

Die Strukturchemie hat also nur diesen Fällen Rechnung zu tragen. Die molekulartheoretischen Betrachtungen lassen sich dann zur fernerer Unterteilung dieser beiden Klassen verwenden. Die in dieser Weise aufzustellenden Strukturformeln werden uns dann zu den Begriffen der geometrischen, optischen, desmotropen bzw. Stereo-Isomeren usw. führen. Wie man sieht, finden wir hier als wahrscheinlichen Schluß dasjenige, was in dem oben verurteilten Gedankengange den hypothetischen Ausgangspunkt bildete: den Zusammenhang zwischen Isomerie und der molekularen Konfiguration. Die Tatsache, daß es wünschenswert ist, einen sicheren Ausgangspunkt zu besitzen, brachte mich denn auch dazu, das oben Mitgeteilte niederzuschreiben.

Es braucht wohl nicht näher darauf hingewiesen zu werden, daß die obigen Betrachtungen denjenigen Focks<sup>1)</sup> in seiner zitierten Abhandlung über die phasenisomeren Zimtsäuren gegenüberstehen. Dies gilt nicht nur in Bezug auf den dritten Absatz auf S. 4527, sondern gleichfalls für den ganzen Gedankengang der beiden folgenden Seiten. Auf Grund des soeben Erörterten kann ich ebenso wenig der Erklärung Liebermanns<sup>2)</sup> beipflichten, in welcher er zur Erläuterung des Verhaltens der Calciumsalze der Zimtsäure die Annahme macht, daß in einer homogenen Lösung noch ein Unterschied zwischen Phasenisomeren vorliege.

van 't Hoff-Laboratorium, Utrecht, Dezember 1909.



### 86. J. v. Braun und A. Trümpler: Über das Tetrahydrothiophen und das *cyclo*-Penthamethylensulfid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. Februar 1910.)

Während die Leichtigkeit, mit welcher rein kohlenstoffhaltige oder kohlenstoff- und stickstoffhaltige Ringkörper sich bilden, bekanntlich dort eine große ist, wo geschlossene Komplexe von fünf oder sechs Gliedern entstehen können und im allgemeinen dann abnimmt, wenn diese Zahl sinkt oder steigt, haben sich im Laufe der Zeit für solche cyclische Körper, an deren Ringkomplex neben dem Kohlenstoff auch noch Schwefel beteiligt ist, recht eigenartige Verhältnisse herausgestellt. Während in Anbetracht der leicht, zum Teil sogar quantitativ erfolgen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 4527 [1909].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 4669 [1909].

den Bildung solcher Verbindungen, wie des viergliedrigen Duplosulfacetons,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2$  [aus Aceton und Phosphortrisulfid]<sup>1)</sup>, des fünfgliedrigen Trimethylenedisulfids  $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \end{smallmatrix} \text{CH}_2$  [aus Äthylenmercaptan und Formaldehyd]<sup>2)</sup>, des sechsgliedrigen Trithioformaldehyds,  $\text{S} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \end{smallmatrix} \text{CH}_2$  [aus Formaldehyd und Schwefelwasserstoff]<sup>3)</sup>, oder der gleichfalls sechsgliedrigen Tetramethylenedisulfide,  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{R}$  [aus Trimethyleumercaptan und Aldehyden]<sup>4)</sup>, ferner der siebengliedrigen Disulfide,   $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{R}$  [aus Xylylensulphhydrat und Aldehyden]<sup>5)</sup> und endlich sogar der sechzehn- bis achtzehngliedrigen Tetrasulfide, welche neuerdings Autenrieth bei seinen interessanten Versuchen aus Pentamethylenthio glykol, *m*- und *p*-Xylylensulphhydrat mit Aldehyden gewonnen hat<sup>6)</sup>, man zum Schluß gelangen könnte, daß bei Gegenwart von mehreren Atomen Schwefel die Bildung einer geschlossenen Kette überhaupt keine Funktion mehr der Gliederzahl ist, haben die spärlichen, bis jetzt ausgeführten Versuche über die Bildung von Ringen mit nur einem Schwefelatom ein anderes, nicht weniger auffallendes Resultat ergeben: sie haben gezeigt, daß der leichten Bildung des Thiophens eine recht wenig glatte Bildung des ringhomologen Penthiofens gegenübersteht<sup>7)</sup>, andererseits aber auch ergeben, daß sich das fünfgliedrige cyclische Sulfid   $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \end{smallmatrix}$  wider Erwarten nur mit sehr schlechter Ausbeute (aus *o*-Xylylenbromid und Kaliumsulfid) bildet<sup>8)</sup>. Unter diesen Umständen schien es uns verlockend, der Frage nach der Bildung cyclischer Monosulfide etwas näher zu treten, und zwar die Untersuchung dieser Frage zunächst unter den denkbar einfachsten Verhältnissen in Angriff zu nehmen:

<sup>1)</sup> Wislicenus, Ztschr. f. Chem. **1869**, 324; Autenrieth, diese Berichte **20**, 375 [1887].

<sup>2)</sup> Fasbender, diese Berichte **20**, 460 [1887]; **21**, 1473 [1888]. Baumann und Walter, diese Berichte **26**, 1129 [1893].

<sup>3)</sup> A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. **145**, 357 [1868]; Baumann, diese Berichte **23**, 69 [1890].

<sup>4)</sup> Autenrieth und Wolff, diese Berichte **32**, 1375 [1899].

<sup>5)</sup> Autenrieth und Hennings, diese Berichte **34**, 1772 [1901].

<sup>6)</sup> Diese Berichte **41**, 4249 [1908]; **42**, 4346, 4357 [1909].

<sup>7)</sup> Krekeler, diese Berichte **19**, 3266 [1886].

<sup>8)</sup> Vgl. Leser, diese Berichte **17**, 1824 [1884]; Hjelt, diese Berichte **22**, 2904 [1889].

das Versuchsmaterial so zu wählen, daß weder Ringkörper mit mehrfachen Bindungen, noch solche mit Verästelungen der Ringkette entstehen, sondern einfache nach der allgemeinen Formel  $(\text{CH}_2)_x > \text{S}$  gebaute cyclische Produkte sich bilden.

Die hier mitzuteilenden Versuche erstreckten sich auf das Verhalten der 1.4-Dihalogenderivate des Butans und der 1.5-Dihalogenderivate des Pentans gegen Schwefelkalium. Sie haben gezeigt, daß im ersteren Fall der Fünfring  $(\text{CH}_2)_4 > \text{S}$  glatt und fast quantitativ entsteht, während die Bildung des Sechsrings  $(\text{CH}_2)_5 > \text{S}$  nur in geringem Betrage erfolgt und gegen die Bildung isomerer hochmolekularer Verbindungen zurücktritt. Unsere Versuche stützen also das Resultat Krekeler's (l. c.), welcher gefunden hat, daß die  $\alpha$ -Methyladipinsäure sich mit Schwefelphosphor nur in geringem Betrage zum methylierten Penthiophen umsetzt, während aus der Bernsteinsäure und ihren Derivaten leicht die Bildung von Thiophenkörpern erfolgt; andererseits aber harmonisieren unsere Versuche gar nicht mit der spärlichen Umwandlung des *o*-Xylylenbromids in das zugehörige Sulfid. Wie weit das Auftreten einer Doppelbindung in der Tetramethylenkette die Neigung zum Ringschluß herabdrückt, wie weit ferner diese Neigung abnimmt, wenn man von der Pentamethylenkette zu den homologen Ketten aufsteigt, hoffen wir demnächst entscheiden zu können; schon heute können wir indessen sagen, daß die Bildung der Schwefel-Kohlenstoff-Ringem mit nur einem Schwefelatom offenbar anderen Gesetzen unterworfen ist, als wir sie für die Stickstoff-Kohlenstoff-Ringe kennen. Insbesondere erscheint es uns bemerkenswert, daß die bei der Pentamethylensulfid-Bildung beobachteten Erscheinungen vollkommen in Parallele zu setzen sind mit der von dem einen von uns vor einiger Zeit<sup>1)</sup> untersuchten intramolekularen Alkylierung des 6-Bromhexylamins,  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2$ , während der fast quantitative Ringschluß der Tetramethylensulfids dem glatten intramolekularen Ringschluß des 5-Bromamylamins,  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH}_2$  ganz analog ist.

#### Pentamethylen-sulfid, $(\text{CH}_2)_5 > \text{S}$ .

Wenn man Kaliumsulfid in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 1.5-Dibrompentan zusammenbringt, so erfolgt zwar eine Umsetzung unter Abscheidung von Bromkalium; sie ist aber eine ziemlich langsame, und selbst nach mehrstündigem Kochen ist das Reaktionsprodukt noch stark bromhaltig. Viel bequemer bedient man sich des 1.5-Dijod-pentans setzt man zu einer wäßrigen, möglichst konzentrierten Lösung von Kaliumsulfid, das man mit Rücksicht auf seine Hydrolyse,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 3083 [1905].

in Überschuß anwendet, eine alkoholische Lösung von Pentamethylenjodid, so erwärmt sich die Flüssigkeit sehr bald, und ohne, daß es einer äußeren Wärmezufuhr bedarf, ist die Reaktion in kurzer Zeit zu Ende. Wenn man nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnt, Äther zusetzt und die höchst widerlich riechende Flüssigkeit durchschüttelt, so erhält man 1. eine wäßrige Schicht, die das gebildete Jodkalium und das überschüssige Schwefelkalium enthält, 2. eine jodfreie ätherische Lösung, in welcher das cyclische Sulfid enthalten ist, und 3. eine zwischen den beiden Schichten in sehr reichlicher Menge suspendierte, graue, amorphe Masse. Man läßt die wäßrige Schicht ab, und unterwirft die ätherische nebst der festen Abscheidung einer Destillation mit Wasserdampf. Dabei geht neben dem Äther vollständig und schnell das Pentamethylensulfid über, während im Destillierkolben der oben erwähnte feste Körper als langsam erstarrendes Öl zurückbleibt. Das über Chlorcalcium getrocknete Pentamethylensulfid stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von geradezu unerträglichem Geruch dar und siedet völlig konstant bei  $141^{\circ}$ .

0.1043 g Sbst.: 0.2392 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_5\text{H}_{10} > \text{S}$ . Ber. S 31.4. Gef. S 31.5<sup>1)</sup>.

Es ist beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien und läßt sich stundenlang damit ohne Veränderung erwärmen. Mit Jodmethyl verbindet es sich leicht zum Jodmethylat, welches nicht hygroskopisch, in Alkohol in der Kälte schwer löslich ist und daraus in prachtvollen, glasglänzenden Krystallen erhalten werden kann. Es verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen, bei  $192^{\circ}$ .

0.1932 g Sbst.: 0.1859 g  $\text{AgJ}$ .

$\text{C}_5\text{H}_{10} > \text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{J} \end{smallmatrix}$ . Ber. J 52.05. Gef. J 52.00.

Das der Jodverbindung entsprechende Chlormethylat zieht an der Luft schnell Feuchtigkeit an; das zugehörige Platinsalz ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei  $225^{\circ}$ .

Die Ausbeute an dem Pentamethylensulfid ist eine nur geringe: aus 100 g Dijodpentan erhält man im Durchschnitt bloß 9 g (nicht ganz 30 % der Theorie), während fast der ganze Rest des Dijodpentans sich in Form des oben erwähnten, in Äther unlöslichen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Körpers wiederfindet. Die Reinigung dieser

---

<sup>1)</sup> Die Elementaranalyse sowohl des Penta-, als auch des Tetramethylensulfids liefert bei der leichten Flüchtigkeit dieser Verbindungen genau so wie dies bereits früher bei manchen Sulfiden beobachtet worden ist, keine genauen Resultate. Sofort nach dem Zertrümmern des Gläschens im Verbrennungsrohr macht sich in den Absorptionsapparaten der Sulfidgeruch bemerkbar und die erhaltenen Werte fallen um 0.6—1% zu niedrig aus.

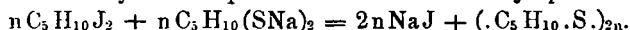
auch im Vakuum nicht destillierbaren Verbindung ist nicht leicht: sie wird zwar von Chloroform aufgenommen, scheidet sich aber daraus beim Verdunsten oder auf Zusatz von Alkohol resp. Äther in gummiartiger Form ab und erstarrt nur ganz langsam zu einer harten, nicht pulverisierbaren Masse, die bei ca. 45° erweicht und bei 65° ganz geschmolzen ist, nur Spuren von Jod enthält und in ihrem Aussehen ganz an dasjenige Nebenprodukt  $[(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}]_x$  erinnert, welches neben dem Hexamethylenimin aus Bromhexylamin entsteht. Darauf, daß auch das schwefelhaltige Produkt eine — oder vielleicht ein Gemenge mehrerer — mit  $\text{C}_5\text{H}_{10} > \text{S}$  polymerer Verbindungen  $[(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{S}]_x$  darstellt, weisen die Analysen hin, welche ein nahe mit der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}$  stimmendes Resultat ergeben:

0.1936 g Sbst.: 0.4235 g  $\text{CO}_2$ , 0.1733 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1018 g Sbst.: 0.2186 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}$ . Ber. C 58.82, H 9.8, S 31.4.

Gef. » 59.60, » 9.9, » 29.5,

und darauf deutet auch die Beobachtung, daß man ein Produkt von ganz ähnlicher Beschaffenheit und fast dem gleichen Erweichungs- und Schmelzpunkt erhält, wenn man zu einer Lösung von 2 At. Natrium und 1 Mol. Pentamethylenmercaptan in Alkohol 1 Mol. Dijodpentan zusetzt:



Tetrahydro-thiophen,  $(\text{CH}_2)_4 > \text{S}$ .

Die Bildung des Tetramethylensulfids erfolgt unter genau denselben Bedingungen, wie die seines Ringhomologen, nur ist das Reaktionsprodukt in Äther vollständig löslich. Verdampft man den Äther nach dem Trocknen über Chlorcalcium, so hinterbleibt eine fast farblose Flüssigkeit, die bei 119° konstant überdestilliert; erst ganz gegen Schluß steigt die Temperatur ein wenig, und es hinterbleibt ein sehr unbedeutender, schwach jodhaltiger Rückstand.

0.1895 g Sbst.: 0.4950 g  $\text{BaSO}_4$ .

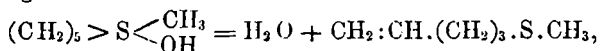
$\text{C}_4\text{H}_8 > \text{S}$ . Ber. S 36.36. Gef. S 35.89.

Die Ausbeute an dem Sulfid kommt der Theorie nahe, wenn man auch diejenige kleine Menge berücksichtigt, die sich mit dem Äther zusammen verflüchtigt, und die man aus dem ätherischen Destillat als Jodmethylverbindung gewinnen kann. Auch das Jodmethylat des Tetramethylensulfids ist in kaltem Alkohol schwer löslich, nicht hygroskopisch und krystallisiert sehr schön. Es verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen, bei 185—190°.

0.1182 g Sbst.: 0.1202 g  $\text{AgJ}$ .

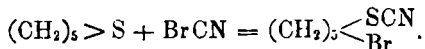
$\text{C}_4\text{H}_8 > \text{S} < \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{J}}{\text{C}}}$ . Ber. J 55.21. Gef. J 55.0.

Sowohl das Tetra- wie das Pentamethylensulfid sind nach verschiedenen Richtungen hin außerordentlich reaktionsfähige Substanzen: durch Kaliumpermanganat werden sie genau so wie Sulfide mit offenem Bau angegriffen und aller Wahrscheinlichkeit nach in die zugehörigen Sulfone übergeführt; ihre Jodmethylate liefern nach dem Ersatz des Halogens gegen Hydroxyl bei der Destillation flüchtige Sulfide, die, wie es scheint, mit den Ausgangssulfiden nicht identisch sind, ihre Entstehung also offenbar derselben Reaktion verdanken, die man bei cyclischen Basen schon längst unter dem Namen der Hofmannschen Aufspaltung kennt.



und die bereits einmal V. Meyer an dem schwefelreicheren Diäthylen-disulfid durchgeführt hat<sup>1)</sup>.

Mit Bromcyan endlich reagieren sie energisch, und in Analogie zu dem Verhalten vieler tertiärer, cyclischer Basen gegen Bromcyan<sup>2)</sup> halten wir es für sehr wahrscheinlich, daß hierbei eine Sprengung des Ringes statthat, die zu einem offenen gebromten Rhodanid führen muß:



Zu unserem großen Bedauern haben wir uns mit einer nur ganz flüchtigen Untersuchung dieser Reaktionen begnügen müssen und werden wohl in absehbarer Zeit nicht in der Lage sein, sie weiterzuführen. Nicht etwa aus Mangel an Ausgangsmaterial, sondern weil die beiden Sulfide einen derartig durchdringenden, unerträglichen Geruch aufweisen, daß ein Arbeiten mit ihnen — wenigstens in einem Unterrichtslaboratorium — sich auf die Dauer überhaupt nicht durchführen läßt.

Wir möchten daher zum Schluß nur erwähnen, daß das Pentamethylen-rhodanid,  $\text{NCS} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{SCN}$ , in welches es vielleicht gelingen wird, das Pentamethylensulfid durch Aufspaltung mit Bromcyan und Kondensation mit Rhodankalium zu verwandeln — und dadurch natürlich exakt seine Konstitution als eines sechsgliedrigen Ringgebildes zu beweisen —, sehr leicht aus Dibrompentan und Rhodankalium entsteht und im Gegensatz zum Di- und Trimethylenrhodanid einerseits unzersetzt flüchtig und andererseits ohne reizende Wirkung auf die Schleimhäute ist. Es stellt eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit dar, die auch bei längerem Verweilen in Eis nicht erstarrt und unter 11 mm Druck bei 221—222° destilliert.

<sup>1)</sup> Vergl. Ann. d. Chem. **240**, 305 [1887].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 3914 [1907]; **42**, 2036 [1909].

0.2339 g Sbst.: 0.3845 g CO<sub>2</sub>, 0.1201 g H<sub>2</sub>O. — 0.1192 g Sbst.: 15.6 ccm N (16.5°, 734 mm).

NCS.(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.SCN. Ber. C 45.16, H 5.4, N 15.05.

Gef. » 44.83, » 5.7, » 14.70.

Durch Salpetersäure wird es zu einer Disulfosäure oxydiert, welche der Erwartung zufolge nur als Sirup erhalten werden konnte.

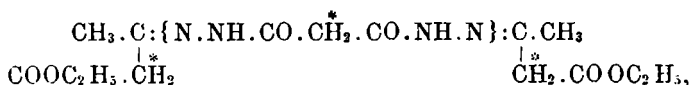
### 87. Carl Bülow und Carl Bozenhardt:

#### Über die Darstellung und die Spaltungsprodukte der Isonitrosoverbindungen der Bis-{acetessigester}-malonyl-dihydrazons.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. Februar 1910.)

Durch frühere Versuche Bülows<sup>1)</sup> und seines Mitarbeiters Bozenhardt<sup>2)</sup> ist der Beweis geliefert worden, daß im Bis-{acetessigester}-malonyldihydrazon,



drei reaktionsfähige Methylengruppen vorhanden sind, und daß die Beständigkeit der sich von ihm ableitenden Azokombinationen eine Funktion ihres symmetrischen Aufbaues ist. Demgemäß bildet sich unter normalen Kuppelungsbedingungen aus Malonyldihydrazon und Phenyl diazoniumchlorid das stabile, zentrobilateral-symmetrische Bis-{[anilin-azo]-acetessigester}-mesoxalylphenylhydrazon-dihydrazon selbst dann, wenn man nur ein einziges Molekül des diazotierten Amins auf ein Molekül des »Komponenten« einwirken läßt.

Diesen Ergebnissen zufolge hätte man erwarten sollen, daß salpetrige Säure, deren Verhalten gegen 1.3-Ketoester-acylhydrazone bis jetzt noch nicht untersucht worden ist, in ganz ähnlicher Weise mit Bis-[acetessigester]-malonyldihydrazon reagiere. Dann müßte das zentro-bilateral-symmetrische Bis-[isonitroso-acetessigester]-mesoxalylloxim-dihydrazon entstehen. Dem ist jedoch nicht so; denn wenn man Natriumnitrit in

<sup>1)</sup> Bülow, diese Berichte **41**, 641 [1908].

<sup>2)</sup> Bülow und Bozenhardt, diese Berichte **42**, 4784 [1909]; **43**, 234 [1910].