

Die Krystalle lösen sich nicht in Kalilauge. Schmelzpunkt 154.5°.

Die geringe Ausbeute erlaubte keine weitere Untersuchung.

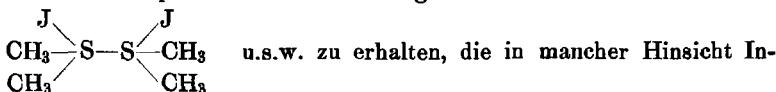
Nach Crismer¹⁾ versuchten wir mit Zinkchloridhydroxylamin ($ZnCl_2 \cdot 2 NH_2OH$) auf Propiomesitylen zu reagiren, doch wurde bei sechsstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade keine Einwirkung erzielt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

573. S. H. Davies: Zur Kenntniss der Alkyl- und Acidyl-Sulfide.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt von Hrn. W. Will.)

Da die Alkylsulfide sich sehr leicht mit Alkyljodiden zu Sulfinen vereinigen, so habe ich untersucht, ob die Alkyldi- und Trisulfide einer ähnlichen Reaction fähig seien. Es erschien immerhin möglich, auf diese Art Körper, wie die Verbindung:



teresse bieten würden. In Bezug auf hierüber früher angestellte Versuche fand ich nur eine kurze, ohne Literaturnachweis gegebene Angabe in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie²⁾ nach welcher aus Aethyldisulfid und Jodäethyl nur das gewöhnliche Sulfinjodür entsteht. Meine Versuche ergaben in der That, dass stets nur derartige Körper gebildet werden.

Methyldisulfid wurde nach dem bequemen Verfahren von Klason (Ber. 20, 3408), aus methylschwefelsaurem Natrium und Natriumdisulfid dargestellt. Das zwischen 108.5 bis 109.5° siedende Product enthielt 67.68 pCt S. (68.09 berechnet).

Erhitzung mit Methyljodid.

Etwa 3 Mol. CH_3J erhitzte man im zugeschmolzenen Rohre 3 oder 4 Stunden mit 1 Mol. $(CH_3)_2S_2$ bei 100°.

Das dunkelgefärbte klebrige Product wurde mit Wasser behandelt, filtrirt und die Lösung unter Zusatz von Thierkohle gekocht, nochmals filtrirt und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure verdampft.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 223.

²⁾ Beilstein, I, 347.

So erhielt man schöne weisse Nadelchen.

Die Analyse ergab:

1.1589 g Substanz = 1.3236 g HgJ = 61.75 pCt J,
berechnet nach der Formel $(CH_3)_3JS = 62.25$ pCt. J,
dagegen verlangt die Formel: $S_2(CH_3)_4J_2 : 67.19$ pCt. J.

Ein Theil des Jodides wurde in das Chlorid und dann in das Platinsalz verwandelt. Letzteres wurde analysirt:

0.8176 g Salz gaben 0.2808 g Pt oder 34.35 pCt. Pt,
berechnet für $[(CH_3)_3S\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4 = 34.67$ pCt.

Methyltrisulfid wurde durch Destillation von Methylschwefelsaurem Natrium und Natriumtrisulfid bereitet.

Die zwischen 165° und 170° siedende Portion wurde genau in derselben Weise mit CH₃J erhitzt und gab ein ähnliches Product, das nach passender Reinigung bei der Analyse gab:

0.4632 g Salz = 0.5314 g J = 6200 pCt. J.

Das Platin-Salz gab:

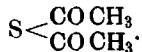
0.27605 Salz = 0.0954 Pt = 34.56 pCt. Pt,
berechnet = 34.67 → →

Im weiteren Verfolg dieser Versuche beabsichtigte ich zunächst die Einwirkung des

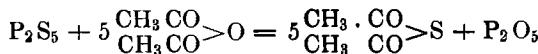
Acetylsulfides

auf Alkyljodide zu untersuchen. Hierbei stellte sich indessen heraus, dass dieser Körper, den schon verschiedene Forscher unter den Händen gehabt und weiter verarbeitet haben, in der That entweder bisher noch gar nicht oder jedenfalls nur in gänzlich unreinem Zustande erhalten worden ist. Nach den bisherigen Angaben bildet das Acetylsulfid eine Flüssigkeit vom Sdp. 121^o). Ohne Zweifel haben die Forscher, von welchen diese Angabe herrührt, nur mit etwas Schwefelverbindungen verunreinigte Essigsäure in den Händen gehabt, da in Wirklichkeit der Siedepunkt der Verbindung um 36° C. höher liegt.

Acetylsulfid oder Thioessigsäureanhydrid,



Ich habe die von Kekulé²⁾ angewendete Reaction gebraucht, nämlich nach dem Schema:



Schwefelphosphor und Essigsäureanhydrid auf einander wirken lassen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 90, 312.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 123, 278.

Zuerst wurden 160 g Phosphorpentasulfid mit 90 g reiner Essigsäure destillirt. Die Reaction tritt bei gelinder Erwärmung ein und setzt sich dann von selbst fort. Das Destillat unterwarf man der fractionirten Destillation und erhielt drei Portionen:

1. siedet circa bei 93° (Thioessigsäure);
2. » » » $115-124^{\circ}$;
3. » » » $155-160^{\circ}$.

Die mittlere Portion gab durch weiteres Fractioniren reinen Eisessig und keine Spur von Acetysulfid, während nach den bisherigen Angaben in ihr das Anhydrid hätte enthalten sein sollen.

Dieser Versuch wurde vielmals wiederholt mit grösseren Quantitäten, und um Zersetzung zu vermeiden, habe ich im Vacuum fractionirt.

Die Resultate waren immer die gleichen; ich habe keine Spur von einem bei 121° siedenden Körper bekommen, aber immer eine bedeutende Menge von einer gelben Flüssigkeit, die bei $155-160^{\circ}$ siedet.

Diese Substanz hat Kekulé erwähnt, aber nicht analysirt, ich habe dieselbe daher einer näheren Untersuchung unterzogen.

Fünf Verbrennungen wurden gemacht, aber da die Substanz Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, waren die Resultate nicht constant.

Im Durchschnitt ergab die Analyse:

C	38.50	pCt.
H	4.78	»
S	22.87	»
O	33.85	»
<hr/>		100.00 pCt.

Ein anderer Theil, den ich sofort im Vacuum destillirt hatte, wurde analysirt.

Bei einem Druck von 20 mm siedete er bei $66-67^{\circ}$.

1. Aus 0.1905 g Flüssigkeit gewonnen:

0.09845 g Wasser = 5.74 pCt. Wasserstoff und
0.2760 g Kohlensäure = 39.51 pCt. Kohlenstoff.

2. Aus 0.2189 g Flüssigkeit gewonnen:

0.1005 g Wasser = 5.10 pCt. Wasserstoff;
0.3175 g Kohlensäure = 39.55 pCt. Kohlenstoff.

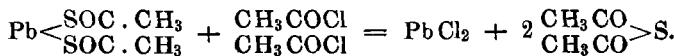
Schwefelbestimmungen:

- I. 0.2657 g Substanz gaben 0.4919 g BaSO₄ = 25.43 pCt. Schwefel.
- II. 0.2444 g Substanz gaben 0.4536 g BaSO₄ = 25.48 pCt. Schwefel

	Gefunden				Ber. für CH ₃ CO > S
C	39.51	39.55	—	—	40.67 pCt.
H	5.74	5.10	—	—	5.09 »
S	—	—	25.43	25.43	27.11 »
O	—	—	—	—	27.11 »
					<hr/>
					99.98 pCt.

Diese Analyse, wie die später mitzutheilenden Versuche, zeigen, dass die Substanz nahezu reines Thioessigsäureanhydrid ist. Kekulé hat eine Analyse seines vermeintlichen Thioessigsäureanhydrides mitgetheilt¹⁾, in welcher er 14.78 pCt. Schwefel fand. Nach seiner Mittheilung beträgt die berechnete Zahl 15.68. Dies ist aber ein Rechenfehler. In Wahrheit beträgt die berechnete Menge 27.11 pCt.

Ich habe nun das Acetysulfid nach der andern, von Kekulé angegebenen Darstellungs-Methode bereitet, gemäss der Gleichung:



Ich erhielt etwas Thioessigsäure, aber der grösste Theil des Destillates siedete wiederum bei 155—160°.

Die oben erwähnte Portion, die ich analysirt habe, siedet unter einem Druck von 747.5 mm bei 156—158° unter theilweiser Zersetzung in:

1. Thioessigsäure und
2. schwefel- und kohlenstoffhaltigen Rückstand.

Als der wahre Siedepunkt des möglichst gereinigten Thioessigsäureanhydrides ist also 157° zu bezeichnen.

Um ganz sicher seine Constitution zu bestimmen, habe ich die Producte seiner Zersetzung mit Wasser untersucht.

Aequivalente Mengen der Substanz und Wasser wurden 2 Stunden bei 100° in einem geschlossenen Rohr erwärmt. Hierbei war die Bildung gleicher Moleküle Essigsäure und Thioessigsäure zu erwarten.

Die übergegangene Flüssigkeit wurde fractionirt; sie siedete von 95—117°.

Ein von 95—100° siedender Theil zeigte alle Eigenschaften der Thioessigsäure, nämlich:

1. Geruch.
2. Mit Bleicarbonat grauen Niederschlag, der aus heissem Wasser in glänzenden Täfelchen krystallisiert und bald in Schwefelblei sich zersetze.
3. Mit Quecksilberoxyd weisser Niederschlag, bald in schwarzes Schwefelquecksilber sich umwandelt.
4. Mit Anilin lebhafte Wirkung; die Mischung erwärmt sich von selbst und die ganze Masse erstarrt zu Acetanilid; Schmelzpunkt 112.5 — 113.5°.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 123, 283.

Acetylsulfid ist eine hellgelbe, bei 157° unter geringer Zersetzung siedende Flüssigkeit von höchst unangenehmem und durchdringendem Geruch.

Es wird nur sehr langsam von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen.

Sein specifisches Gewicht ist grösser als 1.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

574. B. Goldberg: Zur Kenntniss der Fuchsinsbildung.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer in den »Comptes Rendus« (108, p. 520) veröffentlichten Abhandlung über den Einfluss von Thiophen auf die Färbung der Derivate des Benzols theilt M. A. Bidet die höchst bemerkenswerthe Beobachtung mit, dass das Gemisch von ganz reinen, thiophenfreien Basen (Anilin, o- und p-Toluidin) beim Erhitzen mit Arsensäure nur Spuren von Fuchsins liefert, dagegen diejenigen Basen, die aus Nitroverbindungen hergestellt sind, denen man vor der Reduction etwas Nitrothiophen zugesetzt hat, dieselbe Farbmasse liefern, wie das gewöhnliche Rothöl.

Demnach soll der Process der Fuchsinsbildung von der Anwesenheit, wenn auch minimaler Mengen, von Thiophenderivaten abhängig sein, die die Reaction einleiten, sei es in Form einer Contactwirkung oder auf eine andere unerklärliche Weise. Allein es lagen gewichtige Bedenken gegen die mitgetheilte Beobachtung selbst vor, denn nach den Untersuchungen von V. Meyer ist das Amidothiophen ein höchst unbeständiger Körper, der schon nach kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur verharzt und der deswegen im käuflichen Anilin unmöglich vorhanden sein kann, selbst wenn dasselbe aus thiophenreichem Material hergestellt wurde. Dass in der That das käufliche Anilin frei von Amidothiophen ist, wird durch die Ueberführung desselben mittels Diazotirens in thiophenfreies Benzol bestätigt. Das zugesetzte Nitrothiophen würde demnach bei der Reduction und der nachfolgenden Destillation zerstört werden und kann folglich auf die Reaction der Fuchsinsbildung keinen Einfluss ausüben. Aus diesem Grunde war eine Wiederholung der Versuche von Bidet von Interesse. Ich habe dieselbe auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer ausgeführt. Die reinen Basen waren erstens nach dem Vorgang von Bidet