

28. Bror Holmberg: Über die Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf organische Sulfide und Disulfide.

(Eingegangen am 6. Januar 1910.)

In einer früheren Abhandlung über organische Polysulfide¹⁾ habe ich erwähnt, daß Äthyl-disulfid und Disulfidessigsäureäthylester (Dithiodiglykolsäureester) in absolut-alkoholischen Lösungen bei Gegenwart von trockenem Ammoniak Schwefel addieren können, wobei intensiv braunrot gefärbte, sehr labile Verbindungen entstehen, welche nur in ammoniakalischen Lösungen existenzfähig sind. Aus verschiedenen Gründen, wie Langsamkeit der Reaktion oder gleichzeitiger Umwandlung der primär entstandenen Additionsverbindungen, war es nicht möglich, durch Gleichgewichtsbestimmungen die Frage nach der Natur der Reaktion und der Produkte zu entscheiden, sondern es blieb nur der präparative Weg übrig. Wenn auch dieser nicht viel verspricht, habe ich doch meine früheren Versuche mit Äthyl-disulfid und Disulfidessigsäureester fortgesetzt und auch durch einige neue mit Äthylsulfid und *p*-Tolyldisulfid ergänzt. Dabei bin ich zu Resultaten gekommen, welche nur meine alte Auffassung stützen, und diese möchte ich jetzt in folgender Weise formulieren: Organische Sulfide und Disulfide addieren Schwefel und Ammoniak unter Bildung von rotbraunen Verbindungen, welchen die allgemeine Formel R_2S_x, yH_3N zukommt; diese Reaktion ist umkehrbar, und bisweilen wird nur sehr wenig (bei dem Äthylsulfid), bisweilen aber viel (bei dem Disulfidessigsäureester) von dem Additionsprodukt gebildet, ehe das Gleichgewicht erreicht ist. Für die Bestimmung von x und y liegen keine Anhaltspunkte vor. In einigen Fällen (bei den Äthyl- und *p*-Tolyldisulfiden) wandelt sich das primär entstandene Produkt R_2S_x, yH_3N gemäß dem Schema



zum Teil in das entsprechende Tetrasulfid um. Hier kann man also sagen, daß das Ammoniak die Bildung von Tetrasulfid durch Addition von Schwefel an das entsprechende Disulfid katalytisch beschleunigt; die Katalyse wird durch die Bildung von intermediären, rotbraunen Additionsprodukten ermöglicht.

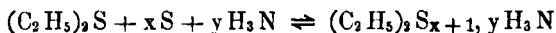
Meine Versuche sind immer noch sehr unvollständig, so daß ich diese Sätze nur unter allem Vorbehalt ausspreche. Ich habe indessen nur sehr wenig Hoffnung, günstigere Verhältnisse bei anderen Sulfiden

¹⁾ Ann. d. Chem. 359, 81.

oder Disulfiden zu finden. Dagegen glaube ich, daß eine Untersuchung der Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Tri- und vielleicht auch auf Tetrasulfide interessante Ergebnisse geben wird, aber ehe ich meine Arbeit in dieser Richtung fortsetzen kann, muß erst eine bequemere Methode zur Darstellung von organischen Trisulfiden aufgefunden werden (vergleiche die nächste Abhandlung). Übrigens ist das Arbeiten mit den Alkylpolysulfiden nicht nur wegen ihres Geruches, sondern auch weil sie, wenn man lange mit ihnen gearbeitet hat, Kopfschmerzen und andere (schwache) Vergiftungssymptome hervorrufen, so unangenehm, daß man nicht gern ununterbrochen mit ihnen umgehen kann. Wenn es also wohl einige Zeit dauern wird, ehe ich mit einer neuen Mitteilung fertig bin, so habe ich darum doch nicht das Gebiet aufgegeben.

Äthylsulfid, Schwefel und Ammoniak.

9 g ($= \frac{1}{10}$ Mol.) Äthylsulfid wurden in 100 g absolutem Alkohol gelöst, 6.4 g ($= \frac{2}{10}$ Atom) Schwefelblüte zugesetzt und dann trocknes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung färbte sich schon während des Durchleitens des Ammoniaks gelblich, und die Farbe wurde immer intensiver, bis die Lösung nach ein paar Tagen rotbraun geworden war. Nach einer Woche wurde der ungelöste Schwefel abfiltriert. Seine Menge betrug fast genau 6.4 g; nur sehr wenig konnte also in Lösung gegangen sein. Das Filtrat wurde in einer offenen Schale an der Luft stehen gelassen. Dabei verschwand die Farbe schnell, wenn das Ammoniak verdunstete, und wenn auch das Äthylsulfid und der Alkohol verdunstet waren, war nur eine winzige Menge fester Schwefel zurückgeblieben. Man dürfte also ein sehr weit nach links liegendes Gleichgewicht:



zwischen Äthylsulfid, Schwefel und Ammoniak in der Lösung haben. Daß sich nicht ein höheres Sulfid aus diesem Additionsprodukt bildet, erklärt sich wohl daraus, daß die Bindung zwischen dem Schwefelatom und den Äthylgruppen, also zwischen Schwefel und Kohlenstoff, so fest ist, daß nicht neue Schwefelatome sich einschieben können. — Durch einen besonderen Versuch habe ich mich überzeugt, daß die Anwesenheit des Äthylsulfids notwendig ist, um die beobachtete rotbraune Farbe hervorzurufen; diese kann also nicht auf Verunreinigungen in den benutzten Reagenzien beruhen. Auf möglicherweise dem Äthylsulfid anhängendem Äthyldisulfid kann die Farbe auch nicht beruhen, denn dann hätte der Verdunstungsrückstand aus flüssigen Polysulfiden bestehen sollen.

Äthyldisulfid, Schwefel und Ammoniak.

13.2 g Äthyldisulfid wurden in ca. 150 g absolutem Alkohol gelöst, 3 Atomgew. = 10.4 g Schwefelblüte zugesetzt und trocknes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung färbte sich hierbei stark gelbbraun. Unter häufigem Umschütteln wurde dann das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, wobei der Schwefel zum Teil in Lösung ging. Nach ein paar Wochen schien sich indessen kein Schwefel mehr zu lösen, und die Farbe der Lösung wurde allmählich blasser, bis sie fast rein gelb oder schwach orange geworden war. Nach drei Monaten wurde der ungelöste Schwefel abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und gewogen: 5.9 g. Also hatten sich 4.5 g aufgelöst. Nachdem der Alkohol in dem Filtrat freiwillig abgedunstet war, blieb ein gelbes Öl zurück, welches beim Abkühlen mit fester Kohlensäure und Äther nicht erstarrte. Es wurde mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und dann bei 12 mm Druck destilliert. Bis zu 77—78° ging eine farblose Flüssigkeit kontinuierlich über, aber danach konnte keine Substanz mehr ohne Zersetzung destilliert werden. Der Rückstand wog 12 g und bestand, wie die Analysen zeigen, jedenfalls zum allergrößten Teil aus Äthyltetrasulfid. Die aus der gelösten Menge Schwefel berechnete Ausbeute an diesem Körper beträgt 13 g. Die Badtemperatur während der Destillation war zum Schluß 100°, und da die Siedepunkte der niedrigeren Äthylsulfide bei dem herrschenden Druck alle unter ca. 80° liegen, kann die analysierte Substanz nicht aus einem Gemisch von niedrigeren und höheren Polysulfiden bestanden haben, sondern muß als durch Addition von Schwefel an das Disulfid gebildetes Tetrasulfid angesehen werden.

0.2235 g Sbzt.: 0.2042 g CO₂, 0.1019 g H₂O. — 0.2359 g Sbzt.: 0.2151 g CO₂, 0.1100 g H₂O. — 0.0878 g Sbzt.: 0.4379 g BaSO₄.

(C₂H₅)₂S₄. Ber. C 25.76, H 5.41, S 68.83.
Gef. » 24.92, 24.87. » 5.10, 5.22, » 68.48.

p-Tolyldisulfid, Schwefel und Ammoniak.

7.5 g (= $\frac{6}{100}$ Mol.) *p*-Tolylmercaptan wurden in Äther gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Sulfurylchlorid, auch in Äther gelöst, versetzt. Als die Reaktion zu Ende gegangen war, wurde die Lösung mit Wasser gewaschen und dann mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Der Äther wurde dann abdestilliert, wobei das gebildete *p*-Tolyldisulfid als schwach gelbliches Öl zurückblieb. Dieses wurde nicht weiter gereinigt, sondern in ca. 100 g absolutem Alkohol gelöst und mit $\frac{6}{100}$ Atomgew. = 2 g Schwefelblüte versetzt, wonach die Lösung mit trockenem Ammoniak gesättigt wurde. Unter

häufigem Umschütteln wurde das Gemisch dann bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Der Schwefel löste sich langsam, und die Lösung färbte sich gelbbraun, aber allmählich verblich die Farbe und wurde schließlich schwach gelblichrot. Nach einigen Wochen wurde eine kleine Menge ungelösten Schwefels abfiltriert, und als dann das Ammoniak und der Alkohol abdunsteten, schieden sich kleine gelbliche Blättchen aus, welche mit einer kleinen Menge einer ölförmigen Substanz verunreinigt waren und darum aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Eigentümlicherweise zeigte die Substanz dann den Schmelzpunkt des *p*-Tolyltetrasulfids, 75°, aber die Analysen zeigen, daß sie aus einem Gemisch von Di- und Tetrasulfid, mit dem letzteren in geringem Überschuß, bestand. *p*-Tolytrisulfid konnte es nicht sein, denn teils konnte die Zusammensetzung durch Umkrystallisieren geändert werden, und übrigens sind die Eigenschaften des *p*-Tolytrisulfids andere, als diejenigen dieses Gemisches (siehe die folgende Mitteilung).

0.1442 g Sbst.: 0.3137 g CO₂, 0.0677 g H₂O. — 0.1080 g Sbst.: 0.2820 g BaSO₄.

(CH₃.C₆H₄)₂S₄. Ber. C 54.13, H 4.55, S 41.32.

(CH₃.C₆H₄)₂S₂ + (CH₃.C₆H₄)₂S₄. » » 60.37, » 5.07, » 34.56.

Gef. » 59.33, » 5.25, » 35.85.

Ein anderes Präparat von derselben ursprünglichen Portion ergab S = 36.7%.

In einem zweiten Versuch wurde reines *p*-Tolyldisulfid verwendet. Dieses wurde durch freiwillige Oxydation einer Lösung von *p*-Tolylmercaptan in wäßriger Kalilauge an der Luft dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert, wobei es als dünne, farblose, glänzende Blättchen oder flache Prismen vom Schmp. 46° erhalten wurde. 2.5 g von diesem Disulfid wurden in ca. 100 g absolutem Alkohol gelöst und dann wie in dem vorigen Versuch behandelt. Nach einer Woche waren 0.5 g Schwefel in Lösung gegangen. Neuer Zusatz von Schwefel und Durchleiten von Ammoniak brachte nicht mehr Schwefel in Lösung. Nach Filtrieren und Abdunsten des Ammoniaks und des Alkohols blieb ein gelblicher Körper zurück, welcher nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 65—70° und einen Schwefelgehalt von 38.5% zeigte. Je verdünnter die Lösung ist, desto mehr Tetrasulfid scheint sich also zu bilden. Im übrigen verhält sich das *p*-Tolyldisulfid gegen Schwefel und Ammoniak qualitativ vollständig wie das Äthylidisulfid.

Disulfidessigsäure-äthylester, Schwefel und Ammoniak.

Das Ergebnis meiner früheren Versuche war, daß eine mit Ammoniak gesättigte Lösung von Disulfidessigsäureester in absolutem

Alkohol reichliche Mengen von Schwefel aufzunehmen vermag, wobei die Lösung sich intensiv rotbraun bis braunschwarz färbt. Versucht man, die gebildete Verbindung mit Äther zu fällen, so erhält man ein braunschwarzes Öl, welches sich sogleich in die Komponenten Disulfidessigsäureester, Schwefel und Ammoniak zersetzt. Diese Zersetzung wird auch hervorgerufen, wenn man das Ammoniak in irgend einer Weise, wie z. B. durch Evakuieren oder durch Abdunsten an der Luft, wegschafft. Auch durch Verdünnen einer in Bezug auf Schwefel und Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung des Disulfidessigsäureesters mit mehr Alkohol kann man das Gleichgewicht so verschieben, daß Schwefel auskristallisiert. Der folgende Versuch wurde angestellt, weil ich sehen wollte, ob man nicht durch längere Einwirkung von Ammoniak zu Amidverbindungen gelangen könnte. Dies war tatsächlich auch der Fall, aber auch diese ließen sich nicht isolieren, sondern verhielten sich ganz wie die aus dem Ester entstandenen Produkte.

5 g Disulfidessigsäureäthylester¹⁾ wurden in 50 g absolutem Alkohol gelöst, 5 g Schwefelblüte zugesetzt und das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur mit trockenem Ammoniak gesättigt. Der Schwefel löste sich dabei sehr schnell, und als nach ein paar Stunden fast die ganze Menge gelöst war, wurden noch 5 g zugesetzt. Am folgenden Tage wurde der ungelöste Schwefel abfiltriert, gewaschen und gewogen. In Lösung waren 5.9 g gegangen, was in dem Gleichgewicht

$$(C_2H_5OOC.CH_2)_2S_2 + xS + yH_3N \rightleftharpoons (C_2H_5OOC.CH_2)_2S_x + 2yH_3N$$

einem Schwefelgehalt von wenigstens $x + 2 = 11$ entspricht.

Das Filtrat war schwarzbraun und etwas dickflüssig. Es wurde von neuem mit Ammoniak gesättigt und dann sich selbst überlassen. Nach sechs Wochen hatte die Lösung sich scheinbar nicht verändert. Sie wurde jetzt in eine offene Schale gegossen, und als dann der Alkohol und das Ammoniak verdunsteten, blieb eine feste gelbliche Masse zurück, aber kein Ester war mehr zu finden. Das feste Produkt wurde mit heißem Alkohol gewaschen, wobei die ganze Menge

¹⁾ Dieser Ester wurde in folgender Weise dargestellt: Mercaptoessigsäure (Thioglykolsäure) wurde mit Sulfurylchlorid oxydiert, die so erhaltene Disulfidessigsäure mit absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure esterifiziert, und der Ester nach Waschen mit Wasser und Trocknen bei 15 mm Druck destilliert. Sdp. 167–170°. Wenn etwa $\frac{2}{3}$ überdestilliert waren, begann das Destillat sich etwas gelblich zu färben, und eine geringe Zersetzung wurde beobachtet, was auf einigen Verunreinigungen in dem Rohprodukt beruhen dürfte. (Vergleiche T. S. Price und D. F. Twiss, Journ. Chem. Soc. 1908, 1648.)

gelöster Schwefel rein zurückgewonnen wurde. Aus dem Alkohol kristallisierten beim Erkalten etwas gelblich mißfarbene Blätter von Disulfidessigsäure-amid. Schmp. 156—157° (unkorr.).

0.0750 g Sbst.: 9.90 ccm N (16°, 760 mm).

(H₂N.CO.CH₃)₂S₂. Ber. N 15.58. Gef N 15.32.

Daß das zweite Gleichgewicht, die Bildung von Tetrasulfidverbindungen, nicht bei den Disulfidessigsäurederivaten bemerkbar ist, steht damit in Übereinstimmung, daß der Tetrasulfidessigsäureester von Ammoniak zuerst in Schwefel und Disulfidessigsäureester gespalten wird; erst wenn die Konzentration des Ammoniaks groß genug ist, löst sich der Schwefel wieder. Dies Verhalten des Tetrasulfidessigsäureesters dürfte in Zusammenhang mit der großen Empfindlichkeit aller höheren Polysulfidsäuren gegen alkalische Reagenzien überhaupt stehen.

Anhang:

Über die Konstitution der anorganischen Polysulfide.

In meiner oben zitierten Abhandlung habe ich auch einige Worte über die Konstitution der anorganischen Polysulfide geäußert. Nachdem ich gezeigt hatte, daß die Reaktionen zwischen Alkalipolysulfiden und Halogenäthern keinen Rückschluß auf die Konstitution der ersteren erlauben¹⁾, habe ich mich für die Küstersche Formulierung M₂S_x erklärt. Diese schien mir ihres hypothesenfreien Charakters wegen besonders geläufig, und dies um so mehr, als jetzt das Schreiben von komplizierten nichtssagenden »Konstitutionsformeln« für die einfachsten anorganischen Verbindungen, ja sogar für die Elemente, immer mehr um sich greift. Da die durch Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf die organischen Sulfide und Disulfide entstehenden Lösungen in vielen Eigenschaften an die Alkalipolysulfidlösungen erinnern, hoffte ich, durch diese Untersuchung einige neue Andeutungen für die Auffassung der letzteren erhalten zu können. Dies ist auch insoweit der Fall gewesen, als ich die Annahme für zulässig halte, daß Verbindungen mit einfachen Schwefelketten farblos, oder nur schwach gelblich sind; bräunliche Farben sollen dann die Gegenwart von größeren Atomkomplexen S_x andeuten. Ob man aber M₂S_x

¹⁾ Die Abhandlungen von J. J. Blanksma, Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 121—147 [1901], hatte ich übersehen, worauf der Verfasser selbst mich in freundlichster Weise aufmerksam machte. — Über die in fester Form isolierbaren Alkalipolysulfide habe ich mich nicht geäußert; ich hatte also keinen direkten Grund, die Untersuchungen von W. P. Bloxam, Ztschr. f. anorg. Chem. **60**, 113 [1908], zu erwähnen.

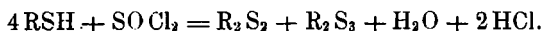
(Küster) oder M_2S_2, S_x (Spring und Demarteau) schreiben soll, möchte ich unerörtert lassen. Übrigens werden die anorganischen Polysulfide jetzt von mehreren Seiten so eifrig bearbeitet, daß ich sie außer dem Rahmen meiner Arbeit lassen muß.

Lund, Universitätslaboratorium, Dezember 1909.

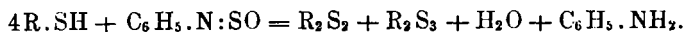
29. Bror Holmberg: Über *p*-Tolyltrisulfid.

(Eingegangen am 6. Januar 1910.)

Bei einer früheren Gelegenheit¹⁾ habe ich erwähnt, daß Mercaptane mit Thionylchlorid unter Bildung von Disulfid, Trisulfid, Wasser und Chlorwasserstoff reagieren, gemäß der Gleichung:



Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob auch andere Thionylverbindungen in ähnlicher Weise auf Mercaptane einwirken können. Wie ich jetzt gefunden habe, ist dies wenigstens mit dem Thionylanilin der Fall. Sowohl Äthylmercaptan wie Mercaptoessigsäure (Thioglykolsäure) und ihr Äthylester reagieren so heftig mit Thionylanilin, daß man zweckmäßig zuerst die Reagenzien mit Äther oder Tetrachlorkohlenstoff verdünnt. Es ist jedoch meist nicht möglich, ohne große Mühe aus den Reaktionsprodukten reine Verbindungen zu isolieren. Dies gelingt aber sehr leicht, wenn man mit *p*-Tolylmercaptan arbeitet, denn hier scheidet sich das gebildete Trisulfid freiwillig in fester Form aus. Hierdurch wird zur Genüge bewiesen, daß das Thionylanilin ähnlich wie das Thionylchlorid reagiert:



Das gebildete Wasser wandelt indessen einen Teil des Thionylanilins in schwefligsaures Anilin um, und hierdurch wird es begreiflich, daß die Isolierung von reinen Substanzen auf Schwierigkeiten stößt. Möglicherweise wird das Thionylanilin zuerst von dem Mercaptan zu Thionitrosobenzol, $C_6H_5.NS$, reduziert. Könnte man also diese Verbindung darstellen, so sollte es möglich sein, Mercaptane in Trisulfide überzuführen, ohne sie mit den schwer abzutrennenden Disulfiden gemischt zu erhalten.

Die Einwirkung von Thionylanilin²⁾ auf *p*-Tolylmercaptan ist nicht besonders heftig. 7 g Thionylanilin und 10 g *p*-Tolylmercaptan

¹⁾ Ann. d. Chem. **359**, 81.

²⁾ Nach A. Michaelis, diese Berichte **24**, 746 [1891], dargestellt und dann durch Destillieren unter vermindertem Druck gereinigt. Als Siedepunkt habe ich $Sdp_{10} = 87^\circ$ und $Sdp_{24} = 98^\circ$ beobachtet.