

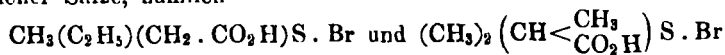
441. Daniel Strömholm: Ueber Diäthylendisulfidthetin.

(Eingegangen am 23. October.)

Die Thetinverbindungen unterscheiden sich von den Sulfverbindungen dadurch, dass sie in ihren organischen Radicalen saure Gruppen (Carboxylgruppen) enthalten. Durch Addition von einer monohalogensubstituirten Fettsäure zu einem Alkylsulfid oder von einem Alkylhaloïd zu einem carboxylhaltigen Sulfid bekommt man die Verbindungen $R_2S < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ Ac \end{smallmatrix} . CO_2H$, die ich im Folgenden (sauer reagirende) »Thetinsalze« nenne. (Von Crum-Brown wurde der Körper $(CH_3)_2S < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ Br \end{smallmatrix} . CO_2H$ »Hydrobromid of Dimethylthetine« genannt.) Die Verbindungen $R_2S < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ O \end{smallmatrix} . CO$ nenne ich »freie Thetine« (oder Thetinanhydride), die Verbindungen $R_2S < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ Ac \end{smallmatrix} . CO_2Me$, »neutrale Thetinsalze«, werden als Additionsproducte eines Salzes zum freien Thetin benannt.

Thetinverbindungen sind zuerst vom Crum-Brown und Letts (Jahresber. 1878, 681) dargestellt, welche vom Dimethylthetin einige Salze $R_2S < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ Ac \end{smallmatrix} . CO_2H$, freies Thetin und auch Platinchlorid- und Bromblei-Doppelsalze beschrieben, sowie weiter Diäthyl-, Dipropyl- und Diisobutyl-Thetinverbindungen untersuchten. Carrara (Gazz. Ch. ital. 23, 1, 493) stellte Methyläthyl-, Dimethyl- α -propionyl- und Dimethyl- β -propionyl-Thetin dar und untersuchte speciell das kryoskopische Verhalten ihrer Derivate. Weil die Derivate dieser Thetine meistens zerfliesslich und schwer krystallisirbar sind, sind sie als Untersuchungsobjecte viel weniger verwendbar, als die gut krystallisirenden Derivate des unten beschriebenen Diäthylendisulfidthetins. Quecksilberhaloïddoppelsalze einiger Thetine habe ich schon (diese Berichte 31, 2283) beschrieben. Die unten beschriebenen Untersuchungen sind schon theilweise in schwedischer Sprache (Oefvers. af Vetensk. Akad. Förhandl. 1895, 673 und 1896, 437) sowie in meiner Doctorabhandlung (Upsala 1899) publicirt.

Die Salze $R_2S < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ Ac \end{smallmatrix} . CO_2H$ unterscheiden sich von gewöhnlichen Salzen, z. B. R_3SAc , dadurch, dass sie saure Eigenschaften besitzen. Die Haloïdsalze sind das Ausgangsmaterial für alle Thetinverbindungen, andere hierher gehörenden Salze werden aus den Haloïdsalzen mit Silbersalzen oder aus freiem Thetin mit Säuren erhalten. — Carrara, welcher das kryoskopische Verhalten einiger solcher Salze, nämlich



untersuchte, fand für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung in ziemlich verdünnten Wasserlösungen Werthe, die zwischen 50.5 und 45.15 lagen, berechnet für zwei Ionen 37, für drei 55.5.

Mit diesen Zahlen kann man die Resultate einer von Bredig (Zeitschr. phys. Chem. 13, 323) über das elektrolytische Leitungsvermögen verdünnter Lösungen von Betaïnchlorid bei 25° mitgetheilten Untersuchung vergleichen:

Vol.	M_v	μ_v	100 x	k_3/k_4
64	273	103	61.4	0.066×10^3
128	308	106	72.9	0.065×10^3
256	339	108	83.4	0.061×10^3
512	361	110	90.6	0.059×10^3
1024	373	111	94.6	0.062×10^3

M_v bedeutet das bei der Verdünnung v gefundene, μ_v das unter der Annahme, dass Hydrolyse nicht stattfände, berechnete molekulare Leitungsvermögen des Chlorids, 100 x die Procente hydrolysirten Salzes nach der Formel $x = \frac{M_v - \mu_v}{\mu_{HCl} - \mu_v}$ (wo μ_{HCl} das nahezu constante Leitungsvermögen der Chlorwasserstoffsäure, 383, ist) berechnet. k_3 ist die Dissociationsconstante der Basis, k_4 diejenige des Wassers.

Diese Verhältnisse könnten so gedeutet werden, dass die Thetin- und Betaïn-Salze in einem ausserordentlich hohen Grade hydrolysirt seien, was, wie man sieht, Bredig und auch Carrara annehmen. Ich finde in dieser Annahme bedeutende Schwierigkeiten. Die Zahl k_3/k_4 , welche die Stärke der Basis im Vergleich mit Wasser zeigt, ist für Betaïn 0.063×10^3 , für Anilin 41×10^3 , also etwa 650-mal grösser. Während Verbindungen wie $C_6H_5(C_2H_5)_3N.OH$, $(CH_3)_3(CH_2J)N.OH$ (Bredig), $(C_6H_5)_2J.OH$ (Sullivan) und überhaupt alle Derivate des Ammoniumtypus von Elementen der 5., 6. oder 7. Reihe mit noch so negativen Substituenten Basen von der Stärke der Alkalien sind, würde eine Carboxylgruppe in β -Stellung die Stärke beinahe zur Grössenordnung des Wassers herabsetzen. (Vergleiche: 100 K für Malonsäure $CH_2 < \begin{smallmatrix} CO_2H \\ CO_2H \end{smallmatrix}$ = 0.158; für Monochloressigsäure $Cl.CH_2.CO_2H$ = 0.155; für Dichloressigsäure $Cl_2CH.CO_2H$ = 5.14 (Ostwald).

Die Producte der Hydrolyse würden H , Ac und $R_3N < \begin{smallmatrix} CH_2.CO_2H \\ OH \end{smallmatrix}$ sein; die freien Thetine und Betaïne müssten als Salze einer sehr schwachen Basis mit einer sehr schwachen Säure in Wasserlösung fast völlig zum Hydrate hydrolysirt sein. Ich werde bald zeigen, dass dies beinahe sicher nicht der Fall ist.

Zuvor will ich gleich erwähnen, dass die von Bredig und Carrara gefundenen Thatsachen meines Erachtens so zu deuten sind, dass z. B. in $(\text{CH}_3)_3\text{N} \leftarrow \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ nicht nur das Chlor wie bei einem gewöhnlichen Alkalisalze abdissoziiert ist, sondern auch das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe in weit höherem Grade, als bei gewöhnlichen organischen Säuren ionisierbar ist; die Dissociationsproducte wären dann H^+ , Ac^- und nicht leitendes $(\text{CH}_3)_3\text{N} \leftarrow \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2(-)$ (+).

Die von Bredig gefundenen Zahlen sind mit dieser Annahme ebenso gut wie mit der Annahme der Hydrolyse vereinbar. Wenn man (ungenau) annimmt, dass bei der Verdünnung 64 alles Chlor schon abdissoziiert sei, und dass also die Zunahme des Leitungsvermögens bei weiterer Verdünnung nur auf der grösseren Wanderungsgeschwindigkeit des H^+ -Ions im Vergleich mit derjenigen des Ions $(\text{CH}_3)_3\text{N} \leftarrow \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (+) beruhe, so geht die Formel $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ in $\alpha = \frac{M_v - \mu_{\text{Cl}} - \mu_{\text{H}^+ \text{Det}}}{\mu_{\text{H}^+ \text{Cl}} - \mu_{\text{Cl}}}$ über, (μ_{Cl}

ist das Leitungsvermögen des Chloratoms, 71, $\mu_{\text{H}^+ \text{Det}}$ dasjenige der noch vorhandenen Menge von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \leftarrow \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (+)-Ionen, deren molekulares Leitungsvermögen sich aus Bredig's Zahlen zu 43 berechnet). Wenn man nach dieser Formel, welche der von Bredig benutzten ziemlich ähnlich ist, und der Formel $k = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^v}$ die Dissociationsconstante der Säure aus dem Werthe von Bredig für $v = 64$ berechnet, so ergibt sich $k = 0.0133$, also ungefähr viermal kleiner, als bei der Dichloressigsäure:

v	100 α (gef.)	100 α (ber.)
64	59.2	—
128	72.1	70.9
256	83.7	81.7
512	91.7	88.5
1024	96.1	95.3

Diese Werthe stimmen in Anbetracht der Ungenauigkeit der gemachten Voraussetzung, das Chlor sei schon bei der Verdünnung 64 völlig ionisirt, doch so gut, dass man wohl behaupten darf, die von Bredig gefundenen Werthe können zwischen den beiden Hypothesen der Hydrolyse oder Dissociation nicht entscheiden.

In der That ist die starke Säurenatur der Thetin- und Betaïn-Salze garnicht überraschend. Ostwald (Zeitschr. phys. Chem. 9, 553) sagt, je näher bei einem zweiwerthigen negativen Ion (bei zweibasischen Säuren) die Ladungen liegen, um so schwächere Ionisations-tendenz habe das zweite (und um so grössere das erste) Wasserstoff-

atom. Noyes sagt (Zeitschr. phys. Chem. 11, 495), die Dissociations-constante des sauren Salzes einer zweibasischen Säure sei um so kleiner, je näher die Carboxylgruppen liegen. Ebenso sind nach Bredig bei Diaminen die basischen Eigenschaften der zweiten Amido-Gruppe um so schwächer, je näher sich die Amido-Gruppen befinden. Wenn also die Gegenwart einer negativen Ladung im Moleküle die Abscheidung von H-Ionen erschwert, ist es nicht erstaunlich, dass eine positive Ladung dieselbe erleichtert; eine elektrische Ladung, die auf die an anderen Stellen des Moleküls befindliche Elektricität vertheilend wirkt, muss die Abdissociation von mit gleichnamiger oder ungleichnamiger Elektricität geladenen Ionen begünstigen bezw. erschweren.

Welches auch die Ursache der grossen Ionenzahl in den Lösungen der Thetinsalze sei, so müssen Thetinsalze schwacher Säuren in Wasserlösung sich zum grössten Theil in Thetin und undissociirte Säure umsetzen, weil die Ionen H und Ac sich zu HAc vereinen; wenn diese flüchtig ist, bekommt man beim Verdunsten der Lösung freies Thetin. So verhalten sich Fluorid, Acetat, Sulfit, daher addirt Thetin in Lösung nicht CO_2 oder HCN , wie schon Crum-Brown gefunden.

Freies Thetin kann ebensowohl wie andere Säuren auch die Säure $\text{R}_2\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{Ac} \end{smallmatrix}$ addiren, da Salze $(\text{R}_2\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_x \text{HAc}$ entstehen (x bis jetzt nur $= 2$); Crum-Brown beschreibt schon ein hierher gehörendes Jodid (»Hemijodid«) von Dimethylthetin. Analoge Salze vom Pyridinbetaïn nennt M. Krüger »basische«.

Die sauer reagirenden Thetinsalze $\text{R}_2\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{Ac} \end{smallmatrix}$ können natürlich Basen neutralisiren und geben dann neutrale Salze $\text{R}_2\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{Me} \\ \text{Ac} \end{smallmatrix}$. (Wenn MeAc schwerlöslich ist, fällt es aus und freies Thetin bleibt in der Lösung zurück.) Dieselben Salze werden auch erhalten, wenn Lösungen von Thetin und von MeAc gemischt werden. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt das neutrale Thetinsalz aus; wenn es nicht krystallisirbar ist, scheiden sich, gewöhnlich erst nach längerer Zeit, das Salz MeAc und Thetin (oder eines von beiden) aus. Etwas Aehnliches kann auch bei den sauer reagirenden Salzen, z. B. dem Tartrat, geschehen.

Die Thetine geben Doppelsalze, die theils Derivate der sauer reagirenden Salze, z. B. $[\text{R}_2(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})\text{S}]_2\text{PtCl}_6$ und $\text{R}_2(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})\text{S} \text{Cl} + 6 \text{HgCl}_2$, theils solche der neutralen Salze, z. B. $\text{R}_2\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{PbBr} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$ + $x \text{PbBr}_2$ und $\text{R}_2\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{HgCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ + 2HgCl_2 , sind.

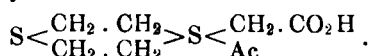
Wenn die Lösung eines Thetinhaloïds mit Silberoxyd geschüttelt wird, bekommt man das freie Thetin, $R_2S < \begin{smallmatrix} CH_2.CO \\ O \end{smallmatrix}$, das den Sulfhydraten völlig unähnlich ist, weil jenes ein Salz, diese Basen sind. Dagegen geben die Ester (Letts) Hydrate, deren basische Eigenschaften daraus hervorgehen, dass sie wie die analogen, besser untersuchten Betaïnderivate bald verseift werden. Eine Lösung des freien Thetins, mit einem Mol.-Gew. Kaliumhydrat vermischt, enthält ein Salz $R_2S < \begin{smallmatrix} CH_2.CO_2K \\ OH \end{smallmatrix}$ von den Eigenschaften der Sulfhydrate. Während das Hydrat $S < \begin{smallmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix} > S < \begin{smallmatrix} R \\ OH \end{smallmatrix}$, leicht in Wasser und »Sulfuran«, $CH_2:CH.S.CH_2.CH_2.S.R$, zerfällt (V. Meyer), geschieht etwas Aehnliches bei dem Thetin $S < \begin{smallmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix} > S < \begin{smallmatrix} CH_2.CO \\ O \end{smallmatrix}$ nicht; aber nach dem Zusatz eines Mol. - Gew. Kaliumhydrat zerfällt das entstandene Hydrat, $S < \begin{smallmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix} > S < \begin{smallmatrix} CH_2.CO_2K \\ OH \end{smallmatrix}$, leicht in Wasser und das Kaliumsalz der Säure $CH_2:CH.S.CH_2.CH_2.S.CH_2.CO_2H$. Man kann nicht, um die Hydratformel des freien Thetins aufrecht zu halten, annehmen, dass die Gruppe CO_2K (und CO_2R in den Estern) nicht wie CO_2H die Fähigkeit habe, die basischen Eigenschaften der Hydroxylgruppe zu vernichten, denn das Salz muss in K, OH und $R_2S < \begin{smallmatrix} CH_2.CO_2(-) \\ (+) \end{smallmatrix}$ ionisirt sein. Man kann auch nicht annehmen, dass die Lösung K, OH und $R_2S < \begin{smallmatrix} CH_2.CO_2H \\ OH \end{smallmatrix}$ enthalte, denn dann würde die Analogie mit der Sulfuranbildung schwinden, auch sollte dann die Carboxylgruppe völlig aller sauren Eigenschaften entbehren (das Kaliumhydrat behält seinen Titer). Es bleibt nur übrig, die Anhydridformel des Thetins anzunehmen, die nur mit der Annahme vereinbar ist, die Salze $R_2S < \begin{smallmatrix} CH_2.CO_2H \\ Ac \end{smallmatrix}$ seien elektrolytisch, nicht hydrolytisch dissociirt.

Die freien Thetine sind wie Salze im Allgemeinen viel löslicher in Wasser und auch in Alkohol, als in Aether. (Vergleiche das mehr an innere Anhydride oder an schwer ionisirbare Salze ($HgCl_2$), als an gewöhnliche Salze erinnernde Verhalten der Phosphorbetaïne und Phosphorketobetaïne von Michaelis.) Sie krystallisiren oft mit einem Moleküle Wasser, das erst im Vacuum weggeht, welches Verhalten die Hydratformel einigermaassen gestützt hat. (Doch werden einige Thetine, wie das leichtlösliche $CH_3(C_2H_5)S < \begin{smallmatrix} CH_2.CO \\ O \end{smallmatrix}$ (Carrara) und das schwerlösliche $Cl_2Pt \left[S < \begin{smallmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix} > S < \begin{smallmatrix} CH_2.CO \\ O \end{smallmatrix} \right]_2$ sogleich

aus der Wasserlösung ohne Krystallwasser erhalten.) Diäthylen-disulfidthetin krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser; wenn das Krystallwasser entfernt wird, bekommt man sogleich wasserfreies Thetin, eine wahrnehmbare Verbindung mit 1 H₂O wird nicht intermediär gebildet. (Ueber die eigenthümlichen Verhältnisse bei der Entwässerung des Diäthylen-disulfidthetins siehe unten.)

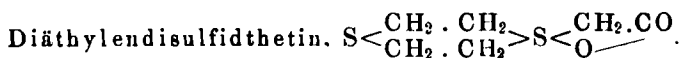
Eine, wie es scheint, für die Thetine allgemeine Reaction findet bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf die Haloïdsalze der Thetine statt. Zuerst wird wahrscheinlich eine Verbindung $R_2S < \underset{\text{Ac}}{\text{C}}(\text{Hal})_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ gebildet, die sehr leicht unter Verlust von Kohlendioxyd in die Verbindungen $R_2S < \underset{\text{Ac}}{\text{CH}}\text{Cl}_2$ bzw. $R_2S < \underset{\text{Ac}}{\text{CH}}\text{Br}_2$ übergeht. Etwas Aehnliches wird von M. Krüger bei der Besprechung der Einwirkung von Brom auf freies Pyridinbetaïn nicht erwähnt.

Diäthylen-disulfidthetinverbindungen,

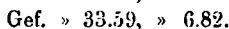


Das Ausgangsmaterial ist Diäthylen-disulfid, das aus Aethylen-mercaptan dargestellt worden ist. Aethylenmercaptan habe ich in folgender Weise gewonnen. Aethylenbromid, in Alkohol gelöst, wurde allmählich mit einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten, concentrirten Auflösung der berechneten Menge Kaliumhydrat in Alkohol versetzt. Anfangs wurde zur Einleitung der Reaction, die bei 40–45° beginnt, erwärmt und dann die Temperatur auf 45–55° gehalten. Die bei höherer Temperatur eintretende heftige Gasentwicklung, die von der Bildung von Polyäthylen-thioglykolen begleitet wird, ist zu vermeiden. Daher kann man nicht Aethylenchlorid verwenden, das erst über 60° zu reagiren beginnt. (Die Gasentwicklung beruht wahrscheinlich auf einer Reaction, welche dem von Cardus beobachteten Vorgang: $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{Cl} + 2\text{KSH} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{S} + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{SK})$ analog ist.) Nach beendiger Reaction wurde mit Schwefelsäure angesäuert und im Wasserdampfstrom destillirt, das Destillat mit Bleiacetat gefällt, dann zuerst Alkohol und Aethylenbromid, endlich, nach dem Zusatz überschüssiger Schwefelsäure, das Aethylenmercaptan mit Wasserdampf abdestillirt. Ausbeute 40–50 pCt. der theoretischen. Aus Aethylenmercaptan wurde Diäthylen-disulfid nach der Vorschrift von V. Meyer (diese Berichte 29, 3259) dargestellt. Es ist einleuchtend, dass es für diesen Zweck nicht nothwendig ist, den Mercaptan zu isoliren. V. Meyer hat gefunden, dass bei der Einwirkung von Aethylenmercaptannatrium auf $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ kein krystallisirendes Product zu erhalten ist; ähnliche

Resultate habe ich bei Versuchen mit $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ erhalten.

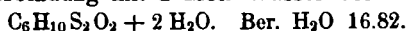


Die Wasserlösung des Bromids wurde mit überschüssigem Silberoxyd geschüttelt, filtrirt und dann auf dem Wasserbade eingedampft, wobei eine leichte weisse Kruste zurückblieb. Diese wurde in wenig warmem Wasser gelöst und von einer geringen Menge eines silberhaltigen Rückstandes abfiltrirt oder auch mit Schwefelwasserstoff behandelt. Beim Erkalten krystallisirte das Thetin in langen, weissen Nadeln aus. Es ist in Wasser und auch in Alkohol ziemlich leicht löslich, in Aether unlöslich. Die wässrige Lösung efflorescirt gern; sie reagirt neutral und schmeckt bitter. Aus Wasser sowohl wie aus Alkohol krystallisirt das Thetin mit 2 Mol. Krystallwasser. Es schmilzt bei $108-109^\circ$.



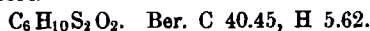
Die Krystallwasser-Verbindung hat sich bei manchen Versuchen im gewöhnlichen Exsiccator völlig beständig erwiesen. Dagegen entweicht das Wasser im Vacuum. 0.4269 g verlieren 0.0710 g = 16.63 pCt. Wasser. Das Meiste ging schon während der ersten drei Tage weg, der Rest sehr langsam. Aber auch im gewöhnlichen Exsiccator verliert das Thetin sein Krystallwasser unter Umständen. 1.1240 g verloren im Exsiccator Anfangs nichts; aber als während einer Stunde des Tages directes Sonnenlicht in den Exsiccator fiel, wurden 0.1868 g = 16.62 pCt. verloren; während der ersten 24 Stdn. 0.0052 g, dann während sieben Tagen ziemlich constant 0.0210 g des Tages; der letzte Theil, wie immer, sehr langsam. 0.4376 g, aus heisser, concentrirter Lösung krystallisirt, verloren 0.0715 g = 16.34 pCt. Wasser, am ersten Tage 0.0044 g, dann 0.0120 g pro Tag. 0.2472 g verloren Anfangs nichts, aber nach dem Zusatz von 0.03 g wasserfreien Thetins 0.0480 g = 16.53 pCt. Aus ziemlich starker Essigsäure krystallisirte ein mit wenig Acetat gemischtes Thetin, das in einigen Fällen sein Krystallwasser im Exsiccator verlor. Thetin, das im Vacuumexsiccator eine Zeit lang gestanden hat, sodass die Reaction begonnen hat, verliert im gewöhnlichen Exsiccator das Krystallwasser. Es scheint auch nach einem Versuche, als ob Thetin, das sehr lange aufbewahrt worden ist, die Fähigkeit bekommt, das Wasser im gewöhnlichen Exsiccator zu verlieren. Dass in den verschiedenen Versuchen die während derselben Zeit abgegebenen Wassermengen nicht vergleichbar sind, beruht natürlich auf verschiedener Zusammensetzung der Exsiccatorschwefelsäure. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass krystallwasserhaltiges Thetin, das

längere Zeit im Exsiccator ohne Veränderung aufbewahrt werden kann, sein Wasser völlig verliert, wenn es auf irgend eine Weise mit minimalen Mengen wasserfreien Thetins vermischt wird; hierbei wird eine fassbare Verbindung mit 1 Mol. Wasser nicht intermediär gebildet, denn die Zersetzungsgeschwindigkeit ist constant, nachdem eine gewisse Menge des wasserfreien Thetins entstanden. Die Dissociationsgeschwindigkeit der Wasserverbindung, die unter gewöhnlichen Umständen unermesslich klein ist, steigt also in Folge katalytischer Einwirkung der wasserfreien Verbindung (die natürlich schneller im Vacuum entsteht) zu einem gewissen messbaren Werth. Die Erklärung dieser Katalyse ist vielleicht darin zu suchen, dass das hygroskopische wasserfreie Thetin unmittelbar benachbarten Molekülen der Krystallwasserverbindung Wasser entnimmt, wobei zum Theil eine Verbindung mit 1 Mol. Wasser, die grössere Dissociationstension, als die Verbindung mit 2 Mol. Wasser besitzt, entsteht.



Gef. » 16.34, 16.53, 16.63, 16.62.

Das wasserfreie Thetin wird als atlasglänzende, weisse Schuppen erhalten. Ein Schmelzpunkt kann nicht angegeben werden; gewöhnlich zersetzt sich die Substanz ein wenig über 130° , aber wenn das gefüllte Capillarrohr im Exsiccator lange getrocknet und dann sehr schnell erhitzt wurde, hielt sie sich bis ungefähr 145° unverändert und kochte dann fort.



Gef. » 40.13, • 6.46.

Die Substanz ist sehr hygroskopisch, was auch die Analyse weniger zufriedenstellend macht; 0.1480 g nahmen an der Luft in 24 Stdn. 0.0273 g Wasser auf und dann nichts weiter. Sie hielt dann 15.56 pCt. Wasser; im Exsiccator wurde das Wasser wieder verloren.

Die sauer reagirenden Salze $\text{SC}_4\text{H}_8\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{Ac} \end{smallmatrix}$ wurden theils aus dem Bromide durch Behandlung mit Silbersalzen, theils aus dem freien Thetin mit Säuren erhalten. Die neutralen Salze



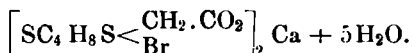
wurden aus den sauren Salzen durch Neutralisation mit angemessenen Metallverbindungen oder durch directe Verbindung von Thetin mit einem Salze in Lösung dargestellt. Diese Methode ist besonders vortheilhaft, wenn das einfache Salz in Alkohol löslich und das neutrale Thetinsalz, was oft der Fall ist, darin unlöslich ist. Man kann dann, wenn das Salz MeAc im Ueberschuss zugesetzt ist, das Thetinsalz durch Auskochen des zur Trockne verdunsteten Gemisches mit Alkohol rein erhalten.

Diäthylendisulfidthetinbromid, $\text{SC}_4\text{H}_8\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$, ist das Ausgangsmaterial für die Verbindungen des Thetins. Aequivalente Mengen von Diäthylendisulfid und Bromessigsäure wurden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Gemisch wurde zuerst durch Schmelzen der Säure flüssig und erstarrte dann zur festen Masse. Aus der filtrirten Lösung krystallisirte beim Erkalten das Thetinbromid in weissen Krusten oder in büschelförmig vereinigten Prismen aus, deren Durchschnitt beinahe quadratisch, nur wenig schiefwinkelig war; oft durchsetzten zwei Krystalle einander unter Bildung eines etwas schiefwinkligen Kreuzes.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{S}_2\text{O}_2\text{Br}$. Ber. C 27.80, H 4.25, S 24.71, Br 30.89.
Gef. » 27.80, » 4.48, » 24.79, » 30.81.

Bei der Schwefelbestimmung ist, wie immer im Folgenden, Klason's Methode benutzt. — Das Bromid schmilzt beim langsamen Erhitzen bei 159° zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die wenige Grade höher, sich zu zersetzen anfängt. Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer (1 : 7—8), wenig in Alkohol löslich. Es hat, wie manche andere, saure Thetinsalze, Tendenz zur Bildung übersättigter Lösungen. Die Lösung reagirt sauer, sie schmeckt sowohl bitter als sauer. Beim Kochen der Lösung zersetzt sich das Salz, wiewohl unbedeutend, in Bromessigsäure und Diäthylendisulfid, das sich im Destillat absetzt.

Diäthylendisulfidthetinbromcalcium,

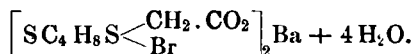


Die concentrirte Lösung setzte lange, schmale, ziemlich dicke, schiefe Blätter ab, die in der Mutterlauge wasserhell waren, aber an der Luft schnell verwitterten. Das Salz verlor sein Krystallwasser langsam im Exsiccator, schnell im Luftbade bei 60° .

$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2\text{Br})_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 13.94. Gef. H_2O 13.25.

$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2\text{Br})_2\text{Ca}$. Ber. Ca 7.19, Br 28.75.
Gef. » 7.01, » 28.50.

Diäthylendisulfidthetinbrombaryum,



Es ist dem eben beschriebenen Salze ähnlich, aber luftbeständig; das Krystallwasser ging nicht im Exsiccator fort; es wurde im Luftbade bei 70° bestimmt.

$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2\text{Br})_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 9.92, Br 22.04.
Gef. » 9.80, » 22.06.

Weitere Salze des Bromids. Alkalisalze sind nicht in festem Zustande erhalten worden; aus der stark eingeeengten Lösung krystallisirte Thetin aus. Sie sind auch in Alkohol löslich, denn beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Thetin und Bromnatrium wurde kein Niederschlag erhalten. Das Kupfersalz ist leicht löslich; es scheidet sich in schönen, blauen Krystallen ab. Das Zinksalz krystallisirt in weissen, zerfliesslichen Blättern. Die stark eingeeengte Lösung des Aluminiumsalzes erstarrte beim Erkalten zur Gallerte, die sich beim Erwärmen wieder löste; sie trocknete zur glasklaren Masse ein.

$[\text{SC}_4\text{H}_8\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2]_2 \text{HBr}$. Als äquivalente Mengen Thetin und Thetinbromid gemischt wurden, fielen aus der eingeeengten Lösung schöne, harte Krystalle aus, die bei 179° unter Zersetzung schmolzen.

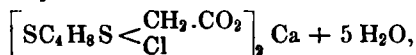
$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{S}_4\text{O}_4\text{Br}$. Ber. Br 18.31. Gef. Br 18.65.

Die Lösung löste Calciumcarbonat auf; beim Eindunsten von Lösungen des Calciumsalzes wurden Massen erhalten, aus welchen Alkohol aus unbestimmbaren Ursachen sehr variirende Mengen Thetin herauslöste. — Wenn die Lösung der Substanz mit noch einem Mol.-Gew. Thetin versetzt wurde, krystallisirte dieses besonders heraus, ein noch basischeres Salz darzustellen, ist also nicht gelungen. — Ein gemischtes »basisches« Bromid vom Sulfid- und Oxy-sulfid-Thetin habe ich nicht erhalten können; aus der Lösung krystallisirten theils dicke Krystalle vom Schmp. 180° , also $(\text{SC}_4\text{H}_8\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{HBr}$, theils lange, schmale Tafeln vom Schmp. 168° , wahrscheinlich $(\text{OSC}_4\text{H}_8\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{HBr}$.

Diäthylendisulfidthetinchlorid, $\text{SC}_4\text{H}_8\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, ist dem Bromid ähnlich; es schmilzt unter Zersetzung bei etwa 167° (nach vorhergegangener Sinterung).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 16.56. Gef. Cl 16.56.

Diäthylendisulfidthetinchlorcalcium,



ist dem entsprechenden Bromsalze ähnlich; es verliert Wasser zum Theil schon im Exsiccator, völlig im Luftbade bei 70° .

$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl})_2\text{Ca} + 5 \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 16.13. Gef. H_2O 15.93.

$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl})_2\text{Ca}$. Ber. Ca 8.56, Cl 15.18.

Gef. » 8.69, • 15.06.

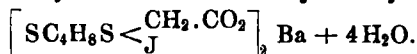
Thetinchlorid und Eisenchlorid. Als Alkohollösungen von Thetin und (wasserhaltigem) Eisenchlorid gemischt wurden, wurde ein gelbbrauner, in Wasser sehr löslicher Niederschlag erhalten, der mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Die Analyse

ergab 4.33 pCt. Wasser, das bei 100° entwich, 14.83 pCt. Eisen und 17.70 pCt Chlor ($\text{Fe} : \text{Cl} = 1 : 1.9$) — ein Resultat, das auf ein Gemisch von etwa 85 pCt. $\text{SC}_4\text{H}_8\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{Fe} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} < \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O}$ und 15 pCt. $\text{SC}_4\text{H}_8\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ deutet. Wenn Wasserlösungen von Thetin und Eisenchlorid auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wurden, blieb eine rothe Masse zurück; die Analyse deutete auf die Formel $\text{SC}_4\text{H}_8\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{FeCl}_2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, wobei etwas Chlor durch Hydroxyl ersetzt ist.

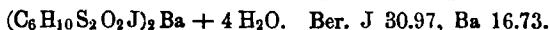
Das Salz $\text{HgCl}_2 + \text{SC}_4\text{H}_8\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{HgCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + 2 \text{HgCl}_2$ ist früher (l. c.) beschrieben.

Diäthylendisulfidthetinjodid. Die farblose Lösung von Jodid und Jodwasserstoffsäure wurde beim Eindunsten auf dem Wasserbade stark gelb; beim Erkalten schieden sich lange, weiche, violette Nadeln aus, und die Flüssigkeit ward wieder farblos. Die violette Substanz, sicherlich ein Superjodid, konnte wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht in zur Analyse geeigneten Zustände erhalten werden. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde über Schwefelsäure wieder gelb und setzte theils Superjodid, theils weisse, schiefwinkelige Prismen (Jodid oder vielleicht »basisches« Jodid) ab, die bei 130° zur dunkelrothen Flüssigkeit schmolzen.

Diäthylendisulfidthetinjodbaryum,

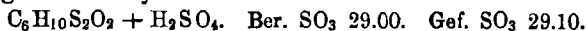


Eine Wasserlösung von Thetin und Jodbaryum wurde im Kölbchen zur Trockne verdampft und überschüssiges Jodbaryum durch Auskochen mit Alkohol weggenommen. Die rein weisse Masse verlor im Exsiccator nichts, und da die Substanz sich schon bei 70° zersetzte, konnte das Wasser nicht bestimmt werden.



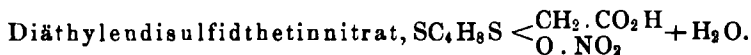
Gef. » 30.82, » 16.87.

Diäthylendisulfidthetinbisulfat, $\text{SC}_4\text{H}_8\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$, wurde aus Thetin mit wenig überschüssiger Schwefelsäure erhalten; die stark eingeeengte Lösung krystallisirte nicht, aber auf Zusatz von wenig Alkohol erstarrte die übersättigte Lösung bald zu einer weissen Masse. Als eine Lösung des reinen Salzes freiwillig verdampfte, wurden wohl ausgebildete Krystalle erhalten.

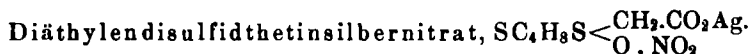
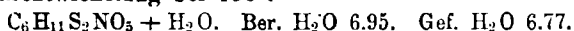


Die Salze des Bisulfates und auch des Sulfates sind in Wasser sehr leicht löslich. Wenn mit Kalium-, Kupfer- oder Mangan-Carbonat neutralisirte Lösungen des eben beschriebenen Salzes im Exsiccator ver-

dunsteten, krystallisirten nur einfaches Salz und Thetin aus. Als eine Lösung von Kupfersulfat und überschüssigem Thetin auf dem Wasserbade eingedampft wurde, wurde das Thetinsalz als ein blauer Syrup erhalten, der bei Zusatz von Alkohol in eine pflasterähnliche, beim Aufbewahren im Exsiccator nicht völlig erstarrende, an der Luft zerfließende Masse überging.



Dieses Salz wurde aus dem Bromid mit einer berechneten Menge Silbernitrat dargestellt; es krystallisirt in langen, schmalen Blättern; giebt leicht übersättigte Lösungen. Die Krystalle verwittern wenig an der Luft, verlieren aber im Exsiccator leicht das Krystallwasser. Das wasserhaltige Salz schmilzt bei 109° , das wasserfreie unter lebhafter Gasentwicklung bei 130° .



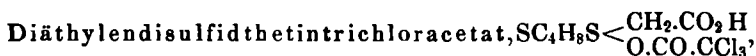
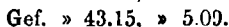
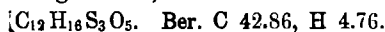
Die Lösung des Nitrats wurde mit Silberoxyd neutralisirt, dann zuerst auf dem Wasserbade, schliesslich im Exsiccator verdunstet. Die Lösung blieb längere Zeit klar, dann krystallisirte das Salz sehr schnell in scheinbar amorphen, kleinen Kugeln aus, die sich unter dem Mikroskope als eine verfilzte Masse langer, sehr feiner Nadelchen erwiesen.



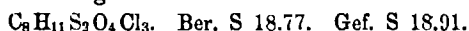
Das Silbersalz und Jodmethyl gaben bei 70° Jodsilber und eine in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Substanz, die nicht in zur Untersuchung genügender Menge erhalten wurde.



Grosse, wohl ausgebildete, leicht lösliche Tafeln von Schmp. 171° .



wurde als eine porzellanähnliche Masse, die bei 91° unter heftigem Aufkochen schmolz, erhalten. Die Analyse wurde mit exsiccator-trockner Substanz ausgeführt.



Das Baryumsalz, $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}_3)_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in langen Prismen.



Das Benzoat wurde beim Verdunsten einer Alkohollösung der Componenten als Syrup erhalten, aus welchem Wasser Benzoësäure

ausfällte. Weder Bitartrat noch Phosphat der Thetins liessen sich in fester Form erhalten.

Diäthylendisulfidthetinpikrat. In Büscheln vereinigte, gelbe Nadeln vom Schmp. 149°; die Substanz ist in Wasser schwer löslich.

$C_{12}H_{13}S_2O_9N_3$. Ber. S 15.72. Gef. S 15.68.

Diäthylendisulfidthetinfluorid, $SC_4H_8S < \begin{smallmatrix} CH_2CO_2H \\ F \end{smallmatrix} + 1$

od. $2H_2O$. Eine concentrirte Thetinlösung wurde mit einem grossen Ueberschusse starker Fluorwasserstoffsäure versetzt, beim freiwilligen Verdunsten wurden lange schöne Krystalle erhalten, die gut abgepresst wurden. Das Salz verlor langsam im Exsiccator, schnell bei 80° 1 Mol. Krystallwasser. Eine Fluorbestimmung deutete darauf hin, dass die Substanz noch 1 Mol. Wasser enthielt, welches aber nicht direct bestimmt werden konnte.

$C_8H_{11}S_2O_2F + 2H_2O$. Ber. $1H_2O$ 7.71.

$C_8H_{11}S_2O_2F + 1H_2O$. » H_2O 8.33. Gef. H_2O 8.24, 7.98.

Analyse der exsiccatorrocknen Substanz:

$C_8H_{11}S_2O_2F + H_2O$. Ber. F 8.80.

$C_8H_{11}S_2O_2F$. » » 9.59. Gef. F 8.86.

Die exsiccatorrockne Substanz schmilzt unter Aufkochen bei 136°. Das Fluorid ist in Wasser leicht löslich; aus der Lösung ging beim Erhitzen Fluorwasserstoff weg, und beim Erkalten der concentrirten Lösung krystallisirte freies Thetin (nicht völlig rein) aus. Die Fluoridlösung nimmt Silberoxyd auf, beim freiwilligen Verdunsten blieb eine schwarze, schmierige Masse zurück; doch erhielt ich ein Mal schöne Krystalle von unbekannter Zusammensetzung.

Diäthylendisulfidthetinacetat, $SC_4H_8S < \begin{smallmatrix} CH_2.CO_2H \\ O.COCH_3 \end{smallmatrix} + \frac{1}{2}H_2O$.

Thetin wurde in Eisessig gelöst und die Lösung über Aetzkalk zur Trockne verdampft, wobei lange, wohlausgebildete Prismen zurückblieben, die im Exsiccator ihr Krystallwasser verloren und dann bei 116–117° schmolzen.

$C_8H_{14}S_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 3.64. Gef. H_2O 3.22.

$C_8H_{14}S_2O_4$. » S 26.90. » S 26.77.

Die trockne Substanz verliert über Kaliumhydrat keine Essigsäure, dagegen wird das Salz leicht von Wasser zersetzt; die wässrige Lösung riecht nach Essigsäure und lässt beim Verdunsten, gleichgültig ob in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur, reines Thetin vom Schmp. 108° zurück. Ein solches Product wurde analysirt:

$C_8H_{10}S_2O_2 + 2H_2O$. Ber. C 33.64, H 6.54.

Gef. » 34.05, » 7.05.

Aus starker Essigsäure wurde Thetin, bisweilen mit kleinen Mengen Acetat gemischt, erhalten, das oft die Eigenschaft besass, sein Krystallwasser über Schwefelsäure zu verlieren. (Siehe oben.)

Sulfit des Diäthylendisulfidthetins. Thetin (nur krystallwasserhaltiges hatte ich bei dem Versuche zu meiner Verfügung) ist in flüssigem Schwefeldioxyd äusserst leicht löslich; die gelbbraune Flüssigkeit wurde filtrirt; nachdem das Lösungsmittel weggekocht war, wurde der rückständige Syrup über Aetzkali gestellt. Er erstarrte zu einer festen, weissen Masse, die zwischen Fliesspapier gepresst und im Exsiccator getrocknet wurde. Die Substanz verlor bald nichts weiter an Gewicht und entwickelte keinen Geruch, aber beim Versetzen mit einem Tropfen Wasser roch sie stark nach Schwefeldioxyd. Aus ihrer Wasserlösung krystallisirte reines Thetin (Schmp. 108°) aus. Die Substanz hielt 3.90 pCt. SO_2 ; das Sulfit war also zum grossen Theil zersetzt, was wohl an dem Krystallwassergehalt des Ausgangsmaterials lag. Aus dem Versuche geht indess hervor, dass ein an trockner Luft völlig beständiges, aber gegen Wasser ausserordentlich unbeständiges Thetinsulfit existirt.

Einwirkung von Alkalien auf Diäthylendisulfidthetin (Vinylthioäthylenthio glykolsäure), $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{S} . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{S} . \text{CO}_2\text{H}$. Eine Wasserlösung des Thetins wurde mit Kalilauge gemischt und dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet; die rückständige Masse wurde in Wasser gelöst und dann mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt, wodurch ein bräunliches Oel von unangenehmem Geruch ausfiel. Es ist schon von vornherein wahrscheinlich, dass die Reaction dem Zerfall der Diäthylendisulfidalkylsulfidhydrate in H_2O und ein »Sulfuran«, $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{S} . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{S} . \text{R}$, analog ist und dass also eine »Sulfurancarbonsäure«, $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{S} . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{S} . \text{CH}_2 . \text{CO}_2\text{H}$, entstanden ist. Die freie Säure ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; sie kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Als ihr Kaliumsalz mit Schwefelsäure versetzt wurde, fielen, neben der öligen Säure, auch in Aether schwerlösliche Krystalle aus, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, als voluminöse Masse von Krystallnadeln von Schmp. 122° erhalten wurden. Ihre wässrige Lösung reagirte sauer; die Substanz ist vielleicht eine polymere Modification der Sulfurancarbonsäure, aber wegen Substanzmangel wurde keine Analyse ausgeführt. Das Kaliumsalz der Sulfurancarbonsäure ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol schwer löslich; die Wasserlösung wird nicht von Baryum-, Calcium- oder Kupfer-Salzen gefällt, Blei- und Silber-Nitrat geben weisse, amorphe Niederschläge, die gern verschmieren. Das Kaliumsalz wurde in folgender Weise rein dargestellt. Die Säure wurde in Alkohol gelöst, mit einem Tropfen Phenolphthalein und dann mit alkoholischer Kalilauge versetzt. Es wurde dafür gesorgt, dass die Säure am Ende in geringem Ueberschuss vorhanden war. Dann wurde Aether zugesetzt, der voluminöse Niederschlag abgesaugt und dann in Wasser gelöst, die neutral reagirende Lösung nach dem Filtriren der Verdunstung im Exsiccator

überlassen. Die rückständige, weisse, wie es scheint amorphe Masse war wasserfrei.

$C_6H_9S_2O_2K$. Ber. K 18.06. Gef. K 17.93.

Baryumsalz. Freie Säure wurde in allmählich zugesetzter Barytlösung gelöst, überschüssiger Aetzbaryt durch äusserst verdünnte Schwefelsäure ausgefällt; die Lösung wurde auf dem Wasserbade, dann im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt. Das Salz fiel als eine aus amorphen Massen bestehende Kruste aus. Nachdem es ausgefallen ist, ist es in Wasser schwer löslich; es gehört vielleicht der obengenannten (polymeren?) festen Säure zu, denn als eine Wasserlösung von dieser mit Baryt neutralisirt wurde, bekam man aus der concentrirten Lösung ein wahrscheinlich mit diesem identisches Salz. Exsiccatorrockne Substanz enthielt kein Wasser.

$(C_6H_9S_2O_2)_2Ba$. Ber. Ba 27.90. Gef. Ba 28.19, 28.01.

Ich gehe nun zur Beschreibung von Verbindungen über, bei deren Bildung auch das zweiwerthige Schwefelatom des Complexes eine Rolle spielt.

Diäthylendisulfidthetinchlorid und Platinchlorid, $PtCl_4 + SC_4H_9S < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ Cl \end{smallmatrix} . CO_2H$. Als eine Lösung von Thetinchlorid mit

Platinchlorid versetzt wurde, entstand ein amorpher, gelber Niederschlag, der zu einer sehr leichten, beim Reiben elektrischen Masse zusammentrocknete, welche Eigenschaften im Allgemeinen den amorphen Verbindungen von Platinchlorid und Sulfiden zukommen. Das Molekulargewicht ist wahrscheinlich höher, als das durch die Formel angegebene. Die Substanz ist in Natronlauge leicht löslich.

$C_8H_{11}S_2O_2Cl_3Pt$. Ber. Pt 35.35. Gef. Pt 35.20, 35.32.

Ähnliche Niederschläge von (oft unbedeutend) niedrigerem Platingehalt werden aus anderen Thetinsalzen und aus Thetin selbst mit Platinchlorid erhalten.

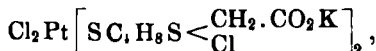
Diäthylendisulfidthetin und Kaliumchloroplatinat. Eine kalte, ziemlich verdünnte Lösung von 2 Mol.-Gew. Thetin wurde mit einer solchen von 1 Mol.-Gew. Kaliumchloroplatinat versetzt, wobei die violette Farbe des Platinsalzes schnell in eine rein gelbe überging. Die Lösung wurde nach einer Weile von einem unbedeutenden Niederschlag filtrirt und dann in zwei Theile getrennt. — Der eine Theil blieb bei gewöhnlicher Temperatur oder einige Zeit auf dem Wasserbade stehen. Nach längerer oder kürzerer Zeit setzte sich auf dem Boden eine dünne, gelbe, krystallinische Kruste aus der noch ziemlich verdünnten Lösung ab. Ein kleiner Ueberschuss von Thetin scheint die Abscheidung zu begünstigen. Sie zeigte sich unter dem Mikroskope als Sammlung kleiner anisotroper Krystalle; der Zersetzungspunkt lag bei 150° . Die Substanz ist in Wasser und or-

ganischen Lösungsmitteln unlöslich. Sie hat die Formel $\text{Cl}_2\text{Pt} \left[\text{SC}_4\text{H}_8\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right]_2$. Eine Schwefelbestimmung nach Klason konnte (wie oft bei Körpern, die Schwefel mit Platin direct gebunden halten) wegen des heftigen Verklummens nicht ausgeführt werden.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{O}_4\text{PtCl}_2$. Ber. C 23.15, H 3.22, Cl 11.41, Pt 31.35.

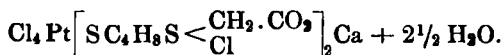
Gef. » 23.45, » 4.23, » 11.69, » 31.07, 31.26, 31.22.

Aus der Mutterlauge fiel eine gelbe, leichte Masse von derselben Zusammensetzung (Pt 30.97 pCt.) aus; auch wenn ein Ueberschuss von Thetin (Pt 30.77 pCt.) oder wenn nur 1 Mol. Thetin auf 1 Mol. K_2PtCl_4 genommen wurde, bekam ich dieselbe gelbe, krystallinische Verbindung. — Der andere Theil der Lösung wurde sogleich auf kochendem Wasserbade eingedunstet (wenn nöthig, wurde er filtrirt), bis beinahe alles Wasser weggegangen war, wobei eine in der Wärme dünnflüssige, braungelbe Flüssigkeit zurückblieb. Auf Zusatz von Alkohol wurde die Flüssigkeit bald dickflüssig und erstarrte endlich zu einer braungelben, halbkrySTALLINISCHEN Masse. Diese wurde schnell ausgepresst; an der Luft wurde sie bald klebrig und zerfloss zum Theil. Beim Aufbewahren im Exsiccator erlitt die Substanz eine Veränderung, sodass sie nach einiger Zeit an Wasser nur Chlorkalium abgab, unter Zurücklassung einer gelben, unlöslichen Masse — wahrscheinlich die soeben beschriebene Substanz, obwohl völlig gute Analysen nicht erhalten wurden. Die leichtlösliche Substanz hatte nach dem Trocknen wahrscheinlich die Formel



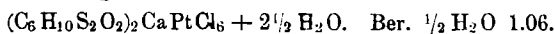
wofür auch die Analyse sprach. Die leichtlösliche Substanz kann nicht ein Chlorkalium-Additionsproduct des unlöslichen Thetins sein, weil jene in Lösung theilweise ionisirt sein muss und dann das Thetin ausfallen sollte; aber ob sie von einem Isomeren des unlöslichen Thetins oder vielleicht von einer Aquoverbindung desselben derivirt, muss ich unentschieden lassen. In der Hoffnung, diese Frage zu lösen, habe ich einige ähnliche Verbindungen dargestellt.

Diäthylendisulfidthetin und Calciumchloroplatinat. Lösungen dieser Substanzen im Verhältniss 2 Thetin : 1 CaPtCl_6 wurden vermischt. Aus der in der Kälte ziemlich eingeeengten Lösung krystallisirten in Gruppen vereinigte, ziemlich grosse, gelbrothe Krystalle aus, die durch Abschlämmen von gelben Verunreinigungen getrennt wurden. Die Formel ist

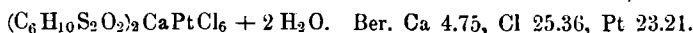


$\frac{1}{2}$ Mol. Wasser geht schon im Exsiccator weg; der Rest hat nicht direct bestimmt werden können, weil die exsiccatorrockne Substanz

noch bei 140° keine Gewichtsabnahme erleidet und bei 145° sich zu zersetzen anfängt.



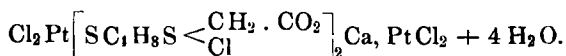
Gef. » 0.96, 0.66.



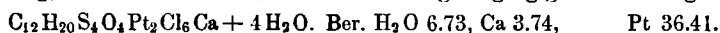
Gef. » 4.73, » 25.24, » 23.19, 23.02.

Als die oben erwähnte Lösung dagegen auf dem Wasserbade erwärmt wurde, fielen gelbe, amorphe, calciumfreie Massen aus, deren hoher Platingehalt (bis zu 36.9 pCt. Pt) zeigte, dass sie vorwiegend 1 Thetin auf 1 PtCl₄ enthielten. Eine ähnlich zusammengesetzte, aber krystallinische Substanz wurde erhalten, als eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Na₂PtCl₆ und 2 Mol.-Gew. Thetin auf dem Wasserbade erwärmt wurde.

Diäthylendisulfidthetin und Calciumchloroplatinat. Als Lösungen von 2 Mol.-Gew. Thetin und 1 Mol.-Gew. CaPtCl₄ gemischt wurden, entstand ein dicker, gelber, calciumhaltiger Niederschlag, der nicht weiter untersucht wurde. Aus dem Filtrate setzten sich halbkugelförmige Aggregate rother Krystalle ab. Die Formel ist



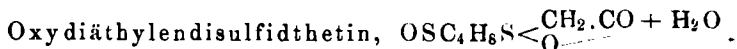
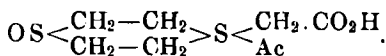
Das Krystallwasser geht nicht bei 75°, dagegen vollständig bei 110° weg, wobei schon eine, wiewohl sehr geringfügige Zersetzung eintritt.



Gef. » 7.13, » 3.48, 3.43, » 36.30, 35.92.

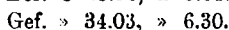
Als Lösungen von 4 Mol.-Gew. Thetin, 1 Mol.-Gew. CaPtCl₄ und überschüssiges CaCl₂ vermischt wurden, entstand eine gelbe Lösung; diese wurde auf dem Wasserbade, wobei sie braun ward, dann im Exsiccator verdunstet. Die syrupdicke Lösung erstarrte nach langer Zeit in Folge der Abscheidung eines weissen Salzes, das wohl Chlorcalcium war, aber von der Mutterlauge nicht befreit werden konnte. Ein Salz, $Cl_2Pt\left[SC_4H_8S<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CO_2 \\ Cl\end{smallmatrix}\right]_1Ca_2$, war wohl in der Lösung vorhanden; denn nach Blomstrand gehen die unlöslichen Verbindungen $Pt(R_2S)_2Cl_2$ beim Schütteln mit 2 Mol.-Gew. Alkylsulfid und Wasser in Lösung, und er nimmt an, dass in der Lösung Verbindungen $Pt(R_2S)_4Cl_2$ existiren.

Oxydiäthylendisulfidthetinverbindungen,



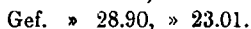
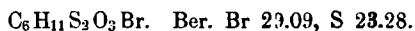
Aus dem Bromid mit Silberoxyd. Aus syropdicker Lösung krystallisirten lange, harte Blätter aus, die bei 133° unter Zersetzung

schmolzen; die Substanz verliert kein Wasser im Exsiccator. Im Vergleich mit Diäthylendisulfidthetin ist sie in Alkohol viel schwerlöslicher, in Wasser viel leichtlöslicher.



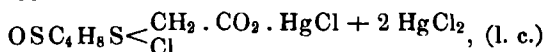
Oxydiäthylendisulfidthetinbromid, $\text{OSC}_4\text{H}_8\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$.

Zu einer Lösung von Diäthylendisulfidthetinbromid wurde 1 Mol.-Gew. Brom, in Wasser gelöst, gesetzt. Die Lösung wurde auf gelinde siedendem Wasserbade, dann über Schwefelsäure concentrirt. Der Körper krystallisirte in dicken, rechtwinkligen Tafeln, die in Wasser leicht löslich waren und bei 158—159° schmolzen.



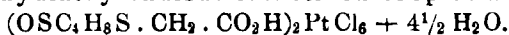
Das Baryumsalz ist eine leichtlösliche Krystallmasse. Ueber ein »basisches« Bromid siehe bei der analogen Verbindung des Diäthylendisulfidthetins.

Die Doppelsalze des Chlorids mit Quecksilberchlorid,

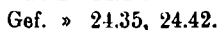
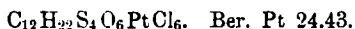
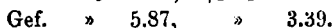
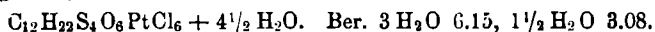


und mit Platinchlorid weichen in Zusammensetzung und Eigenschaften sehr bedeutend von den Doppelsalzen des Diäthylendisulfidthetinchlorids mit denselben Körpern ab, weil jenes nicht wie dieses ein zweierthiges, an der Doppelsalzbildung theilnehmendes Schwefelatom besitzt.

Oxydiäthylendisulfidthetinchloroplatinat,

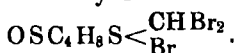


Dieses Salz erscheint in langen, glänzenden, rothgelben, rosettförmig gruppirten Prismen. Die Analyse wurde an umkrystallisirter Substanz ausgeführt. 3 Mol. Wasser gingen im Exsiccator weg, die übrigen 1½ Mol. noch nicht bei 60°, wohl aber bei 100°.



Einwirkung von Brom auf Diäthylendisulfidthetinbromid. Bei Zusatz von 2 At.-Gew. Brom zur Lösung des Bromids wird, wie soeben erwähnt, eine farblose Lösung des Oxydiäthylendisulfidthetinbromids erhalten. Wenn noch 4 At.-Gew. Brom zugesetzt werden, wird eine ebenfalls farblose Lösung erhalten, die ein unbeständiges, dibromsubstituirtes Thetinbromid, $\text{OSC}_4\text{H}_8\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CBr}_2.\text{CO}_2\text{H} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$, enthalten muss. Auf Zusatz von noch mehr Brom fällt ein schweres,

ziegelfarbiges Pulver aus. Es riecht nach Brom und erleidet über Aetzkalk fortwährend Gewichtsverlust; es ist deshalb nicht analysirt worden, aber ohne Zweifel ein Superbromid des eben erwähnten dibromsubstituirtten Thetins. Wenn man es mit Wasser erhitzt, fängt schon bei 40° Entwicklung von Kohlensäure an, und nach längerem Erhitzen bekommt man eine farblose Lösung, aus welcher beim Erkalten glänzende, schwer lösliche, oft zu Bündeln vereinigte Prismen oder Nadeln auskrystallisiren; die Substanz zersetzt sich bei ungefähr 135°; ihre Lösung reagirt neutral. Der neue Körper ist Oxydiäthylendisulfiddibrommethylsulfimbromid,



$\text{C}_5\text{H}_9\text{S}_2\text{OBr}_3$. Ber. C 15.42, H 2.32, S 16.45, Br 61.69.

Gef. » 15.44, » 2.61, » 16.83, » 61.69.

Das Chlorid wurde aus dem Bromid durch Schütteln mit gut ausgewaschenem Chlorsilber dargestellt; es ist dem Bromide ähnlich und zersetzt sich bei etwa 156°. Es giebt ein schwerlösliches Chloroplatinat.

$(\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_2\text{S}_2\text{O})_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 19.01. Gef. Pt 19.08.

Das Nitrat wurde aus dem Bromid mit einer berechneten Menge Silbernitrat erhalten; es krystallisirt gut und ist im Gegensatz zu den Haloidsalzen in Wasser leicht löslich.

Um zu erfahren ob diese Reaction allgemein gültig sei, habe ich auch die Einwirkung von Brom auf Dimethylthetimbromid und von Chlor auf Dimethylthetinchlorid untersucht.

Dimethyldibrommethylsulfverbindungen, $(\text{CH}_3)_2(\text{CHBr}_2)\text{S Ac.}$

Zu einer Wasserlösung des Dimethylthetimbromides wurde Brom unter Vermeidung eines grossen Ueberschusses gesetzt. Ein dickes, rothbraunes Oel, das sicherlich ein Superbromid, $(\text{CH}_3)_2(\text{CBr}_2.\text{CO}_2\text{H})\text{SBr} + x\text{Br}$, war, fiel aus; als Alles auf dem Wasserbade erhitzt wurde, ging der Niederschlag unter Kohlensäure-Entwicklung in Lösung. Diese Lösung wurde vorsichtig mit Brom versetzt, wobei ein schweres, gelbbraunes Krystallpulver ausfiel (das Superbromid $(\text{CH}_3)_2(\text{CHBr}_2)\text{SBr} + x\text{Br}$). Es wurde mit sehr wenig Wasser versetzt und erhitzt, bis eine farblose Lösung erhalten war. Die übelriechende Flüssigkeit konnte nicht concentrirt werden, aber wenn nicht zu viel Wasser zugesetzt war, krystallisirten beim Erkalten grosse, gut ausgebildete, hexagonale Tafeln aus, die sich oft in Winkeln von ungefähr 30° durchkreuzten. Die Substanz schmolz bei 120—121° zur klaren Flüssigkeit, die sich ungeändert bis 170° hielt, worauf sie wegkochte, ohne einen Rückstand zu liefern.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{SBr}_3$. Ber. Br 76.19, S 10.16.

Gef. » 76.16, » 10.18.

Das Chlorplatinat wurde als lange, schmale, in Wasser schwerlösliche Nadeln erhalten.

$(C_3H_7SBr)_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.21. Gef. Pt 22.20.

Dimethyldichlormethylsulfverbindungen,
 $(CH_3)_2(CHCl_2)S Ac.$

Chlor wirkte (langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen) auf eine achtprocentige Lösung von Dimethylthetinchlorid ein, bis das Chlorid dieses Sulfins entstanden war, wonach weiteres Einleiten von Chlor keine Reaction mehr veranlasste. Das Chloroplatinat fiel in feinen, glänzenden Schüppchen aus.

$C_8H_{14}S_2PtCl_{10}$. Ber. Pt 27.85. Gef. Pt 27.76.

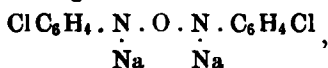
Upsala, Universitätslaboratorium.

442. Julius Schmidt: Ueber die Reduction des Nitrobenzols mit Natrium.

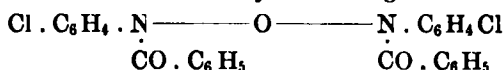
(Eingegangen am 23. Oktober.)

A. W. Hofmann und A. Geyger¹⁾ haben durch Einwirkung von Natrium auf ätherische Lösungen von Chlor- und Brom-Nitrobenzol, sowie von Chlornitrotoluol eigenthümliche Verbindungen erhalten, bei welchen Natrium in die Nitrogruppe eingetreten sein musste.

Speciell die Verbindung des *p*-Chlornitrobenzols mit Natrium, ein schwarzer, äusserst leicht zersetzlicher Körper, wurde in ihren Umsetzungen genauer verfolgt, und aus diesen für die Substanz unter Vorbehalt die Formel aufgestellt:



welche ihre Stütze hauptsächlich in der durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhaltenen Dibenzoylverbindung



fand.

Am Schluss der Abhandlung findet sich die Bemerkung, dass es auf keinerlei Weise gelang, aus Nitrobenzol in ätherischer Lösung die entsprechende schwarze Metallverbindung hervorzubringen.

¹⁾ Diese Berichte 5, 915.