

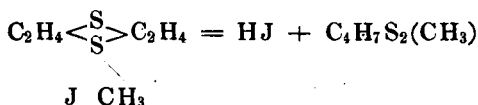
anders verhielt. Ich habe mich bemüht, ganz nach Kachler's Angaben zu arbeiten, bin aber trotzdem seiner Substanz nicht begegnet. Offenbar bilden sich also die 2 Isomeren unter Bedingungen, die einander sehr ähnlich sind. — Die Versuche, den Kachler'schen Körper zu gewinnen, sollen fortgesetzt werden.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

### 609. Erich Braun: Zur Kenntniss der Sulfurane.

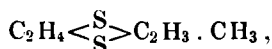
(Eingegangen am 1. November.)

Vor einiger Zeit haben W. Mannsfeld und V. Meyer gezeigt, dass man durch Addition von Jodmethyl an das Diäthylendisulfid und Destillation des erhaltenen Products mit Silberoxyd oder Natronlauge ein flüchtiges Oel von der Formel des methylirten Diäthylendisulfids erhält. Dasselbe entsteht nach der Gleichung:



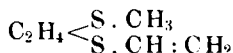
Entsprechende homologe Körper lassen sich durch Behandlung des Sulfids mit andern alkylirten Jodiden erhalten und sind von R. Demuth und V. Meyer, die sie eingehender untersucht haben, »Sulfurane« genannt worden.

Bevor durch die neuerdings beendete Untersuchung der zuletzt genannten Forscher die Constitution der Sulfurane aufgeklärt worden war, bestand die nächstliegende Vermuthung über deren Constitution in der Annahme, dass sie wirkliche Homologe des Diäthylendisulfids seien. Wäre diese die richtige, und hätte sonach z. B. das Methylsulfuran die Formel:



so erschien es möglich, durch mehrfache Wiederholung derselben Reaction — Anlagerung von Jodmethyl und darauf folgende Abspaltung von Jodwasserstoff — die Methylgruppe noch mehrmals in das Molekül des Diäthylendisulfids einzuführen. Ich habe, auf Veranlassung von Herrn Professor V. Meyer, schon vor längerer Zeit es unternommen, diese Vermuthung experimentell zu prüfen. Der Versuch hat ein anderes als das erwartete Resultat ergeben, was jetzt freilich in keiner Weise mehr überraschen kann, nachdem durch die oben

citirte Arbeit von Demuth und V. Meyer gezeigt ist, dass die Sulfurane eine andere Structur haben, und dass z. B. dem Methylsulfuran die Constitutionsformel:



zukommt.

Die mir gestellte Aufgabe sollte aus Gründen der technischen Zweckmässigkeit zunächst in der Aethylreihe gelöst werden. Es musste also das schon von Demuth und V. Meyer dargestellte, aber von ihnen nicht analysirte

#### Aethylsulfuran

zum Ausgangspunkt gewählt worden. Ich fand die Eigenschaften desselben in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Demuth und V. Meyer und erhielt bei der Analyse folgendes Resultat:

0.2094 g gaben 0.6681 g Bariumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	43.24	43.79 pCt.

Die Formel  $\text{C}_2\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_3 \end{matrix}$  findet also ihre Bestätigung.

Das Aethylsulfuran verbindet sich nur schwierig und langsam mit Jodalkylen. Nach vielstündigem Erhitzen mit überschüssigem Jodäthyl in geschlossenem Rohr bei  $100^\circ$  war stets noch ein erheblicher Theil in Wasser unlöslicher schwefelhaltiger Oele vorhanden. Aus dem wässrigen Auszuge schieden sich nach dem Einengen beim Stehen über Schwefelsäure allmählig gut ausgebildete Krystalle aus, die nach dem Abpressen fast farblos waren. Die Analyse derselben ergab:

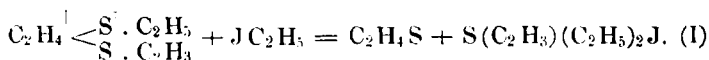
0.0840 g gaben 0.0803 g Jodsilber entsprechend 51.66 pCt. Jod.

Bei einer Wiederholung des Versuchs wurden bei Analyse des erhaltenen Products dieselben Werthe erhalten. Diese Zahl beweist aber, dass die Reaction durchaus anders, als in dem erwarteten Sinne verlaufen war. Eine einfache Addition von Jodäthyl hatte nicht stattgefunden, sondern das erhaltene Product war nichts anderes als Triäthylsulfinjodür, oder [was ja die Analyse nicht zu entscheiden vermag] das um 2 Wasserstoffatome ärmere Diäthyl-Vinylsulfanjodür.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$	für $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_3)\text{J}$	
J	51.62	52.04
		51.66 pCt.

Die Reaction hat hiernach im Wesentlichen folgenden Verlauf genommen:

Das Jodäthyl wirkt zunächst spaltend auf das Sulfuran, indem Diäthylendisulfid rückgebildet wird:



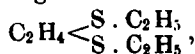
Der Körper  $C_2H_4S$  ist aber, wie bekannt, als solcher nicht beständig, sondern verdoppelt sich sogleich zu Diäthylendisulfid; von diesem wurden in der That erhebliche Mengen in der Reaction gebildet.

Unterwirft man nämlich die in Wasser unlöslichen Bestandtheile der fractionirten Destillation, so kann man aus denselben leicht das Disulfid in schönen Krystallen isoliren, die durch Beobachtung des Schmelzpunkts, Siedepunkts und aller charakteristischen Reactionen sicher identificirt wurden. Ob nun die wasserlöslichen Krystalle das in der Gleichung I angenommene Jodid sind, oder ob, unter Verdrängung von Vinyl durch Aethyl, noch die folgende Reaction (Gleichung II) hinzutritt



lässt sich nicht sicher entscheiden. Ich halte aber die letztere Annahme für keineswegs unwahrscheinlich, einerseits in Rücksicht auf bestehende Analogien (man denke an die vergeblichen Versuche zur Synthese benzylhaltiger Sulfinjodüre, bei welchen stets Tri-Alkyl-Sulfinjodide der aliphatischen Reihe erhalten werden), andererseits weil irgend ein erheblicher Unterschied zwischen den Eigenschaften des von mir erhaltenen und analysirten Jodids und denen des Triäthylsulfinjodürs nicht zu beobachten war. Auch die schön krystallisirten Quecksilberdoppelchloride, welche aus den Jodiden durch Fällen mit Sublimatlösungen erhalten werden, sind einander ähnlich und schmelzen fast gleich, nämlich, wenn aus Diäthylendisulfid gewonnen, bei 173 bis 174°, aus gewöhnlichem Triäthylsulfinjodür dargestellt, bei 171 bis 172°. Als erheblich kann ich diesen geringfügigen Unterschied nicht ansehen.

Nach diesem unerwarteten Ergebniss war es interessant, zu erfahren, wie sich der dem Aethylsulfuran so ähnlich constituirte und nur um 2 Wasserstoffatome reichere Diäthyläther des Aethylenmercaptans, die Verbindung:



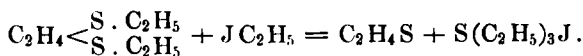
gegen Jodäthyl verhalten werde.

Dieser Aether, der jüngst von Demuth und V. Meyer erneuerter Untersuchung unterworfen worden ist, verbindet sich beim andauernden Erhitzen im Wasserbade mit Jodäthyl. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser ausgeschüttelt und aus der wässrigen Lösung, ganz wie oben beschrieben, durch Eindampfen gewonnen. Die erhaltenen Krystalle bestanden aus Triäthylsulfinjodür, dessen Analyse ergab:

0.1434 g gaben 0, 1359 g Jodsilber.

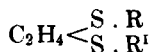
	Berechnet	Gefunden
J	51.62	51.18 pCt.

Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



An Stelle des hypothetischen  $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$  wird natürlich auch hier das beständige Disulfid  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$  erhalten.

Es ist eine auffallende Thatsache, welche aus diesen Versuchen hervorgeht, dass die vom Thioäthylenglykol derivirenden Alkylsulfide, die dem Typus



entsprechen, nicht, wie die Schwefelalkyle der Formel  $\text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{R}$ , einfach in Sulfinjodüre verwandelt werden, sondern dass sie, unter Abspaltung von Diäthylendisulfid, in die bekannten Sulfinjodüre mit ausschliesslich einwerthigen Alkoholradicalen verwandelt werden.

Wenn auch ein Grund für diese Verschiedenheit mit Bestimmtheit nicht angegeben werden kann, so wird man doch wohl kaum fehl gehen, wenn man die Vermuthung äussert, dass die Ursache in der ausserordentlichen Beständigkeit des Diäthylendisulfids, welches sich dabei sbspaltet, zu suchen ist.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

#### 610. Victor Meyer: Weitere Beobachtungen über die Haltbarkeit antiseptischer Sublimatlösungen.

(Eingegangen am 1. November.)

Vor einiger Zeit machte ich in diesen Berichten XX, 1725 über Versuche Mittheilung, die ich angestellt habe, um über die Conservirung antiseptischer Sublimatlösungen mittelst Kochsalzes, welche von Angerer empfohlen worden ist, aus eigener Anschauung ein Urtheil zu gewinnen. Veranlasst waren meine Versuche durch die hohe Wichtigkeit, welche der Frage von Seiten hervorragender chirurgischer Autoritäten beigelegt wurde und welche ihr ohne Zweifel, vor Allem für die Kriegschirurgie, in erheblichem Maasse aber auch für die Praxis der Spitäler, zukommt.

Meine Versuche hatten ergeben, bezw. bestätigt, dass Sublimatlösungen in destillirtem Wasser sich sowohl in offenen wie verschlossenen Gefässen sehr lange unverändert halten, während solche Lösungen, die mit Brunnenwasser (dem sehr harten Wasser der