

nur ganz wenig. Zu Haufen vereinigte, kleine, irreguläre Schuppen, Schmp. 144—146° (unt. Zers.).

$[\alpha]_D^{20} = -171^\circ$ ($c = 1.32$, $l = 1$, $\alpha = -2.26^\circ$), gemessen in 99.5-proz. Alkohol.

In den Löslichkeits-Verhältnissen verhält sich die aktive Säure dem Racemat durchaus ähnlich.

d-Naphthalin-2-sulfinyl-essigsäure.

Die von der Abscheidung des *l*-naphthalin-2-sulfinyl-essigsäuren Cinchonins hinterbliebenen Benzol-Mutterlaugen wurden stark eingengt, bis eine neue, reichliche Krystall-Ausscheidung erfolgte. In dieser finden sich nur zum geringen Teil die Nadelchen des linkssäuren Cinchoninsalzes vor. Die Hauptmenge besteht bereits aus dem Alkaloidsalz der Rechtssäure, die in kompakten, schweren Krystall-Aggregaten bald zu Boden sinkt. Durch Aufwirbeln und nachfolgendes Abgießen der noch verbliebenen Aufschwemmung kann man im Niederschlag das Salz der *d*-Naphthalin-2-sulfinyl-essigsäure bis zu dessen angenäherter Reinheit anreichern. Das Salz schmilzt dann bei 156—158° (unt. Zers.) und zeigt die Drehung $[\alpha]_D^{20} = +167^\circ$. Es läßt sich noch durch Krystallisation aus Benzol, allerdings nur mit großen Verlusten, reinigen. Dabei ändert sich die Drehung nur noch wenig und erreicht nach 5-fachem Umlösen den Wert:

$[\alpha]_D^{20} = +175^\circ$ ($c = 1.021$, $l = 1$, $\alpha = +1.79^\circ$) (in 99.5-proz. Alkohol).

Die aus dem Salz in üblicher Weise isolierte Säure zeigte die Konstanten: Schmp. 143—145° (unt. Zers.).

$[\alpha]_D^{20} = +168^\circ$ ($c = 1.327$, $l = 1$, $\alpha = +2.23^\circ$) (in 99.5-proz. Alkohol).

Poznań, Universitäts-Institut für organ. Chemie.

201. Alwin Meuwsen und Hans Gebhardt: Spaltung von Diäthylthiosulfit, $S_2(OC_2H_5)_2$.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 23. April 1935.)

Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Dimethylsulfit¹⁾ entsteht neben Dimethyläther das Ester-Salz der schwefligen Säure, $CH_3.O.SO.ONa$. Es lag nahe, diese Umsetzung auf die Alkylderivate der thio-schwefligen Säure²⁾ zu übertragen, um so zu ihren Salzen durch eine analog verlaufende Reaktion zu gelangen.

Setzt man zu farblosem Diäthylthiosulfit ($1/10$ Mol) eine frisch bereitete Lösung von Natrium ($1/3$ g-Atom) in absol. Alkohol, so tritt zunächst keine sichtbare Umsetzung ein. Nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade färbt sich die ursprünglich farblose Flüssigkeit gelb, trübt sich und läßt nach wenigen Augenblicken gelblichweiße Krystalle niederfallen, die sich als reiner Schwefel erweisen. Vom ursprünglich im Diäthylthiosulfit vorhandenen Schwefel wird so nahezu die Hälfte elementar abgeschieden. Dieser über-

¹⁾ W. Voss u. E. Blanke, A. 485, 278 [1931]. — Die Herren machten mich freundlicherweise darauf aufmerksam, daß der von mir (²⁾) beschriebene Chlor-sulfinssäure-äthylester von den Vorgenannten schon 1931 in reinem Zustande dargestellt worden ist.

²⁾ A. Meuwsen, B. 68, 126 [1935].

raschende Reaktionsverlauf ließ den Gedanken entstehen, ob die Abspaltung von einem Atom Schwefel nicht ein katalytisch verlaufender Vorgang sei. Tatsächlich gelingt es unter sonst gleichen Umständen, dieselbe Schwefel-Menge mit nur etwa 5% des zuerst angewandten Alkoholats zu erzeugen.

Von großem Interesse war die Zusammensetzung des vom Schwefel befreiten Körpers. Es gelang, wie im Versuchs-Teil beschrieben, eine zwischen 23—24° unter 17 mm Hg übergewende Flüssigkeit zu isolieren, deren Analysen-Daten der Zusammensetzung $S(OC_2H_5)_2$ entsprechen. Das Molekulargewicht der in Benzol gelösten Substanz entspricht der einfachen Formel.

Die Verbindung stellt eine farblose, stechend riechende, brennbare Flüssigkeit dar, die sich mit Wasser nicht mischt, hingegen leicht lösbar in den gebräuchlichen organischen Solvenzien ist. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck ist keine Zersetzung zu beobachten. Sie tritt jedoch bei Zugabe von methylalkohol. Kali unter augenscheinlicher Abspaltung von Schwefel ein. Fügt man eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff zu einer ebensolchen des Esters, so erfolgt schon in der Kälte Entfärbung; Diäthylsulfid hingegen bringt unter gleichen Umständen die Brom-Farbe nicht zum Verschwinden. Leitet man bei 15—20° durch geringe Mengen der Flüssigkeit stundenlang trocknen Sauerstoff, so erhält man, aus den C—H-Werten des Oxydationsprodukts zu schließen, Diäthylsulfid.

Auf Grund dieser Befunde kann man den neuen Körper als Diäthylester der Sulfoxylsäure, $S(OC_2H_5)_2$, betrachten. Die eingehende Untersuchung dieser und analoger Verbindungen ist im Gange.

Beschreibung der Versuche.



Zu 15.4 g reinem farblosen Diäthylthiosulfid ($1/10$ Mol) setzt man 0.5 g frisch bereitetes, reines Natriumäthylat und 0.5 ccm absol. Äthylalkohol hinzu. Den verschlossenen Reaktionskolben taucht man unter Umschwenken in etwa 60—70° warmes Wasser. In wenigen Minuten färbt sich der vorher farblose Kolben-Inhalt gelblich, die Farbe vertieft sich rasch nach braun, wonach der größere Teil des zugegebenen Alkoholats in Lösung gegangen ist. Plötzlich beginnt Abscheidung von glänzenden Schwefel-Krystallen, die nahezu vollständig wird, wenn in diesem Augenblick der Kolben mit kaltem Wasser gekühlt wird. Man befreit durch schwaches Saugen an der Pumpe rasch vom Schwefel und läßt das Filtrat einige Zeit mit neutralem wasser-freiem Chlorcalcium stehen. Bei der darauf folgenden Vakuum-Destillation im N_2 -Strom scheidet sich an den Wandungen des Destillations-Kolbens nochmals wenig Schwefel aus. Die wiederholte Operation mit Widmer-Kolonnen liefert analysen-reines Produkt. Ausbeute etwa 40%.

0.2649, 0.1671 g Sbst. (3-mal im Vakuum destilliert): 0.4806, 0.3037 g $BaSO_4$. — 29.1, 23.9 mg Sbst.: 42.6, 34.6 mg CO_2 , 21.8, 17.1 mg H_2O .

$S(OC_2H_5)_2$. Ber. S 26.33, C 39.35, H 8.19.
Gef. „ 24.92, 24.96, „ 39.92, 39.48, „ 8.38, 8.00.

Bestimmung des Molekulargewichts durch Gefrierpunkts-Erniedrigung einer benzolischen Lösung:

0.6564, 0.6599, 0.1828 g Sbst. in 22.0 g Benzol: $\Delta = 1.253^\circ, 1.208^\circ, 0.323^\circ$.

$S(OC_2H_5)_2$. Ber. M 122. Gef. M 117, 122, 126.

Oxydation mit Sauerstoff.

Durch etwa $\frac{1}{2}$ g des frisch bereiteten Esters wurde während 22 Stdn. ein feinperliger Strom von Sauerstoff geschickt, der vorher eine mit konz. Schwefelsäure beschickte Intensiv-waschflasche, hierauf ein langes Ätzkaliorhr passiert hatte. Danach besaß das Oxydationsprodukt nicht mehr den stechenden Geruch des Ausgangskörpers, sondern pfefferminz-artigen von Diäthylsulfid.

19.1 mg Sbst.: 24.6 mg CO₂, 12.3 mg H₂O.

OS(OC₂H₅)₂. Ber. C 34.78, H 7.24. Gef. C 35.13, H 7.21.

O₂S(OC₂H₅)₂. Ber. C 31.17, H 6.49.

202. Adolf Müller: 1.5-Dibrom-*n*-pentan.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 11. April 1935.)

Nach John D. A. Johnson¹⁾ enthält 1.5-Dibrom-*n*-pentan, dargestellt aus *N*-Benzoyl-piperidin und Phosphorpentabromid und gereinigt nach J. v. Braun²⁾, noch soviel Benzonitril, daß es von Magnesium in trockenem Äther beinahe nicht angegriffen wird. Für ein solches Präparat fand Johnson $d_4^{20} = 1.604$ (etwa), $n_D^{20} = 1.5160$. Daher schüttelt er die Ligroin-Lösung des destillierten Gemisches von Dibrom-pentan und Benzonitril wiederholt mit konz. Schwefelsäure nach Clarke³⁾, um das Benzonitril zu entfernen.

Ich fand für 1.5-Dibrom-*n*-pentan, welches genau nach den Angaben von v. Braun und Steindorff⁴⁾ (mit gewöhnlicher Sorgfalt und ohne jede weitere Reinigung) hergestellt wurde, folgende Konstanten: $d_4^{20,0}(\text{vak.}) = 1.6974$, $n_D^{20,0} = 1.5132$; M_D gef. 40.73, ber. 40.82 (Johnson fand für reines 1.5-Dibrom-*n*-pentan $d_4^{20}(\text{vak.}) = 1.6995$, $n_D^{20} = 1.5136$; daraus folgt $M_D = 40.70$). Dieses Dibrom-pentan reagiert, ebenso wie das aus Pentamethylenglykol bereitete (s. unten), leicht mit Magnesium in trockenem Äther.

Die Verschiedenheit dieser Ergebnisse kann wie folgt erklärt werden: Nach Johnson, sowie nach der Vorschrift der „Organic Syntheses“²⁾ wird das Gemisch von Dibrom-pentan und Benzonitril, nach Abtrennung von der Phosphorsäure, mit 40-proz. Bromwasserstoffsäure behandelt, während v. Braun und Steindorff das Gemenge von Dibrom-pentan, Benzonitril, Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure unter Rückfluß kochen. Die vollständige Verseifung des Benzonitrils bei dieser Arbeitsweise ist wohl auf die Erhöhung des Siedepunktes des Gemisches durch die Phosphorsäure und wahrscheinlich auch auf die verseifende Wirkung der Phosphorsäure⁵⁾ selbst zurückzuführen.

Zur Darstellung des Dibrom-pentans aus Pentamethylenglykol (dieses aus Glutarsäure-diäthylester mit Natrium und Alkohol⁶⁾ oder mit Nickel-Chrom-Oxyd und Wasserstoff bei hohem Druck⁷⁾) eignet sich sehr gut dasselbe Verfahren, welches für Trimethylenbromid⁸⁾ und Tetramethylenbromid⁹⁾ empfohlen wurde. Hierzu sei bemerkt, daß beim Waschen des Dibrom-pentans mit kalter konz. Schwefelsäure die Trennung der Schichten durch Zusatz von wenig thiophen-freiem Benzol sehr beschleunigt werden kann. Auf diese Weise vorbereitetes 1.5-Dibrom-*n*-pentan zeigte $n_D^{20,0} = 1.5134$.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **1933**, 1531.

²⁾ J. v. Braun, B. **37**, 3211 [1904], **38**, 2338 [1905]; „Organic Syntheses“ Adams, Bd. IX, 70.

³⁾ Journ. chem. Soc. London **103**, 1703 [1913]. ⁴⁾ B. **38**, 2339 [1905].

⁵⁾ vergl. Dehn u. Jackson, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4284 [1933].

⁶⁾ A. Müller u. E. Röhlz, Monatsh. Chem. **50**, 105 [1928].

⁷⁾ Wojcik u. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4939 [1933].

⁸⁾ „Organic Syntheses“, Gilman, Coll. vol., 28 [1932].

⁹⁾ Goldsworthy, Journ. chem. Soc. London **1931**, 484.