

basische Säuren Neigung haben, mit mehr als 1 Aequivalent der Metalle Salze zu bilden.

Als Resultate dieser Untersuchungen würden sich folgende ergeben:

1. Das Kakothelin besitzt nicht die Zusammensetzung  $C_{20}H_{22}N_4O_9$ , sondern enthält ein Kohlenstoffatom mehr.

2. Im Brucin<sup>1)</sup> ist ausser dem Chinolin<sup>2)</sup> aller Wahrscheinlichkeit nach ein Dioxymethylphenylpyridin, und demnach im Strychnin ein Phenylpyridin enthalten.

3. Alle bis jetzt erhaltenen und näher untersuchten Abbauprodukte des Brucins sind durch Veränderung des dioxymethylirten Benzol-Restes entstanden. Sie liefern bei der Oxydation sämmtlich den Körper von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{18}N_2O_4$ <sup>1)</sup>. Wegen dieser Beständigkeit des Brucins ist nach Analogien anzunehmen, dass durchgehend eine ringförmige Anordnung der Atome in diesem Körper vorliegt. Das Gleiche gilt vom Strychnin.

## 99. Heinrich Fasbender: Ueber die Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit zweiwerthigen Mercaptanen und über Polysulfide.

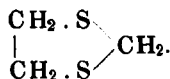
(Eingegangen am 18. Februar.)

Auf Grund der Erfahrungen, welche E. Baumann und Andere über Verbindungen der Mercaptane mit Aldehyden und Ketonen gewonnen hatten, habe ich mir die Aufgabe gestellt, von zweiwerthigen Mercaptanen ausgehend, entsprechende Verbindungen mit Aldehyden und Ketonen darzustellen. Die hierbei zu erwartenden Körper würden nach ihrer Constitution geschlossene Ringe bilden, in welchen zwei

<sup>1)</sup> Loebisch und Schoop, Monatsheft VII, S. 609, bemerkten beim Erhitzen des als braunes Pulver erhaltenen Oxydationsproductes mit Natronkalk Indolgeruch. Letzterer ist mir beim Schmelzen von krystallisirter, analysenreiner Substanz mit Kalihydrat nicht aufgefallen, sondern es entwickelte sich Anfangs starker Ammoniakgeruch, bis dieser mehr und mehr verschwand und anstatt dessen ein chinolinartiger auftrat. Brucin zeigte dies Verhalten nicht.

<sup>2)</sup> Oechsner de Coninck, Compt. rend. 99, 1077—79.

Schwefeloatme mit drei und mehr Kohlenstoffatomen in directer Bindung sich befinden, z. B.



Es ist ersichtlich, dass eine solche Verbindung als ein reducirtes Thiophen aufgefasst werden könnte, in welchem eine Kohlenstoffgruppe durch ein Schwefelatom substituirt ist. Im Hinblick auf diese Beziehungen schien es mir von Interesse, zunächst vom Aethylenmercaptan auszugehen.

Bei der Darstellung des Aethylenmercaptans bin ich denselben Schwierigkeiten begegnet, welche V. Meyer<sup>1)</sup> kürzlich erwähnt hat. Ich habe nach der älteren Darstellung<sup>2)</sup> — schlechte Ausbeuten an Mercaptan bekommen, daneben stets wechselnde Mengen des Disulfids. Schliesslich habe ich folgende Darstellungsmethode, welche fast genau mit der von V. Meyer beschriebenen übereinstimmt, befolgt und dabei eine Ausbeute von etwa 70 pCt. der theoretischen erhalten.

75 g gepulvertes Aetzkali werden in 300—400 ccm Alkohol gelöst und unter starker Abkühlung mit Schwefelwasserstoffgas übersättigt; nach Zusatz von 100 g Aethylenbromid (in 100 ccm Alkohol gelöst) und häufigem Schütteln lässt man unter Anwendung eines Liebig'schen Kühlers die äusserst stürmische Reaction ohne jedwede Abkühlung verlaufen und beendet dieselbe durch Erwärmen.

Nunmehr destillirt man durch Einleiten von Wasserdämpfen und indem man die Vorlage gut kühlt, das Mercaptan über, digerirt das alkoholische Destillat mit frisch gefälltem Bleihydroxyd, saugt das breiige Mercaptid durch einen Leinwandconus ab und wäscht mit Wasser aus. Hierauf wird das Mercapid in einem Kolben mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das Mercaptan sofort mit Wasserdämpfen abdestillirt, von dem wässrigen Destillat mittelst des Scheidetrichters getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Das Aethylenmercaptan verbindet sich unter starker Erwärmung mit Brenztraubensäure, Benzaldehyd, Propylaldehyd und anderen Aldehyden. Hierbei entstehen zunächst Additionsproducte, die durch Wasser leicht in ihre Componenten zerlegt werden; leitet man in die Mischung von gleichen Molekülen Benzaldehyd und Aethylenmercaptan Chlorwasserstoffgas ein, so entsteht unter äusserst heftiger Reaction und Wasserabspaltung ein Sulfid, das:

Benzylidenäthylendisulfid, eine sehr beständige Substanz, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht

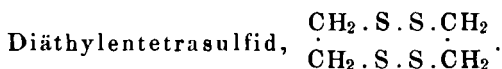
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 3263.

<sup>2)</sup> Werner, Zeitschrift für Chemie 1862, S. 584.

löslich ist, am besten aus Chloroform krystallisirt wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 290.<sup>1)</sup>

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf ein Gemenge von Brenztraubensäure und Aethylenmercaptan tritt eine so starke Erhitzung ein, dass dadurch eine tiefgehende Zersetzung bewirkt wird. Mässigt man diese Reaction durch Abkühlen, so erhält man eine schön krystallisirende Säure, die sehr leicht durch weitere Veränderung in eine halbflüssige Verbindung übergeht, die nicht mehr krystallisirt erhalten werden konnte. Vorläufige Versuche ergaben auch, dass das Thioresorcin mit Aldehyden und Ketonen leicht sich vereinigt; die dabei gebildeten Körper, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, sollen später eingehend beschrieben werden.

Zunächst möchte ich eine eigenthümliche Zersetzung des Benzylidenäthylendisulfids erwähnen, bei welcher ein sehr schwefelreicher Körper gebildet wird, welcher die Zusammensetzung des Diäthylentetrasulfids besitzt.



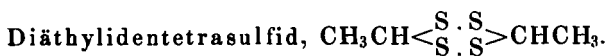
Bringt man Benzylidenäthylendisulfid mit Brom in Chloroformlösung zusammen, so findet eine heftige Einwirkung statt; zuerst scheint ein Additionsproduct sich zu bilden, das aber alsbald eine Zersetzung erfährt, indem Ströme von Bromwasserstoff entweichen, während ein gelblichweisser bromhaltiger Körper sich abscheidet; sind Spuren von Wasser zugegen, so bemerkt man beim Verdunsten der vom Niederschlag abfiltrirten Lösung den Geruch von Bittermandelöl. Nach dem Verdunsten der Chloroformlösung erhält man ein bromhaltiges krystallinisches Product, das aus einem Gemisch von mehreren Bromverbindungen besteht. Beim Auskochen des bei der Einwirkung von Brom zuerst erhaltenen Niederschlages mit Chloroform gelingt es, dem unlöslichen Körper das Brom vollständig zu entziehen, welches in Form einer Bromverbindung im Chloroform sich löst. Die Analyse der bromfreien Substanz ergab für Diäthylentetrasulfid gut stimmende Werthe.

Da ich in der Literatur Angaben über dieses Sulfid nicht gefunden habe, versuchte ich, es auch direct aus dem Aethylenmercaptan darzustellen. Bringt man Letzteres mit in Chloroform gelöstem Brom zusammen, so erhält man einen reichlichen Niederschlag einer ganz unlöslichen Substanz, welche mit dem oben erwähnten Körper als durchaus identisch sich erweist.

<sup>1)</sup> Es ist möglich, dass bei sorgfältiger Reinigung der Substanz der Schmelzpunkt dieser leicht schmelzenden Krystalle um einige Grade höher wird gefunden werden.

Berechnet für $C_4H_8S_4$		Gefunden
$C_4$	26.09	26.15 pCt.
$H_8$	4.35	4.13 »
$S_4$	69.56	69.5 »

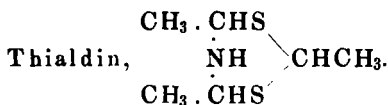
Das Diäthylentetrasulfid ist nicht flüchtig, beim Erhitzen zersetzt es sich bei  $152-154^0$  unter Verkohlung; es ist in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos auf, welche Lösung beim Erhitzen unter Schwefligsäureentwicklung braunschwarz gefärbt wird. Von wässriger sowie alkoholischer Kalilauge wird es nicht angegriffen; beim Schütteln mit Brom erhält man eine klare Lösung, welche mit Chloroform versetzt nach dem Abdunsten einen schön krystallisirenden, bromhaltigen Körper liefert. Natriumamalgam scheint auf das Tetrasulfid nicht einzuwirken; vielleicht findet hier eine solche Einwirkung deshalb nicht statt, weil der Körper ganz unlöslich ist. Das Diäthylentetrasulfid gehört zu den schwefelreichsten organischen Verbindungen, welche man bis jetzt kennt. Durch seine vollständige Unlöslichkeit unterscheidet es sich von dem von J. Bongartz<sup>1)</sup> beschriebenen Aethenyltrisulfid,  $C_4H_6S_3$ , sowie auch hinsichtlich seines Verhaltens bei der Oxydation erheblich. Nach seiner Entstehung aus dem Aethylenmercaptan und seinen Eigenschaften ist die einfache Formel  $C_2H_4S_2$  wohl so gut wie ausgeschlossen. Seine Bildung erfolgt wie die der Disulfide aus den einwerthigen Mercaptanen; wenn die Analogie eine vollkommene ist, so kommt unserem Körper die Formel:  $\begin{matrix} CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \end{matrix}$  zu. Dieselbe würde einen geschlossenen Ring darstellen, in welchem 4 Schwefelatome vorkommen, und es ist bemerkenswerth, dass diese Substanz eine grosse Resistenz besitzt.



Da das Diäthylentetrasulfid ein, wie gezeigt wurde, sehr beständiger Körper ist, schien es mir von Interesse zu versuchen, ob man die ihm isomere Verbindung, das Diäthylidentetrasulfid, darstellen kann. Da das zweiwerthige Mercaptan des Aethylidens nicht bekannt ist, musste man zu diesem Zwecke ausgehen von einer Substanz, welche das genannte zweiwerthige Mercaptan bei der Zersetzung liefern konnte. Als ein solcher Körper erschien das Thialdin geeignet, dessen Constitution von Guareschi und neuerdings von W. Markwald<sup>2)</sup> nachgewiesen ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2182.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2382.



W. Markwald hat kürzlich<sup>1)</sup> gezeigt, dass das Thialdin leicht zerfällt, indem der einfache geschwefelte Aldehyd gebildet wird. Diese Spaltung kann man in der Art auffassen, dass sie unter Abspaltung von Aethylidenmercaptan verläuft, welches sofort weiter zerfällt in Thioaldehyd und Schwefelwasserstoff, welcher von dem gebildeten Aldehyd alsbald wieder fixirt wird. Trifft diese Voraussetzung zu, so liegt die Möglichkeit vor, durch ein gelindes Oxydationsmittel das Aethylidenmercaptan in sein Disulfid überzuführen. Der Versuch bestätigte diese Erwartung. Löst man salzsaures Thialdin in viel Wasser auf, säuert mit Salzsäure stark an und bringt eine schwache Lösung von Jod in Jodkalium allmählich hinzu, so bildet sich bald eine weisse Substanz, die in Form eines Harzes sich abscheidet. Dieser harzartige Körper enthält immer Jod eingeschlossen. Durch Lösen in Chloroform und Schütteln der Chloroformlösung mit schwefliger Säure erhält man ihn frei von Jod. Auf Zusatz von Aether lässt die Chloroformlösung einen flockigen, amorphen Niederschlag entstehen, der nun über Schwefelsäure getrocknet wird. Ein anfangs anhaftender, lauchartiger Geruch verschwindet hierbei vollständig. Die so gewonnene Substanz gab folgende Zahlen bei der Analyse:

Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S <sub>4</sub>			Gefunden		
			I.	II.	III.
C <sub>4</sub>	48	26.09	24.82	24.7	— pCt.
H <sub>8</sub>	8	4.35	4.28	4.7	— »
S <sub>4</sub>	128	69.56	—	—	68.87 »
	184	100.00			

Die bei den Analysen erhaltenen Werthe zeigen keine vollständige Uebereinstimmung mit den von der Formel des Diäthylidentetra-sulfids geforderten, allein, die Abweichungen sind doch so geringe, dass man nicht wohl auf einen anderen Körper daraus schliessen darf. Sie sind auch erklärlich aus der physikalischen Beschaffenheit unserer Substanz, welche unter keinen Umständen zur Krystallisation gebracht werden konnte. Dadurch, dass sie stets in Form eines Harzes aus den Lösungen abgeschieden wird, hält sie immer etwas Feuchtigkeit eingeschlossen und kann nur getrocknet werden, nachdem man sie in dünne Streifen geschnitten hat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1831.

Versucht man, das Thialdin mit kräftigeren Oxydationsmitteln, z. B. Chlorwasser oder Bromwasser, zu behandeln, so erhält man den oben beschriebenen Körper nicht, weil in der Flüssigkeit die Oxydation weiter geht und lösliche Oxydationsproducte des Thialdins gebildet werden.

Freiburg in Br., den 15. Februar 1887.

Laboratorium des Prof. Baumann.

---

### Berichtigung:

Jahrg. XIX, No. 16, S. 2923, Z. 16 v. o. lies: »48 g« statt »18 g«.

---

Nächste Sitzung: Montag, 28. Februar 1887, Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr,  
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.

---