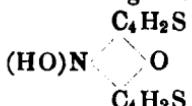


Diese Zahlen stimmen zur Formel  $C_8H_5NS_2O_2$ , welche zeigt, dass 2 Moleküle Thiophen mit nur einem Atom Stickstoff in Verbindung getreten sind nach der Gleichung:  $2C_4H_4S + NO_2H + O_2 = C_8H_5NS_2O_2 + 2H_2O$ . Wenn man der Verbindung etwa die folgende Formel:



giebt, welche sowohl die Entstehung wie die Alkalilöslichkeit der Verbindung erklärt, so springt die, der Entstehung wie dem ganzen äusseren Habitus nach vorhandene Aehnlichkeit dieser Thiophenverbindung mit den früher<sup>1)</sup> von mir mittelst desselben Reagens erhaltenen Phenolfarbstoffen in die Augen.

Die alkaliulöslichen Producte der Reaction von Thiophen und Nitroseschwefelsäure habe ich bisher zu analysiren nicht für rathsam gehalten, weil ihnen bisher die Kennzeichen der Reinheit und Einheitlichkeit fehlen. Auch die obige Constitutionsformel des alkalilöslichen Products betrachte ich als eine noch durchaus vorläufige.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

**660. S. Przybytek: Zur Erforschung des Erythrendioxyds,  
 $C_4H_6O_2$ .**

(Eingegangen am 23. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Einwirken von Brom. Wie Wurtz gezeigt hat<sup>2)</sup>, besitzt das Aethylenoxyd die Fähigkeit, sich mit Brom zu vereinigen und eine Verbindung von der Zusammensetzung  $(C_2H_4O)_2Br_2$  zu bilden. Analog verhält sich zum Brom, nach meinen Untersuchungen, das Erythrendioxyd,  $CH_2CH \cdot CH \cdot CH_2$ , denn es bildet eine krystallinische Ver-



bindung von der Zusammensetzung  $C_4H_6O_2Br_2$ .

Beim Vermengen mit Brom scheint sich das Dioxyd darin einfach zu lösen, aber nach einiger Zeit tritt eine stürmische Reaction ein; es findet starke Erwärmung und eine reichliche Ausscheidung von Bromwasserstoff statt, und ein grosser Theil des Dioxyds verwandelt sich in eine schwarze, nach Kohle aussehende Masse. Wird aber

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 247 und 1098.

<sup>2)</sup> Ann. de Chim. [3] 69, [1863] 321.

ein Gemisch äquivalenter Mengen des Dioxyds mit Brom (86 Th.  $C_4H_6O_2$  und 160 Th. Br) in einem zugeschmolzenen Rohre in kaltem Wasser stehen gelassen, so tritt bald (etwa nach 2 Stunden) Entfärbung ein, das Volum des Rohrinhaltes nimmt bedeutend (um  $\frac{1}{5}$ ) ab und verwandelt sich in eine glasartige, durchsichtige Masse. Mit der Zeit und namentlich beim Erwärmen auf  $40-50^\circ$  beginnt diese Masse zu springen und verwandelt sich vollständig in eine Masse von citronengelb gefärbten Krystallen. Die krystallinische Verbindung zersetzt sich leicht unter Bromwasserstoffausscheidung und löst sich weder in Wasser, noch in Alkohol oder Chloroform.

Eine Brombestimmung (nach Carius) in der zerkleinerten, über Kalk getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat: Aus 0.1915 g wurden 0.2885 g Bromsilber = 0.1227 g Brom erhalten, also 64.07 pCt. Für  $C_4H_6O_2Br_2$  verlangt die Theorie 65.03 pCt. Brom.

Das Polymere des Dioxyds  $C_4H_6O$ . Beim Einwirken von Quecksilber oder Schwefelwasserstoff auf die Verbindung  $(C_2H_4O)_2Br_2$  erhielt Wurtz (loc. cit.) ein flüssiges Polymeres des Aethylenoxyds — das Dioxyäthylen nämlich. Unter denselben Bedingungen ein Polymeres aus der Verbindung  $C_4H_6O_2Br_2$  zu gewinnen gelingt nicht, wenigstens nicht in reinem Zustande; allem Anscheine nach sind einer solchen Umwandlung die physikalischen Bedingungen nicht günstig. Uebrigens besitzt auch das Erythrendioxyd, wie zu erwarten war, die Fähigkeit zu polymerisiren, d. h. eine feste, amorphe Substanz von derselben empirischen Zusammensetzung zu bilden. Das reine Dioxyd blieb bei Zimmertemperatur  $1\frac{1}{2}$  Jahre lang unverändert; doch beim Erwärmen bis auf  $110-130^\circ$ , also bei einer unter dem Siedepunkt ( $137^\circ$ ) des Dioxyds liegenden Temperatur, beginnt die Umwandlung in das Polymere; dieselbe verläuft aber sehr langsam. Relativ schnell geht die Umwandlung in das Polymere bei  $140-150^\circ$  vor sich. In allen beobachteten Fällen war die Umwandlung des Dioxyds  $C_4H_6O_2$  in das Polymere unvollständig (zweifelsohne nur bis zu einer von Temperatur und Druck abhängenden Grenze gehend). Eine Beschleunigung der Polymerisation fand in Gegenwart von pulvverförmigen Körpern und überhaupt bei Vergrösserung der mit dem Dioxyde (in Dampfform oder flüssig) in Berührung kommenden Fläche statt. Diesen Umstand benutzte ich, um das Polymere in grösserer Menge darzustellen. Zu fein gepulvertem, wasserfreiem Natriumsulfat wurde in ein Glasrohr soviel Dioxyd gegossen, als zur Benetzung des Pulvers erforderlich war, dann zugeschmolzen und bei  $110-120^\circ$  10 Tage hindurch erwärmt. Hierbei hatte sich über der Salzschicht ein dicker Ring des Polymeren gebildet<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Der Versuch wurde in der Absicht, das Additionsproduct, nämlich das Erythritderivat,  $C_4H_6(NaSO_3)_2(NaO)_2$ , zu erhalten, ausgeführt.

Das Polymere stellt einen amorphen, farblosen, sehr harten, geruch- und geschmacklosen Körper dar, der in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform unlöslich ist. Beim Glühen schwärzt es sich, ohne zu schäumen. Es kann, wenn auch sehr schwierig, in den Erythrit und dessen Derivate übergeführt werden: 0.3 g des Polymeren gingen beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit schwacher (2 pCt.) Schwefelsäure zwei Wochen lang nicht vollständig in Lösung; in der Lösung wurde Erythrit aufgefunden. Durch langandauerndes Erwärmen (bei 110°) des Polymeren mit rauchender Salzsäure wurde das bei 125° schmelzende Dichlorhydrin erhalten. Die Analysen wurden durch Verbrennen des Polymeren mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ausgeführt.

I. 0.2564 g der Substanz gaben 0.5236 g Kohlensäure und 0.1540 g Wasser.

II. 0.2015 g der Substanz gaben 0.4099 g Kohlensäure und 0.1200 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
	I.	II.	
Kohlenstoff	55.72	55.50	55.81 pCt.
Wasserstoff	6.72	6.64	6.97 »

Da das Polymere selbst im verdünnten Raume nicht flüchtig ist, konnte sein Molekulargewicht nicht bestimmt werden. Auch die Methode von Raoult<sup>1)</sup> konnte dazu nicht benutzt werden, da das Polymere in den versuchten Lösungsmitteln sich nicht unverändert löste.

Henninger erhielt beim Einwirken von Natriumäthylat auf das Erythritdichlorhydrin, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (Schmelzpunkt 126°), zugleich mit Diäthylin, das vollständige Erythritanhydrid in Form einer festen, krystallinischen Substanz, die bei 175° schmolz (Ann. de Chim [6] 7, 209). Dasselbe ist unstreitig ein Polymeres des von mir beschriebenen Dioxyds, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (diese Berichte XVII, 1091). Beim Wiederholen der Versuehe von Henninger ist es mir aber nicht gelungen, das krystallinische Polymere des Dioxyds, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, zu erhalten. Als ich das flüssige Reactionsproduct des Natriumalkoholats auf das Erythritdichlorhydrin unter verminderter Drucke destillirte, konnte ich nur das Erythritdiäthylin, das vollständige Erythritanhydrid, in Form einer Flüssigkeit (vom Siedepunkt 137—138°) und das Erythritdichlorhydrin, mit dem Schmelzpunkt 126°, ausscheiden. Die Daten liessen nur den Schluss zu, dass die Reaction des Natriumäthylats auf das Erythritdichlorhydrin eine Grenze hat, ebenso wie auch die Reaction des Aetzkalis auf das Dichlorhydrin.

Das krystallinische Polymere des Dioxyds, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (vom Schmelzpunkt 175°) ist auch bei der gegenseitigen Einwirkung von Dichlorhydrin (in Pulverform) und trocknem Aetznatron in der Kälte erhalten

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. [6] 8, [1886] 317.

worden (Henninger loc. cit.). Meine Versuche, das vollständige Erytritanhydrid auf diesem Wege in fester Form darzustellen, blieben erfolglos.

**Einwirkung von saurem Natriumsulfit auf  $C_4H_6O_2$ .** Auf Grund der erforschten Eigenschaften des Erythrendioxyds und der Analogie desselben mit dem Aethylenoxyd konnte man erwarten, dass das Dioxyd sich mit den sauren Salzen der schwefligen Säure verbinden werde, unter Bildung einer bis jetzt unbekannten Disulfodioxysäure von der Zusammensetzung  $C_4H_6(OH)_2(HSO_3)_2$ . Diese Voraussetzung bestätigte sich. Wenn das Dioxyd,  $C_4H_6O_2$ , mit einem, im Verhältniss zur berechneten Menge geringen Ueberschuss einer gesättigten Lösung von saurem Natriumsulfit in Wasser geschüttelt wird, so löst sich die ölige Schicht des Dioxyds schnell und es entsteht eine durchsichtige Flüssigkeit, welche nach einigen Stunden (und zuweilen auch Tagen) trübe wird und reichlich Krystalle ausscheidet, und zwar nadelförmige oder in Form von Blättchen mit Seidenglanz. Die Krystalle füllen  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit an. Durch wiederholte Krystallisation aus heissem Wasser kann das neue Salz leicht in reinem Zustande erhalten werden.

Das auf diese Weise erhaltene Natriumsalz besitzt die Zusammensetzung  $C_4H_6(OH)_2(NaSO_3)_2 + H_2O$  und krystallisiert in flachen, glänzenden Prismen. 1 Th. des Salzes erfordert zur Lösung 8.4 Th. Wasser von  $22^\circ$ , viel löslicher ist es jedoch in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Glühen schwärzt sich das Salz, schäumt und verbreitet einen Karamelgeruch. Bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erwärmen auf  $160-170^\circ$  zeigt es keine Gewichtsveränderung.

#### Analysen:

I. 0.6347 g des Salzes verloren beim Trocknen im Laufe von 6 Stunden bei  $175-190^\circ$  0.0360 g, was 5.67 pCt. ausmacht. Das Salz  $C_4H_6(OH)_2(NaSO_3)_2 + H_2O$  muss beim Ausscheiden des Krystallisationswassers 5.76 pCt. an Gewicht verlieren. Das Salz blieb dabei farblos; Schwärzung und Zersetzung traten erst beim Erwärmen auf  $200-220^\circ$  ein.

II. 0.3441 g des an der Luft getrockneten Salzes gaben 0.1567 g Natriumsulfat = 0.0507 g Natrium, d. h. 14.44 pCt. Berechnet 14.74 pCt.

III. a) 0.3574 g des Salzes gaben nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0.5170 g Baryumsulfat = 0.0710 g Schwefel oder 19.61 pCt. b) 0.3373 g des Salzes gaben nach 20ständigem Erwärmen bei  $170-185^\circ$  mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.37 0.5205 g Baryumsulfat = 0.0706 g Schwefel, was 20.93 pCt. ausmacht. Die Formel  $C_4H_6(OH)_2(NaSO_3)_2 + H_2O$  verlangt 20.53 pCt. Schwefel.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes zeigt keine Drehung im Polarisationsapparate<sup>1)</sup> und gibt weder mit den essigsauren Salzen von

<sup>1)</sup> Zur Untersuchung wurde das Polaristrobometer von Wild, bei Natriumlicht und bei einer Flüssigkeitsschicht von 100 mm Länge, benutzt (die Lösung war bei  $22^\circ$  gesättigt).

Baryum, Calcium, Kupfer und Blei, noch mit Silbernitrat Niederschläge.

Nach den angegebenen Eigenschaften des erhaltenen Salzes ist es am bequemsten, die Reinigung des rohen Reactionsproductes von saurem schweflighaurem Natrium auf Erythrenoxyd folgendermaassen auszuführen. Bis zum Lösen der Krystalle wird Wasser zugesetzt, und zur Entfernung der schwefligen Säure so lange mit Bleiacetat versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Das Blei wird aus der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff entfernt, dann wird zur Trockne eingedampft und das erhaltene Gemenge der Natriumsalze der Essig- und Disulfodioxysäure mit 50 procentigem Alkohol behandelt; hierbei geht das Natriumacetat in Lösung.

Durch Zersetzen des in Lösung befindlichen Salzes  $C_4H_6(OH)_2(NaSO_3)_2$  mittelst Oxalsäure gelang es, die entsprechende Säure  $C_4H_6(OH)_2(HSO_3)_2$  zu erhalten, welcher die Benennung Dioxydisulfobutolsäure gegeben werden kann.

Wenn zu der gesättigten Lösung des Natriumsalzes in Wasser krystallinische Oxalsäure zugesetzt wird, so erhält man eine Lösung, aus der sich allmählich Krystalle von Natriumoxalat ausscheiden. Beschleunigt wird die Umsetzung durch einen Zusatz von etwas Alkohol (etwa 10 pCt.). Die Flüssigkeit wird von den Krystallen abgegossen, mit Kreide gesättigt und filtrirt; nach dem Eindampfen erhält man eine weisse krystallinische Masse, die in Wasser leicht löslich ist. Die Lösung des Kalksalzes wird durch die berechnete Menge von Oxalsäure zersetzt, filtrirt und das Filtrat bei Zimmer-temperatur im Exsiccator verdunstet. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus (um eine geringe Beimengung von Natrium- und Calciumsalz zu entfernen). Beim Einengen der alkoholischen Lösung scheidet sich eine krystallinische Masse (von feinen Nadeln) aus, die an der Luft zerfliesst. Die erhaltene Säure schwärzt sich beim Erwärmen, schäumt und verbreitet einen Karamel-Geruch; in Wasser löst sie sich leicht; die wässrige Lösung zersetzt sich beim Erwärmen (schon bei  $50^\circ$ ), scheidet ein Gas ( $SO_2$ ?) aus und die Flüssigkeit färbt sich. Die Säure ist also nicht beständig, sehr beständig sind dagegen ihre Salze; dieselben (wenigstens die der Alkalien, des Calciums, Baryums, Kupfers, Bleis und Silbers) sind leicht löslich und krystallinisch. Ueberhaupt zeigt die erhaltene Säure viel Aehnlichkeit mit ihrem Analogon unter den Carbonsäuren, nämlich mit der Dioxyadipinsäure, die ich aus dem Erythrendioxyd und der wasserfreien Blausäure erhielt (diese Berichte XIX, Ref. 873).

Die Untersuchung der Säure wird fortgesetzt.

In Bezug auf das Dioxyd  $C_4H_6O_2$  kann noch hinzugesetzt werden, dass die Aehnlichkeit der Eigenschaften des Dioxyds und der Aldehyde dazu veranlasste, die Einwirkung der fuchsinschwefligen Säure auf

das Erythrendioxyd zu versuchen; die für die Aldehyde charakteristische rothe Färbung blieb jedoch aus.

Auf meine Bitte bestimmte D. P. Konowalow einige physikalische Eigenschaften des Erythrendioxyds.

Die Wärmecapacität betrug bei  $64.93^{\circ} = 0.4399$  (das Mittel aus 0.4409 und 0.4390); bei  $96.85^{\circ} = 0.4537$ . Unter der Annahme, dass die Aenderung der Wärmecapacität mit der Temperatur geradlinig verläuft, kann die Wärmecapacität zwischen  $137^{\circ}$  und  $19^{\circ}$  nach folgender Formel berechnet werden:  $C = 0.4027 + 0.00044 (t_2 + t_1)$ . Dieselbe ist = 0.4713.

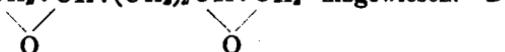
Die latente Verdampfungswärme ist  $Mr = 8.69$  (als Mittel aus 8.61 und 8.77. Hieraus ergiebt sich  $\frac{Mr}{T} = 21.0$ ).  $M$  ist das Moleculargewicht,  $r$  = die Verdampfungswärme an 1 g und  $T$  = die absolute Temperatur. Die Bestimmung war in dem von D. Konowalow veränderten Apparate von Berthelot ausgeführt worden.

#### 661. S. Przybytek: Ueber Diisobutenyloxyd.

(Eingegangen am 23. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bereits früher<sup>1)</sup> hatte ich auf die Existenz der Dioxyde von der Zusammensetzung  $C_4 H_6 O_2 = CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2$  und  $C_6 H_{10} O_2$

$= CH_2 \cdot CH \cdot (CH_2)_2 CH \cdot CH_2$  hingewiesen. Diese beiden Dioxyde



sind die vollständigen Anhydride von primär-secundären vierwerthigen Alkoholen. Eine vergleichende Untersuchung derselben konnte uns daher nur über den Einfluss des Moleculargewichts auf den quantitativen Verlauf der Umwandlungen Aufschluss geben. Es war aber auch wünschenswerth, den Einfluss der Isomerie auf die Umwandlungen der isomeren Dioxyde zu bestimmen. Um nun diese Frage betreffende Daten zu erhalten, stellte ich zwei Kohlenwasserstoffe der Diallylreihe, nämlich zwei Oktoylene  $C_8 H_{14}$ , dar.

Der eine dieser Kohlenwasserstoffe war zuerst von Scheschukow beim Einwirken von Natrium auf Isobutenylchlorid [ $CH_2: C(CH_3)CH_2Cl$ ] dargestellt worden. Auf diese Weise bereitete auch ich den Kohlen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1091; XVIII, 1350.