

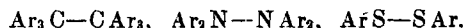
noch an Wasser Substanz abgaben, somit frei von Phenylmercapto-quecksilberchlorid und frei von Sublimat waren. Die Benzol-Alkohol-Lösung wurde unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand gab an Gasolin 1.050 g Diphenyldisulfid ab. 0.110 g waren vom Gasolin nicht gelöst worden; diese Substanz wurde aus Essigester umkrystallisiert und durch genauen Schmelzpunkt und Mischprobe einwandfrei als Phenylmercapto-quecksilberchlorid identifiziert. Es hatten sich also rund 3% des Diphenyldisulfids und des Kalomels zu dieser Verbindung umgesetzt.

67. H. Lecher: Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels, III¹⁾.

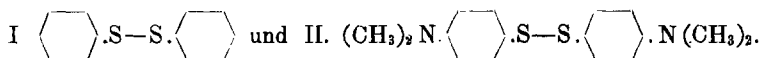
[Aus dem Chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 9. Februar 1920.)

I. Die Frage der Dissoziation der einfachsten aromatischen Disulfide.

Die Tatsache der Radikal-Dissoziation aromatischer Derivate des Äthans und-Hydrazins veranlaßte mich vor mehreren Jahren¹⁾, nach analogen Erscheinungen bei organischen Verbindungen des Schwefels zu suchen. In formeller Hinsicht sind den genannten Verbindungsklassen die aromatischen Abkömmlinge des Wasserstoffdisulfids, die Diaryldisulfide, an die Seite zu stellen:



Meine ersten Untersuchungen befaßten sich mit zwei einfachen Vertretern dieser Körperklasse:



Das Ergebnis meiner Versuche war die Feststellung, daß in diesen Verbindungen die Schwefel-Schwefel-Bindung zweifellos stark gelockert und leicht zu sprengen ist, daß aber ein Auftreten freier Radikale nicht nachzuweisen sei.

Meine Arbeit ist nach einer mehrjährigen Unterbrechung durch den Krieg fortgesetzt worden, da die früheren Untersuchungen nach verschiedenen Richtungen hin einer Ergänzung bedürfen. Die folgende Mitteilung wird zunächst die Frage der Dissoziation der einfachsten aromatischen Disulfide endgültig beantworten.

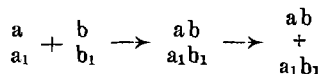
¹⁾ I.: B. 48, 524 [1915]; II.: B. 48, 1425 [1915].

Ich habe seinerzeit gezeigt, daß für die Lösungen des Diphenyl-disulfids (I.) und des Bis-[(dimethyl-amino)-4-phenyl]-disulfids (II.) das Beersche Gesetz gilt. Da a priori angenommen werden konnte, daß Arylschwefel-Radikale andere — vermutlich tiefere — Farbe als die entsprechenden Disulfide haben würden, zeigt die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes das Nichtvorhandensein eines Dissoziationsgleichgewichtes an.

Diese Beweismethode ist indes nicht ganz einwandfrei; denn einem exakten Nachweis der Gültigkeit dieses Gesetzes sind durch experimentelle Fehlerquellen und vor allem durch physiologische Unvollkommenheiten unseres Gesichtssinnes gewisse Grenzen gesetzt. Es werde z. B. angenommen, daß bei einer bestimmten Konzentration von 10^6 Molekülen nur eines dissoziiert sei; eine Verdünnung der Lösung auf das 9-fache Volumen würde die Zahl der dissoziierten Molekeln nur auf 3 erhöhen, während daneben die Zahl der (auch gefärbten!) Disulfid-Moleküle praktisch gleich bliebe. Es wäre — selbst bei starker Färbung der Radikale — völlig unmöglich, mit unserer physiologischen und apparativen Ausrüstung einen Unterschied in der Farbe zu erkennen.

Meine früheren colorimetrischen Versuche haben daher wohl eine Radikal-Dissoziation von gewisser Größenordnung (etwa wie beim Hexaphenyl-äthan) ausgeschlossen; sie haben aber die Möglichkeit offen gelassen, daß die oben erwähnten Disulfide zu einem außerordentlich kleinen Bruchteil in Radikale dissoziiert sind. Diese Möglichkeit ist allerdings von geringerem Interesse für die Chemie freier Radikale als für die Theorie des Verlaufes organischer Reaktionen.

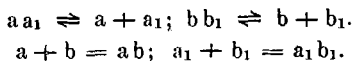
In der Literatur finden wir zwei prinzipiell verschiedene Ansichten über den Reaktionsverlauf. Nach der einen entsteht bei der Wechselwirkung zweier Moleküle zunächst eine Additionsverbindung, welche dann — sofern sie nicht selbst beständig und Reaktionsprodukt ist — in anderm Sinne wieder zerfällt. Diese Vorstellung wurde von Kekulé¹⁾ eingeführt und durch das folgende Schema erläutert:



¹⁾ Aug. Kekulé, Lehrb. d. organ. Chemie, 1. Bd., Erlangen 1861, S. 142. — Kekulé hält die Ansicht, »als existierten die Atome und Radikale während des Austausches, während sie gewissermaßen unterwegs sind, in freiem Zustand« für »offenbar irrig«.

Die Annahme von intermediären Additionsprodukten wurde in der Folge für viele Reaktionen als zutreffend erkannt. Besonders bedeutet die Erklärung der Waldenschen Umkehrung durch Emil Fischer¹⁾ einen großen Erfolg der Kekulé'schen Vorstellungsweise.

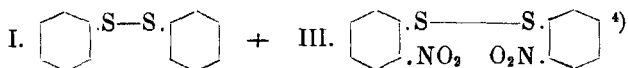
Nach der andern Ansicht befinden sich die Moleküle in einem Gleichgewichtszustand mit Dissoziationsprodukten; die Umsetzung zweier Molekülararten beruht auf einer Addition dieser ihrer Dissoziationsprodukte:



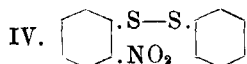
Diese Dissoziationstheorie ist besonders von J. U. Nef²⁾ in sehr einseitiger und deshalb nicht erfolgreicher Weise vertreten worden. Die Entdeckungen freier organischer Radikale haben indes bewiesen, daß das Nef'sche Schema sicher für manche Reaktionen der zutreffende Ausdruck ist. H. Wieland³⁾ betont aber mit Recht, daß die Frage nach dem intermediären Auftreten freier Radikale ohne Voreingenommenheit von Fall zu Fall entschieden werden muß.

Diese Entscheidung ist nun für ein einfaches aromatisches Disulfid in der folgenden Weise getroffen worden.

Ich löste einerseits ein äquimolekulares Gemisch der Disulfide:



in Xylol; andererseits wurde das gemischte Disulfid⁵⁾:



unter äquivalenten Konzentrationsverhältnissen in Xylol gelöst. Jede der Lösungen wurde 3 Stdn. gekocht. Bei zwei weiteren Parallelversuchen wurden analog bereitete benzolische Lösungen 6 Stdn. im Einschlußrohr auf 200° erhitzt⁶⁾. Das Ergebnis dieser wichtigen Versuche war, daß in beiden Fällen das Gemisch von I + III völlig unverändert blieb und nicht eine Spur IV bildete, daß aber auch das gemischte Disulfid IV sich nicht veränderte und keine Spur I + III erzeugte.

¹⁾ B. 40, 495 [1907]; A. 381, 123 [1911]. — Vergl. auch A. Werner, B. 44, 873 [1911].

²⁾ Vergl. dessen zusammenfassenden Vortrag Am. Soc. 26, 1549 [1904].

³⁾ B. 48, 1099 [1915].

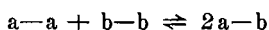
⁴⁾ P. T. Cleve, B. 20, 1534 [1887]; 21, 1099 [1888] u. a.

⁵⁾ Darstellung s. u.

⁶⁾ Bei längerem Erhitzen bildeten sich dunkle Zersetzungsprodukte.

Bei der Diskussion dieses Resultates seien die beiden symmetrischen Disulfide der Einfachheit halber mit $a-a$ und $b-b$, das gemischte Disulfid mit $a-b$ bezeichnet. Es bestehen folgende Möglichkeiten:

1. Alle drei Disulfide stehen im Dissoziationsgleichgewicht mit den betreffenden Arylschwefel-Radikalen. — Dann enthält die Lösung von $a-a + b-b$ neben den Disulfiden die Radikale a und b ; die Lösung von $a-b$ enthält neben dem Disulfid ebenfalls die Radikale a und b . Daher muß sich ein Gleichgewicht



einstellen, gleichgültig ob man von dem System $a-a + b-b$ oder von dem System $2a-b$ ausgeht. Es konnte aber nicht einmal eine Andeutung einer beginnenden Einstellung dieses Gleichgewichtes beobachtet werden.

Folglich ist es unmöglich, daß alle 3 Disulfide partiell dissoziiert sind.

2. $a-a$ und $b-b$ stehen im Dissoziationsgleichgewicht mit ihren Radikalen, $a-b$ ist undissoziiert. — Dann müßte das Gemisch $a-a + b-b$ in $2a-b$ übergehen, was nicht geschieht.

3. $a-a$ und $a-b$ wird partiell dissoziiert, $b-b$ undissoziiert. — Dann bildet $a-b$ Radikale $a + b$; $2b$ vereinigen sich zu dem undissoziierten $b-b$. Daher müßten $2a-b$ in $a-a$ und $b-b$ übergehen, was nicht der Fall ist.

Folglich ist es unmöglich, daß 2 von den 3 Disulfiden partiell dissoziiert sind.

4. $a-b$ ist im Dissoziationsgleichgewicht mit seinen Radikalen, $a-a$ und $b-b$ sind undissoziiert. — Dann müßten $2a-b : a-a + b-b$ bilden, was nicht geschieht.

Folglich ist es unmöglich, daß das gemischte Disulfid IV teilweise dissoziiert ist.

5. $a-a$ ist partiell dissoziiert, $b-b$ und $a-b$ sind undissoziiert. — Diese Möglichkeit wird durch die Versuchsergebnisse offen gelassen.

Es ist daher möglich, daß eines der beiden symmetrischen Disulfide partiell dissoziiert ist.

Es ist somit in exakter Weise bewiesen, daß eine Lösung von $^{2/100}$ Mol. *o*-Nitro-diphenyldisulfid (IV.) in 100 ccm Xylol bei 140° keine freien Radikale enthält; ebenso wenig enthält eine Lösung von $^{2/100}$ Mol. dieses Disulfids in 50 ccm Benzol bei 200° Arylschwefel-Radikale.

Da sich das Disulfid IV in seinen Eigenschaften nicht prinzipiell von den Disulfiden I, II, III unterscheidet, spricht die Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese einfachsten aromatischen Disulfide

bis 200°. nicht dissoziieren. Die sub 5. offen gelassene Möglichkeit ist unwahrscheinlich.

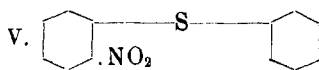
Mit diesen Feststellungen ist die Frage des einwertigen Schwefels keineswegs als erledigt anzusehen. Vielmehr ist es wünschenswert, andere Typen organischer Disulfide zu untersuchen; ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß Disulfide geeigneter Konstitution deutliche Dissoziations-Erscheinungen aufweisen werden. Ich bin mit synthetischen Versuchen in der angedeuteten Richtung beschäftigt. Die Entdeckung des so außerordentlich reaktionsfähigen Dicyan-disulfids, NC.S—S.CN , durch E. Söderbäck¹⁾ ist in dieser Hinsicht sehr ermutigend, wenn auch vorläufig die Frage der Molekulargröße und der Dissoziation dieser Verbindung noch unbeantwortet ist.

II. Thermochromie-Erscheinungen.

Eine solche Beeinflussung der Farbe durch die Temperatur, wie ich sie seinerzeit²⁾ bei den Disulfiden I und II beobachtet habe, bezeichnete H. Stobbe³⁾⁴⁾ mit dem Namen »Thermochromie«. Es handelt sich um die Erscheinung, daß eine Verbindung mit zunehmender Temperatur eine allmähliche Änderung der Farbe zeigt, die bei wieder abnehmender Temperatur im entgegengesetzten Sinne stetig zurückgeht. Wesentlich ist hierbei die »vor- und rückwärtige Kontinuität des Farbwechsels«⁴⁾. »Jeder Temperatur entspricht eine bestimmte Farbnuance«⁴⁾.

Die Disulfide I, II, III, IV sind im krystallisierten Zustand, im Schmelzfluß oder in Lösung thermochrom; sie sind bei höherer Temperatur tiefer gefärbt. Am stärksten ist die Thermochromie beim Bis-[(dimethyl-amino)-4-phenyl]-disulfid (II), am schwächsten bei den nitrierten Disulfiden (III. und IV.).

Es konnte bewiesen werden, daß die Thermochromie des *o*-Nitro-diphenyldisulfids nicht durch die Verschiebung eines Dissoziationsgleichgewichts verursacht wird. Denn seine Xylollösung, in der sich — wie oben festgestellt — keine Radikale finden, ist thermochrom. Hier scheint indes die Thermochromie nicht nur durch die Disulfid-Gruppe verursacht zu werden; denn das entsprechende Monosulfid⁵⁾



¹⁾ A. 419, 217 [1919].

²⁾ B. 48, 525 [1915].

³⁾ B. 37, 2239 [1904].

⁴⁾ A. 380, 22 [1911].

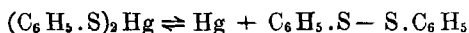
⁵⁾ F. Mauthner, B. 39, 3597 [1907]. — E. Bourgeois und P. Huber, Bl. [4] 9, 947 [1911].

erwies sich auch als thermochrom. Es scheint hier die Nitrogruppe eine Rolle zu spielen, da ich beobachtete, daß auch Nitro-benzol thermochrom ist.

Die beiden letzten Beobachtungen zeigen, daß die Erklärung von Thermochromie-Erscheinungen einer viel breiteren experimentellen Unterlage bedarf. Ich hege keinen Zweifel, daß jede Substanz bei verschiedenen Temperaturen ein verschiedenes Absorptionsvermögen besitzt. Doch würden genaue Messungen vermutlich ergeben, daß die Beeinflussung der Absorption durch die Temperatur bei bestimmten Gruppierungen besonders groß ist. Darunter wären jene zahlreichen Fälle, die wir mit den bisher angewendeten groben Methoden bereits als »thermochrom« kennen lernten.

III. Der Verlauf der Reaktion zwischen aromatischen Disulfiden und Quecksilber.

Ich habe früher¹⁾ gezeigt, daß die Spaltung²⁾ des Thiophenol-quecksilbers in Diphenyldisulfid + Quecksilber reversibel ist und in einem Gleichgewicht:



endet. Die Frage, ob bei der Dissoziation des Mercaptids zunächst freie Radikale $\text{C}_6\text{H}_5.\text{S}-$ entstehen, und ob somit auch die Gegenreaktion in einer Vereinigung dieser Radikale mit Quecksilber nach dem Nefschen Reaktionsschema besteht, war noch offen geblieben.

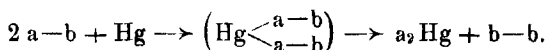
Nun wurde oben gezeigt, daß *o*-Nitro-diphenyldisulfid (IV.) in einer kochenden Xylollösung und in einer 200° warmen Benzollösung bestimmter Konzentration keine Arylschwefel-Radikale bildet. Unter völlig gleichen Bedingungen reagiert aber dieses Disulfid mit Quecksilber unter Mercaptidbildung. Damit ist der Beweis erbracht, daß die Addition von Quecksilber an das Disulfidmolekül, nicht an ein Radikal erfolgt. Es ist anzunehmen, daß dieser Reaktionsmechanismus auch bei der Einwirkung von Quecksilber auf Diphenyldisulfid vorliegt und daß auch bei der Spaltung des Thiophenol-quecksilbers keine Radikale auftreten.

Bei der Addition von Quecksilber an das gemischte Disulfid (IV.) entsteht kein gemischtes Mercaptid, eine Tatsache, die sich auf Grund folgender Überlegung verstehen läßt: Verschiedene Arylschwefel-Radikale werden zur Bindung eines gleichen Radikals im Disulfid-Molekül verschiedene Affinitätsbeträge zur Verfügung haben. Sind nun zwei verschiedene Radikale zu einem gemischten

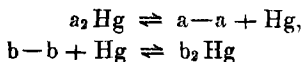
¹⁾ B. 48, 1427 [1915].

²⁾ Dreher und Otto, A. 154, 178 [1870].

Disulfid vereinigt, so müssen nach dem Prinzip der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung gleiche Affinitätsbeträge zur gegenseitigen Bindung verwendet worden sein; dies hat aber zur Folge, daß im gemischten Disulfid an einem Radikal Affinität übrig bleibt. Deshalb verläuft die Quecksilberaddition nach folgendem Schema:

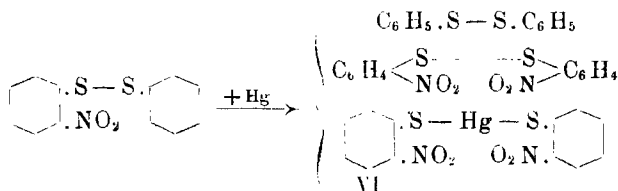


Weiter werden die Gleichgewichte:



eintreten. Als Reaktionsprodukte sind daher die symmetrischen Disulfide und Mercaptide zu erwarten.

Als Produkte der Reaktion zwischen *o*-Nitro-diphenyldisulfid und Quecksilber wurden in der Tat Diphenyldisulfid, *o* *o*'-Dinitro-diphenyldisulfid und Quecksilber-*o*-nitrophenylmercaptid (VI.) erhalten:



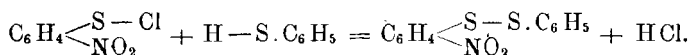
Thiophenol-quecksilber war auf Grund der früher festgestellten Gleichgewichtsverhältnisse nur in sehr geringer Menge zu erwarten und konnte nicht isoliert werden.

IV. Über die Darstellung gemischter Disulfide.

Über Disulfide mit zwei verschiedenen Radikalen finden sich in der Literatur nur spärliche Angaben: F. W. Semmler¹⁾ fand im Knoblauchöl ca. 6% Allyl-propyl-disulfid. R. Otto und A. Rössing²⁾ oxydierten Gemische von je 2 Mercaptanen mit Brom; Darstellungsweise und Eigenschaften weisen darauf hin, daß die als gemischte Disulfide beschriebenen Produkte nicht einheitlich waren. Nach den gleichen Autoren entsteht durch Umsetzung von 1 Mol. Benzol-sulfinsäure mit 3 Mol. Äthylmercaptan 1 Mol. Diäthyl-disulfid und 1 Mol. Äthyl-phenyl-disulfid; obzwar auch für letztgenannte Verbindung keinerlei physikalische Konstanten angegeben wurden, erscheint in diesem Falle die Einheitlichkeit und Konstitution des erhaltenen Produkts möglich.

¹⁾ Ar. 230, 437 [1892]. ²⁾ B. 19, 3132 [1886].

Die Entdeckung der Arylschwefelchloride durch Th. Zincke¹⁾ hat die Möglichkeit einer einfachen Synthese gemischter Disulfide eröffnet. So konnte ich das *o*-Nitro-diphenyldisulfid in glatter Reaktion aus dem *o*-Nitrophenyl-schwefelchlorid²⁾ und Thiophenol erhalten:



Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der Koenigs-Stiftung zum Adolf v. Baeyer-Jubiläum ausgeführt; der Bayer. Akademie der Wissenschaften sage ich hierfür in Ehrerbietung meinen Dank.

Versuche.

o-Nitro-diphenyldisulfid (IV.).

37.9 g reines *o*-Nitrophenyl-schwefelchlorid wurden in 550 ccm trockenem Äther gelöst; unter Ausschluß der atmosphärischen Feuchtigkeit floß zu dieser Lösung eine Mischung von 22.1 g (wie berechnet) Thiophenol (Kahlbaum) und 150 ccm trockenem Äther. Die ätherische Lösung des Disulfids wurde dann durch Ausschütteln mit Wasser vom Chlorwasserstoff befreit und getrocknet; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb fast die berechnete Menge des Disulfids, welches bereits ziemlich rein war. Für die folgenden exakten Versuche wurde es indes zuerst aus Alkohol, dann noch aus Ligroin umkrystallisiert.

Gelbe Krystalle, die beim Verdunsten einer ätherischen Lösung leicht in Dimensionen von einigen Zentimetern erhalten werden. Schmp. 55°.

0.2461 g Sbst.: 12.0 ccm N (24°, 724 mm). — 0.1951 g Sbst.: 0.3513 g SO₄Ba.

C₁₂H₉O₂NS₂ (263.26). Ber. N 5.32, S 24.36.

Gef. » 5.20, » 24.73.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (K = 51.2):

Verwendete Substanz	Verwendetes Benzol	Gefrierpunkts-erniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
0.1302 g	12.176 g	0.211°	259.5
0.2277 g	12.176 g	0.360°	266.0
0.3270 g	12.176 g	0.513°	268.0.

In den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, schwerer bei Zimmertemperatur in Alkohol oder Gasolin. Petroläther

¹⁾ A. 391, 55 [1912].

²⁾ Th. Zincke und Fr. Farr, A. 391, 57 [1912].

löst das *o*-Nitro diphenyldisulfid schwerer als das Diphenyldisulfid, auf Grund welcher Eigenschaft die beiden Stoffe durch wiederholte fraktionierte Krystallisation getrennt werden können.

Wäßrige Lauge greift nicht an, dagegen wird eine methylalkoholische Kaliumhydroxyd-Lösung schon bei Zimmertemperatur braunrot gefärbt, was auf eine hydrolytische Bildung von $O_2N.C_6H_4.SK$ hinweist.

Konz. Schwefelsäure löst unter Erwärmung und schwacher Schwefeldioxyd-Entwicklung mit intensiv roter Farbe.

Untersuchung über die Beständigkeit des *o*-Nitro diphenyldisulfids und des Systems *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid + Diphenyldisulfid.

a) Trennungsmethoden.

o,o'-Dinitro-diphenyldisulfid ist eine sehr schwer lösliche Verbindung. In Äther ist sie kaum, in Petroläther so gut wie gar nicht löslich. Benzol oder Xylol von Zimmertemperatur lösen zwar merklich, aber auch so schwer, daß sich bei den folgenden Versuchen die Hauptmenge aus den erhaltenen Lösungen ausgeschieden hatte.

o-Nitro-diphenyldisulfid ist in Äther leicht, in Gasolin schwerer löslich, Benzol oder Xylol lösen spielend.

Diphenyldisulfid ist in Äther oder Gasolin leicht, in Benzol oder Xylol spielend löslich.

Bei den Versuchen über die Beständigkeit des gemischten Disulfids wurde das wiedergewonnene Disulfid mit Äther behandelt. Wären die beiden symmetrischen Disulfide entstanden, so hätte hierbei das *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid ungelöst bleiben müssen; die äquivalente Menge Diphenyldisulfid wäre mit dem *o*-Nitro-diphenyldisulfid in den Äther gegangen und hätte dessen Schmelzpunkt erniedrigt.

Bei den Versuchen mit dem System *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid + Diphenyldisulfid wurde das erhaltene Disulfid-Gemisch mit Gasolin behandelt. Hierbei ging das Diphenyldisulfid in den Petroläther, das *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid blieb ungelöst. Wäre das gemischte Disulfid entstanden, so hätte sich dieses — bei größeren Mengen zum Teil, bei kleineren vollständig — neben dem Diphenyldisulfid in dem Gasolin-Extrakt finden müssen. Man hätte dann zu wenig *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid, zu viel und unscharf schmelzendes Diphenyldisulfid gefunden.

In einem Vorversuche wurde festgestellt, daß sich äquimolekulare Mengen *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid und Diphenyldisulfid durch Gasolin quantitativ und ohne Änderung der Schmelzpunkte trennen lassen.

b) Parallelversuche in siedendem Xylol (ca. 140°).

1. *o*-Nitro-diphenyldisulfid: 5.3 g (ca. $\frac{2}{100}$ Mol.) wurden in 100 ccm reinem, trockenem Xylol gelöst. Diese Lösung wurde 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten hatte sie kein *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid ausgeschieden, sondern war völlig klar. Das Xylol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert, dann im Vakuum-Exsiccator über Paraffin völlig entfernt. Das wiedererhaltene Disulfid war in Äther klar löslich und zeigte unveränderten Schmelzpunkt.

2) *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid + Diphenyldisulfid: 3.1 g (ca. $\frac{1}{100}$ Mol.) *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid und 2.2 g (ca. $\frac{1}{100}$ Mol.) Diphenyldisulfid wurden unter Erwärmen in 100 ccm reinem, trockenem Xylol gelöst. Die Lösung wurde 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten schieden sich 2.6 g schön krystallisiertes *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid ab. Aus der Mutterlauge wurde das Xylol unter vermindertem Druck abdestilliert, dann im Vakuum über Paraffin völlig entfernt. Gasolin extrahierte nun die verwendete Menge Diphenyldisulfid und ließ die noch fehlenden 0.5 g des *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfids ungelöst. Die wiedergewonnenen Disulfide zeigten die richtigen Schmelzpunkte.

c) Parallelversuche in Benzol bei ca. 200°.

Die beiden Einschmelzrohre wurden in demselben Schießofen gleichzeitig rd. 6 Stunden auf 200° ($\pm 5^\circ$) erhitzt.

1) *o*-Nitro-diphenyldisulfid: 5.265 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) wurden in 50 ccm reinem, trockenem Benzol gelöst; die Lösung befand sich in einem Einschmelzrohr.

Nach dem Erhitzen (s. o.) und Wiedererkalten wurde die klare, gelbe Lösung auf dem Dampfbade eingedampft. Sie hinterließ ein gelbes Öl, das auf Impfen völlig erstarrte. Die gepulverte Masse wurde im Vakuum über Paraffin völlig von Benzol befreit. Das fast ganz wiedererhaltene Disulfid war in Äther klar löslich und zeigte unveränderten Schmelzpunkt.

2) *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid + Diphenyldisulfid: 3.082 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid und 2.182 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) Diphenyldisulfid wurden mit 50 ccm reinem, trockenem Benzol in ein Einschmelzrohr eingeschmolzen.

Nach dem Erhitzen (s. o.) und Wiedererkalten fand sich in dem Rohr eine reichliche Krystallabscheidung von *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid. Dieses wurde abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen: trocken 2.383 g vom Schmp. 195—196° wie das Ausgangsmaterial.

Die benzolische Lösung wurde auf dem Dampfbade eingedampft. Der Rückstand wurde nach völligem Erstarren gepulvert und im Vakuum über Paraffin ganz von Benzol befreit. Dann wurde er mit Gasolin extrahiert. Hierbei blieb *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid ungelöst: trocken 0.658 g vom Schmp. 194—196°. Insgesamt wurden somit 3.041 g des dinitrierten Disulfids wiedergewonnen.

Die Gasolinlösung gab 2.181 g Diphenyldisulfid, ganz schwach gelblich gefärbt, Schmp. 59.5—60.5°.

Thermochromie des *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfids (III.)

Wegen der Schwerlöslichkeit und des hohen Schmelzpunktes konnte hier die Thermochromie nur an der festen Substanz beobachtet werden. Die Verbindung ist bei 150° deutlich satter gelb als bei Zimmertemperatur.

Thermochromie des *o*-Nitro-diphenyldisulfids (IV.).

a) Versuche mit der Schmelze: 2 Proben der reinen Substanz wurden in kleine Reagiergläser vom Durchmesser 12 mm gebracht, welche lose zugekorkt wurden. Heizung durch Paraffinbad.

Zunächst wurden die Proben geschmolzen; die Schmelzen blieben bei Zimmertemperatur unterkühlt. Während die eine Probe als Vergleichsobjekt von Zimmertemperatur diente, wurde die andere auf 80° und 140° erhitzt. Dann wurde die erhitzte Probe abgekühlt, wobei wieder völlige Gleichheit mit der Vergleichsprobe eintrat; nach dem Impfen gab sie eine Krystallisation von völlig unverändertem Schmelzpunkt.

Subjektiv betrachtet war die Schmelze bei gewöhnlicher Temperatur gelb, bei 80° und besonders bei 140° dunkelgelb.

Durch ein Spektroskop mit geringer Dispersion¹⁾ betrachtet zeigte sie bei 20° eine Absorption des kurzwelligen Endes bis ca. 0.52—0.53 μ ; bei 80° bis ca. 0.53—0.54 μ ; bei 140° bis ca. 0.545—0.55 μ . Die Unterschiede waren nicht groß, aber sehr deutlich zu erkennen.

b) Versuche mit einer Xylollösung: 5.3 g reines Produkt wurden in 100 ccm Xylol gelöst. Es wurde oben bewiesen, daß in dieser Lösung auch beim Siedepunkte keine Radikal-Dissoziation eintritt.

¹⁾ Für diese Versuche war ein Spektroskop mit kleiner Dispersion geeigneter als ein solches mit großer. Denn bei den untersuchten thermochromen Verbindungen ist die Grenze der Absorption im kurzwelligen Ende des Spektrums zu unscharf, wenn mit großer Dispersion gearbeitet wird.

Die hier und im Folgenden angegebenen Zahlen über die Absorptionsgrenzen sollen eine Verschiebung dieser Grenzen bei Temperaturänderung objektiv beweisen und die Größenordnung dieser Verrückung darthun. Genaue Zahlenangaben wären hier nur durch Aufnahme der Schwingungskurven bei verschiedenen Temperaturen zu machen.

Die Lösung wurde in 2 Teile geteilt. Die eine Probe diente als Vergleichsobjekt von Zimmertemperatur.

Wurde die andere Probe zum Sieden (ca. 140°) erhitzt, so konnte mit unbewaffnetem Auge keine deutliche Vertiefung der Farbe wahrgenommen werden.

Dagegen ließ sich mit dem Taschen-Spektroskop feststellen, daß bei Zimmertemperatur das kurzwellige Ende des Spektrums bis ca. $0.480-0.485\mu$, beim Siedepunkte der Lösung aber bis ca. 0.500μ absorbiert wurde; Schichtdicke ca. 38 mm.

Schließlich wurden die Absorptionsspektren der heißen und der kalten Lösung mit einem großen Spektralapparate verglichen, der die gleichzeitige Betrachtung zweier Spektren erlaubte; der Unterschied der übereinander gesehenen Absorptionsgrenzen konnte so völlig objektiv beobachtet werden.

Thermochromie des *o*-Nitro-diphenylmonosulfids (V.)¹⁾.

Schmelze: Absorption des violetten Endes bei Zimmertemperatur bis ca. 0.53μ , bei 160° bis ca. 0.545μ (Versuchsbedingungen wie oben beim entsprechenden Disulfid [IV.]). Gesättigte Lösung in Benzoesäure-äthylester: Bei Zimmertemperatur gelbgrün, beim Siedepunkte satt gelb.

Thermochromie des Nitro-benzols.

Nitro-benzol (aus kryst. Benzol, Kahlbaum) wurde zunächst 2 mal durch partielles Ausfrieren, dann durch Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe gereinigt. Das verwendete Produkt ging innerhalb $\frac{1}{10}^{\circ}$ über. Die ganz schwach gelbgrüne Flüssigkeit färbt sich beim Erhitzen auf den Siedepunkt deutlich tiefer; beim Erkalten kehrt die frühere Farbnuance wieder zurück. Das violette Ende des Spektrums wird bei Zimmertemperatur bis ca. 0.44μ , beim Siedepunkte bis ca. 0.46μ absorbiert (Schichtdicke 20 mm).

Quecksilber und *o*-Nitro-diphenyldisulfid in siedendem Xylol.

Eine Lösung von 5.3 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) *o*-Nitro-diphenyldisulfid in 100 ccm reinem Xylol wurde 19 Stunden mit 44 g Quecksilber unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten des Reaktionsprodukts schieden sich voluminöse Krystallaggregate von Quecksilber-*o*-nitrophenyl-mercaptid ab. Die Suspension wurde vom Quecksilber abgesehen, das Mercaptid abgesaugt und mit Benzol gewaschen.

¹⁾ Das zuerst aus Ligroin, dann aus Alkohol umkrystallisierte Produkt zeigte den Schmp. 81° (Bourgeois und Huber l. c. 80.2°).

Das noch durch Quecksilber verunreinigte Quecksilbersalz (0.15 g) wurde aus 100 ccm Essigester umkrystallisiert. So wurden 0.1 g reines *o*-Nitro-thiophenol-quecksilber (VI.) erhalten und durch Mischprobe identifiziert (s. u.).

Xylol-Mutterlauge und Benzol-Waschfiltrat wurden unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand krystallisierte beim Erkalten, wurde im Vakuum über Paraffin von Benzol und Xylol befreit und schließlich mit Äther behandelt; hierbei blieben noch 0.05 g des obigen Mercaptids ungelöst.

Quecksilber und *o*-Nitro-diphenyldisulfid in Benzol bei 200°.

5.265 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) *o*-Nitro-diphenyldisulfid, 50 ccm reines, thiophen-freies Benzol und 18.2 g Quecksilber wurden in ein Einschlußrohr gebracht. Das zugeschmolzene Rohr wurde im Schüttelschießofen unter Schütteln ca. 6 Stunden auf 200° ($\pm 10^\circ$) erhitzt. Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit ganz von einer voluminösen KrySTALLISATION durchsetzt, das Quecksilber war blank, HgS war nicht vorhanden.

Nachdem der ganze Rohrinhalt mit Benzol in ein Becherglas gespült war, wurde vom metallischen Quecksilber abdekantiert und das voluminöse Mercaptid abgesaugt und mit Benzol gewaschen: »Mercaptid I« und »Benzollösung II«.

Das »Mercaptid I« (1.0 g) wurde in eine Soxleth'sche Filtrierhülse gebracht, welche in einen Rundkolben über ca. 110 ccm Essigester eingehängt war. Dann wurde auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung gekocht, bis die Extraktion beendet war. Hierbei und beim Erkalten schieden sich aus der Äthylacetat-Lösung 0.45 g Quecksilber-*o*-nitrophenyl-mercaptid (VI.) ab, die abgesaugt, mit Essigester gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet wurden (Eigenschaften und Analysen s. u.).

Die »Benzollösung II« wurde unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand im Vakuum über Paraffin von Benzol befreit und mit Äther extrahiert: »ätherunlösliche Substanz III« und »Ätherlösung IV«.

Die »äther-unlösliche Substanz III« (1.1 g) wurde zunächst aus 7.5 ccm Pyridin umkrystallisiert; es krystallisierten 0.5 g reines *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid aus (Schmp., Mischprobe 195°). Die Pyridin-Mutterlauge wurde mit dem gleichen Volumen Alkohol gefällt und gab so noch 0.2 g dieses Disulfids. Aus dem Filtrat hiervon fällte viel Alkohol 0.2 g des *o*-Nitro-thiophenol-quecksilbers.

Die »Ätherlösung IV« wurde eingedampft; der Rückstand wurde mit Gasolin extrahiert. Aus dem Gasolinextrakt wurde beim Eindampfen ein gelbes Öl erhalten, das beim Impfen mit Diphenyldisulfid teilweise krystallisierte. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 0.45 g reines Diphenyldisulfid (Schmelzpunkt, Mischprobe) erhalten.

Quecksilber-*o*-nitrophenyl-mercaptid (VI).

Das Mercaptid, welches durch Einwirkung von Quecksilber auf *o*-Nitro-diphenyldisulfid in Benzol bei 200° erhalten und aus Essigester umkrystallisiert worden war, zeigte folgende Eigenschaften: Gelbe, schöne, kleine Nadelchen, die ganz unglaublich leicht elektrisch werden und nur unter Äther zerrieben oder umgefüllt werden können. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, beginnt die Substanz bei 222° leicht zu schwinden, sintert bei 228° unter Dunkelfärbung und schmilzt bei 231° unter Zersetzung und Schwärzung.

0.0919 g Sbst.: 4.5 ccm N (20°, 724 mm). — 0.1125 g Sbst.: 0.1086 g SO₄Ba.

C₁₂H₈O₄N₂S₂Hg. Ber. N 5.51, S 12.61.

Gef. » 5.36, » 13.26.

Da die Analysen wegen der geringen Substanzmengen nicht gut stimmten, wurde das Mercaptid zum Vergleiche synthetisch dargestellt:

o-Nitro-thiophenol wurde in Pyridin gelöst, die rote Lösung mit Quecksilberoxyd geschüttelt; aus dem goldgelben Filtrat vom überschüssigen HgO wurde das Mercaptid mit Wasser gefällt. Die getrocknete Substanz wurde aus viel Essigester umkrystallisiert. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen verhielt sich dieses Produkt wie das obige; nur war der Schmelzpunkt etwas höher (234°). Die Mischprobe ergab Identität.

Das Mercaptid löst sich leicht in Pyridin, ist aber in den gangbaren Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich. Im offenen Reagierglas erhitzt, tritt zuerst Schmelzen, dann harmlose Verpuffung ein.