwirtschaftl. Chemie, Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]

(Eingegangen am 15. November 1933.)

Es liegen eine ganze Anzahl älterer Beobachtungen vor<sup>1)</sup>, nach welchen der Mannit Wasser verlieren und in eine Reihe von Anhydriden übergehen kann. Durch Verlust von 1 Mol Wasser entstehen die Mannitane, durch Verlust von 2 Molen Wasser die sog. Mannide. Die Bedingungen der Entstehung sind meistens ziemlich gewaltsame, und es ist deswegen nicht überraschend, daß die Mehrzahl der beschriebenen Körper amorphe, auch nach Ansicht der Darsteller nicht einheitliche Produkte sind, aus denen nur vereinzelt kristallisierte Anteile isoliert werden konnten. Einer der Hauptgründe für das Entstehen von Gemischen liegt offenbar darin, daß die 6 freien Hydroxylgruppen des Mannits nach ganz verschiedenen Richtungen Wasser abspalten können, da anders als bei den eigentlichen Zuckern eine bevorzugte Gruppe, wie die Aldehydgruppe, fehlt, die besonders zur Wasser-Abspaltung und Ringbildung geneigt ist.

Eine wesentliche Vereinfachung mußte eintreten, wenn man ein Mannit-Derivat anwandte, in dem einzelne ihrer Stellung nach genau bekannte Hydroxyle besetzt waren. Wir untersuchten deshalb den Dibenzoylmannit, von dem durch uns<sup>2)</sup> bewiesen worden ist, daß er seine beiden Säurereste in den primären Alkoholgruppen 1 und 6 trägt. Durch Erhitzen dieses Dibenzoats auf Temperaturen über 220° war Wasser-Abspaltung zu erzielen. Viel vorteilhafter erzielt man denselben Vorgang aber durch längeres Erhitzen einer Tetrachlor-äthan-Lösung des Dibenzoats bis zum Sieden. Man erhält dabei in ungefähr gleichen Gewichtsmengen zwei kristallisierte Anhydride, die beide noch die zwei Benzoylreste des Ausgangsmaterials enthalten. Das eine Produkt ist ein Mono-anhydrid, also ein Mannitan-dibenzooat, das zweite ein Di-anhydrid, also ein Mannid-dibenzooat. Der naheliegende Gedanke, daß das Mono-anhydrid die Vorstufe des Di-anhydrids ist, scheint nicht zuzutreffen. Erhitzt man nämlich das reine Mono-anhydrid weiter in siedendem Tetrachlor-äthan, so ist selbst nach sehr langer Einwirkungsdauer kein Di-anhydrid entstanden, das als prächtig kristallisierendes Material leicht zu fassen wäre, sondern das Mono-anhydrid bleibt praktisch unverändert.

<sup>1)</sup> vergl. Beilstein, 4. Aufl., Bd. 1, 538—542 [1918]; Ergänz.-Bd. 1, 284 [1928].

<sup>2)</sup> B. 65, 641 [1932].