

es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag, der abgesaugt und getrocknet wurde. Die Substanz schmilzt zwischen 98 und 99° unter vorhergehendem Sintern. Wie aus der Analyse zu ersäen ist, wurde das Doppelsalz in Form des Hydrates und nicht in Form des Anhydrides erhalten.

0.3773 g Sbst.: 0.3900 g CO<sub>2</sub>, 0.0112 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>TeHgNO<sub>4</sub>. Ber. C 28.54, H 2.54.

Gef. » 28.19, » 3.29.

Brüssel, am 4. August 1915.

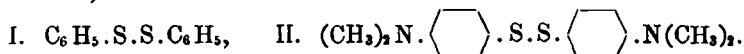
### 179. H. Lecher: Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels. II<sup>1)</sup>. Über das Thiophenol-quecksilber.

[Aus dem Chem. Laborat. der Königl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 11. August 1915.)

#### F a r b e.

Vor kurzer Zeit<sup>1)</sup> teilte ich die Beobachtung mit, daß die Farben gewisser aromatischer Disulfide durch die Temperatur relativ stark beeinflußt werden. Ich beobachtete diese Erscheinung vorläufig beim Phenyldisulfid (Formel I) und bei dem 1.1'-Bis-dimethyl-amino-diphenyl-4.4'-disulfid (*p*-Dimethylanilino-disulfid, Formel II):



Beide Disulfide färben sich bei Temperatursteigerung tiefer, bei Temperaturabnahme höher, ohne daß hierbei eine chemische Veränderung nachweisbar ist. Diese Farbänderungen ließen sich bei den Lösungen und Schmelzen, sowie auch bei dem krystallisierten *p*-Dimethylanilino-disulfid<sup>2)</sup> beobachten.

So ist z. B. das feste *p*-Dimethylanilino-disulfid beim Siedepunkte flüssiger Luft weißgelb, bei Zimmertemperatur gelb, bei 100° dunkelgelb.

Aus Gründen, die hier nicht neuerlich erörtert werden sollen, nahm ich an, daß als Ursache dieser Farbwechsel eine Änderung der Atomfolge und Molekulargröße nicht in Betracht käme, wohl aber

<sup>1)</sup> Erste Mitteilung B. 48, 524 [1915].

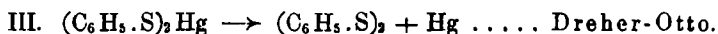
<sup>2)</sup> Das feste Phenyldisulfid ist farblos und schmilzt schon bei 60—62°; daher kann hier die Erscheinung nur an der gelben Schmelze oder Lösung gezeigt werden.

eine Änderung der Valenzkräfte. Es sollte beim Erwärmen parallel mit der Farbvertiefung eine allmähliche Auflockerung der Schwefel-Schwefel-Bindung erfolgen; eine solche konnte ich auch durch einige Umsetzungen wahrscheinlich machen.

Diese Erklärungsart nimmt also an, daß in bestimmten Fällen das Auflockern einer Valenz chromophor wirke.

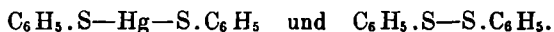
Um die Zulässigkeit dieser Annahme anderweitig zu prüfen, wurde nun eine Substanz untersucht, die thermisch dissoziiert. Wenn nämlich eine derartige Verbindung A . B bis nahe an jene Temperatur erwärmt wird, bei welcher der Zerfall in A + B beginnt, so muß bis dahin auch eine Auflockerung der Valenz zwischen A und B erfolgen; denn diese Lockerung ist es ja, welche bei der erwähnten Temperatur schließlich den partiellen Zerfall verursacht.

Ein geeignetes Untersuchungsobjekt schien das Thiophenolquecksilber (Formel III) zu sein. Denn E. Dreher und R. Otto<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß diese Verbindung in der Wärme in Phenyldisulfid und Quecksilber zerfällt:



Erwärmt man also dieses Mercaptid bis nahe an die Temperatur, bei welcher die Dissoziation beginnt, so erfolgt sicherlich dabei eine Lockerung der Schwefel-Quecksilber-Bindungen; diese soll nach meiner Annahme chromophor wirken.

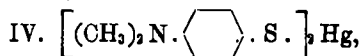
Es sei auch darauf hingewiesen, daß die Gruppen  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{S}.$ , die an der gelockerten Valenz hängen, die gleichen sind, die auch im Phenyldisulfid an der locker werdenden Bindung sitzen:



Mit Rücksicht auf diesen Umstand ließ sich erwarten, daß die chromophore Valenzauflockerung beim Thiophenolquecksilber eine sichtbare Farbvertiefung bewirken würde, ähnlich wie beim Phenyldisulfid selbst.

Dies geschieht auch wirklich. Das krystallisierte Thiophenolquecksilber ist bei Zimmertemperatur farblos, bei etwa 125° schwach gelb. Die Lösungen sind bei Zimmertemperatur farblos, in der Hitze je nach Konzentration und Temperatur grüngelb bis gelb. Die Farbwechsel rühren nicht etwa bereits von der Zersetzung her, da diese sich durch Quecksilber-Abscheidung zu erkennen gäbe.

Das krystallisierte *p*-Dimethylamino-Derivat des Thiophenolquecksilbers (Formel IV):



<sup>1)</sup> A. 154, 178 [1870].

ist beim Siedepunkte flüssiger Luft farblos, bei Zimmertemperatur citronengelb, bei 100° kräftig gelb. Über diese Verbindung wird später berichtet werden.

#### Dissoziation.

Die erwähnte Spaltung des Thiophenolquecksilbers in Phenyl-disulfid und Quecksilber wurde von Dreher und Otto<sup>1)</sup> beim Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr auf 180° und ein andermal bei trockner Destillation aus einer kleinen Retorte beobachtet.

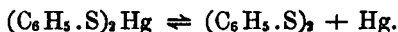
Zum ersten Versuch ist zu bemerken, daß Thiophenolquecksilber auch in heißem Wasser unlöslich ist; zum zweiten, daß Otto<sup>2)</sup> selbst später angibt, Phenyl-disulfid sei — bei gewöhnlichem Drucke — nur unter teilweiser Zersetzung destillierbar.

• Da Dreher und Otto auch keine Ausbeuten angeben, habe ich die Dissoziation des Mercaptids nun quantitativ untersucht und dabei folgende Resultate erhalten.

Bei Destillation des Thiophenolquecksilbers unter vermindertem Druck destilliert das Phenyl-disulfid unzersetzt ab und wird so aus dem System entfernt. Die Spaltung des Mercaptids im Sinne der Dreher-Ottoschen Gleichung erfolgt daher quantitativ, wenn man von geringen Mengen sublimierter Quecksilberverbindung absieht.

Beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln scheidet sich das Quecksilber aus und man sollte auch hier eine quantitative Zersetzung erwarten. Diese tritt aber nicht ein, es bleibt immer etwas Mercaptid unzersetzt.

Die Reaktion ist also reversibel:



Diese Tatsache findet offenbar darin ihre Erklärung, daß Quecksilber in dem organischen Solvens (Benzol, Xylol) in geringer Menge löslich ist<sup>3)</sup> und daher nicht vollständig aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

Bereits in siedendem Xylol, also bei 140°, können beide Richtungen der Reaktion nachgewiesen werden; doch verlaufen sie noch so langsam, daß der Gleichgewichtszustand in absehbarer Zeit nicht erreicht wird.

<sup>1)</sup> loc. cit.

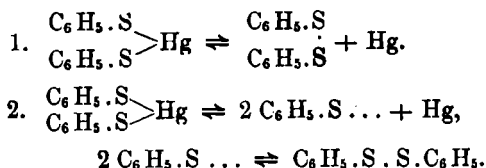
<sup>2)</sup> R. Otto und Crafts, B. 19, 3130 [1886], Fußnote; vergl. auch Graebe, A. 174, 189 [1874] und Hinsberg, B. 43, 1874 [1910].

<sup>3)</sup> A. Christoff, Ph. Ch. 63, 346 [1908].

Die Zusammensetzung des Systems im Gleichgewicht bei 200° wurde ermittelt. Es wurden zu diesem Zwecke zwei Parallelversuche angesetzt. In ein Einschmelzrohr kam  $\frac{1}{100}$  Mol Mercaptid, in ein zweites  $\frac{1}{100}$  Mol Disulfid +  $\frac{1}{100}$  Mol Quecksilber. Als Lösungsmittel diente Benzol. Nach 6-stündigem Erhitzen beider Versuche auf 200° im gleichen Schüttelschießofen war der Inhalt beider Röhre völlig identisch geworden, der Gleichgewichtszustand war erreicht.

7 % des Thiophenolquecksilbers waren als solches, 93 % in Form der Spaltstücke Disulfid + Quecksilber vorhanden.

Es sei noch erwähnt, daß sich die reversible Reaktion auf zwei Arten formulieren läßt:



Ich bin mit Versuchen beschäftigt, zwischen beiden Möglichkeiten experimentell zu entscheiden.

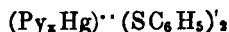
#### Notiz über die Darstellung.

Bereits der Entdecker des Thiophenols C. Vogt<sup>1)</sup> hat auch seine Quecksilberverbindung dargestellt. Vogt bereitete sie aus Quecksilberoxyd und Thiophenol in alkoholischer Lösung; das gleiche Verfahren scheinen später auch Dreher und Otto<sup>2)</sup> benützt zu haben.

Diese Darstellungsweise kann ich nicht empfehlen. Denn das in Alkohol schwer lösliche Mercaptid scheidet sich als voluminöser Niederschlag aus, hüllt das Quecksilberoxyd ein und verhindert eine glatte Umsetzung. Die Ausbeuten sind schlecht, auch wenn man in der Hitze arbeitet oder auf der Maschine schüttelt. Ein großer Teil des teuren Thiophenols bleibt unangegriffen und belästigt bei der Aufarbeitung.

Ich habe gefunden, daß Pyridin Thiophenolquecksilber außerordentlich leicht löst und lasse daher das Quecksilberoxyd mit Thiophenol in diesem Solvens reagieren. Die Umsetzung erfolgt so quantitativ.

Es ist möglich, daß die leichte Löslichkeit des Mercaptids in Pyridin von der Bildung eines labilen Additionsproduktes herrührt. Ein ionisiertes Komplexsalz



<sup>1)</sup> A. 119, 142 [1861].

<sup>2)</sup> loc. cit.

ist indes in der Lösung des Thiophenolquecksilbers in Pyridin nicht enthalten, da eine solche Lösung den elektrischen Strom kaum leitet.

Eine vergleichsweise ausgeführte Widerstandsmessung an einer Lösung von Silbernitrat in Pyridin bestätigte die schon mehrfach erwähnte<sup>1)</sup> gute Leitfähigkeit dieses Elektrolyten.

### Experimenteller Teil.

#### Darstellung. Eigenschaften.

Eine Lösung von 5 g Thiophenol (Kahlbaum) in 60 ccm Pyridin wird in einer Stöpselflasche mit 6 g gelbem Quecksilberoxyd (geringer Überschuß) versetzt. Es wird einigemal kräftig geschüttelt, wobei Quecksilberoxyd unter Erwärmung in Lösung geht. Dann wird von nicht verbrauchtem Oxyd abfiltriert, mit Pyridin nachgewaschen und das Filtrat mit etwa dem doppelten Volumen Wasser gefällt. Das Mercaptid wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 9.1 g. Dieses wird zur Reinigung aus 350 ccm Benzol umkrystallisiert und gibt so 8.0 g reine Substanz.

Farblose verfilzte Nadeln; in größerer Masse seidglänzend und ganz schwach grünlichgelb schimmernd. Färbt sich beim Erhitzen allmählich gelb, sintert bei 151° und schmilzt bei 152.5–153.5° unter teilweiser Zersetzung (Quecksilber-Abscheidung) zu einer gelben Flüssigkeit.

Die Zusammensetzung der Verbindung wurde bereits von C. Vogt<sup>2)</sup> ermittelt. Kontrollanalyse:

0.2680 g Sbst.: 0.2971 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>Hg. Ber. S 15.31. Gef. S 15.23.

Die Substanz wird beim Reiben stark elektrisch.

Außerordentlich leicht löslich in Pyridin; leicht löslich in heißem Benzol; ziemlich leicht in siedendem Aceton oder Eisessig bei Siedehitze; ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, in kaltem Benzol oder Aceton; schwer löslich in kaltem Eisessig, Alkohol oder Äther; unlöslich in Petroläther und in Wasser.

#### Änderung der Farbe.

Die Farbenänderung der festen Substanz demonstriert man, indem man in zwei große Reagensgläser ausgiebige Portionen füllt. Eines der Gläser wird in ein auf etwa 125° geheiztes Bad getaucht. Der Vergleich mit der nicht erhitzten Probe zeigt deutlich den Unterschied, der beim Abkühlen

<sup>1)</sup> z. B. A. T. Lincolnm, Z. El. Ch. 6, 384 [1900] und J. N. Pearce, C. 1915, II, 9.

<sup>2)</sup> loc. cit.

des erwärmten Gefäßes wieder völlig verschwindet. Die Substanz, welche diesen Farbenwechsel durchgemacht hat, löst sich noch völlig klar (ohne Quecksilberrückstand) in Pyridin und zeigt unveränderten Schmelzpunkt.

Auch beim Aufkochen einer Suspension in Wasser merkt man die Gelbfärbung der festen Substanz; nach dem Erkalten ist die Suspension wieder farblos.

Von den Lösungen ist zur Demonstration der thermischen reversiblen Farbänderung besonders die Pyridinlösung geeignet, weil sich das Thiophenolquecksilber auch in kaltem Pyridin reichlich löst. Eine 10-prozentige Pyridinlösung absorbiert bei 2 cm Schichtdicke das violette Ende des Spektrums bei Zimmertemperatur bis etwa  $0.415 \mu$ , bei  $110^\circ$  bis etwa  $0.430 \mu$ . Dem unbewaffneten Auge erscheint die kalte Lösung farblos, die heiße schwach gelb.

Auch die heißen Lösungen in allen anderen indifferenten Lösungsmitteln sind gelb und verblassen beim Erkalten, doch läßt sich hier der Vergleich heißer und kalter Lösungen schlecht durchführen, da Thiophenolquecksilber in der Kälte zu schwer löslich ist.

Die Zersetzung spielt bei diesen Versuchen keine Rolle. Erst nach längerem Kochen der Lösungen scheidet sich Quecksilber ab. Bei raschem Arbeiten kann man die Verbindung sogar aus dem hochsiedenden Benzoesäureäthylester völlig unverändert umkrystallisieren.

#### Leitfähigkeit in Pyridin.

Zu den Versuchen wurde »Pyridin D. Ap. V.« der Firma Kahlbaum verwendet und über Kaliumhydroxyd getrocknet.

Das Leitfähigkeitsgefäß hatte die Widerstandskapazität  $C = 0.285 \text{ cm}^{-1}$ . Bei einer  $\frac{1}{10}n$ -Lösung von Thiophenolquecksilber in Pyridin betrug der Widerstand mehr als 200000  $\Omega$ .

Zum Vergleich wurde im gleichen Gefäße die Leitfähigkeit einer  $\frac{1}{10}n$ -Lösung von Silbernitrat in Pyridin bestimmt. Der Widerstand war im Mittel 107.3  $\Omega$ , also  $\kappa = 0.00266 \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$  bei  $20.8^\circ$ .

#### Untersuchung des Gleichgewichts:

##### $\text{Mercaptid} \rightleftharpoons \text{Disulfid} + \text{Quecksilber.}$

Methode der Aufarbeitung. Aus den nachstehend beschriebenen Versuchen resultiert immer ein Gemisch von den drei Komponenten des Gleichgewichts. Das Thiophenolquecksilber ist teilweise als voluminöser weißer Niederschlag ausgeschieden, teilweise in Lösung; das Phenyldisulfid ist völlig gelöst; das Quecksilber endlich bildet blankes Metall und ist stets völlig frei von Schwefelquecksilber.

Zur Trennung wurde folgendermaßen verfahren: Das Gemisch wurde leicht erwärmt, um alles Mercaptid in Lösung zu bringen, eventuell noch mit

Benzol verdünnt. Die klare gelbe Lösung wurde vom Quecksilber abdekantiert und letzteres zuerst mit Benzol, dann mit Äther nachgewaschen. Das so isolierte metallische Quecksilber wurde gewogen. Die abdekantierte Lösung wurde im Vakuum völlig eingedampft und das Gemisch von Mercaptid und Disulfid mit Petroläther behandelt. Hierbei ging das Disulfid leicht in Lösung, das Mercaptid blieb ungelöst, wurde abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Aus der Gasolinlösung wurde das Phenyldisulfid durch Eindampfen gewonnen. Disulfid und Mercaptid wurden gewogen und durch Mischprobe identifiziert. Beide wurden ohne weitere Reinigung ziemlich sauber erhalten.

Sehr kleine Fehler entstehen dadurch, daß sich das Quecksilber oft nicht ganz quantitativ als Metall aus den Gefäßen herausholen läßt und daß die Gasolin-Disulfidlösung kleine Mengen Mercaptid löst.

1. In kochendem Xylol. Die Lösungen wurden am Rückflußkühler gekocht. Dabei ging mit den Xyloldämpfen viel Quecksilber ins Kühlrohr, das bei der Aufarbeitung herausgeholt wurde.

A. 1.0 g Phenyldisulfid; 4.4 g Quecksilber; 100 ccm Xylol; Kochdauer 23 Stunden.

Ausbeute an Disulfid 0.93 g; Mercaptid 0.13 g.

B. 2.0 g Thiophenolquecksilber in 100 ccm Xylol; Kochdauer 22 Stunden.

Ausbeute an Quecksilber 0.16 g; Disulfid 0.17 g; Mercaptid 1.7 g.

2. Benzollösungen bei 200° im Schüttelschießofen. Beide Doppelversuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Die Substanzen wurden auf der analytischen Wage gewogen und in ein Einschmelzrohr gebracht. Stets wurden 50 ccm Benzol zugefügt. Die angewandten Mengen sind annähernd  $\frac{1}{100}$  Mole, um die Resultate übersichtlicher zu machen. Die Röhren wurden zugeschmolzen. Die beiden Gegenversuche (Disulfid + Quecksilber und Mercaptid) wurden in den gleichen Schüttelschießofen gebracht. Unter Schütteln wurde ziemlich rasch auf 200° geheizt und bei dieser Temperatur dann die angegebene Zeit geschüttelt.

Versuchsdauer 3 Stunden.

	A.	B.
Angewendet: Hg	2.006 g	
Disulfid	2.182 »	Mercaptid 4.185 g
	<u>4.188 g</u>	
Erhalten: Hg	1.85 g	Hg 1.60 g
Disulfid	2.04 »	Disulfid 1.77 »
Mercaptid	0.27 »	Mercaptid 0.80 »
	<u>4.16 g</u>	<u>4.17 »</u>

## Versuchsdauer 6 Stunden.

	A.	B.
Angewendet:	Hg 2.003 g	
	Disulfid 2.182 »	
	4.185 g	
		Mercaptid 4.184 g
Erlalten:	Hg 1.86 g	Hg 1.84 g
	Disulfid 2.03 »	Disulfid 2.03 »
	Mercaptid 0.29 »	Mercaptid 0.29 »
	4.18 g	4.16 g

## Zersetzung bei Destillation unter vermindertem Druck.

5.25 g Thiophenolquecksilber wurden in einem Anschütz-Kolben destilliert; am Ende der »Wurst« war ein Pfropfen Glaswolle eingesetzt, um ein Entweichen von Disulfid zu verhindern. Es wurde im Metallbad erhitzt. Druck 11 mm.

Als das Bad 211° heiß war, begann die Destillation von Phenyldisulfid; auch Quecksilber destillierte reichlich. Als das Thermometer im Bad 240° zeigte, war die Destillation beendet. Der Rückstand war blankes Quecksilber; das Destillat bestand aus Phenyldisulfid und Quecksilber. Daneben war aber Thiophenolquecksilber in den Kolbenhals und in die Wurst sublimiert und so der Zersetzung entgangen. Die Aufarbeitung nach der gewohnten Methode ergab: 2.35 g Quecksilber; 2.55 g Disulfid und 0.3 g sublimiertes Mercaptid.

# 180. Hermann Leuchs und Ludwig Lock: Über Ringbildung bei Spiranen. (Über Spirane, VII.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin]

(Eingegangen am 12. August 1915.)

Die besondere Asymmetrie, die durch ein Spiran-Kohlenstoffatom bewirkt werden kann, ist schon in einigen Fällen<sup>1)</sup> dadurch nachgewiesen worden, daß in das Molekül noch asymmetrische Atome eingeführt wurden. Die Zahl der stereoisomeren Formen erhöht sich dann in bestimmter Weise, wenn ein derartiger Einfluß besteht.

Dieses Verfahren wollten wir auch auf das molekülasymmetrische Bis-hydrindon- $\beta,\beta$ -spiran anwenden, das in den Carbonylgruppen zwei geeignete Angriffspunkte enthält.

<sup>1)</sup> H. Leuchs und E. Gieseler, B. 45, 2114 [1912]; H. Leuchs und H. Lemcke, B. 47, 2575 [1914].