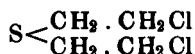


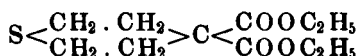
## 688. Victor Meyer: Ueber Thiodiglykolverbindungen.

(Eingegangen am 27. December.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> beschrieb ich Versuche, welche auf die Bildung eines geschlossenen Moleküls aus 5 Kohlenstoff- und einem Schwefelatom abzielten. Meine Absicht war, zunächst einen Körper von der Formel:

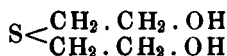


zu gewinnen, um aus diesem mittelst Natriummalonsäureäther die Verbindung



zu erhalten.

Um das soeben genannte Chlorid darzustellen, ging ich vom Thiodiglykol



aus. Diese Verbindung erhielt ich aus Aethylenchlorhydrin und einer

Ansichten zur wesentlichen Stütze gereichten, so darf ich doch das bescheidene Verdienst für mich beanspruchen, dass bereits durch die Ermittlung der Constitution des Acridins und des Thiodiphenylamins, jener zwei dem Anthracen sich anschliessenden hervorragenden Chromogene, auch der chromogene Charakter einer etwaigen Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  wahrscheinlich geworden

ist, und dass ich schon zu einer Zeit, als die Constitution des Eurhodins noch unzutreffend gedeutet wurde (Herbst 1884), bemüht war, das Phenazin darzustellen. Es freut mich durch obige Notiz, gegenüber den eingangs citirten Worten von R. Nietzki, zeigen zu können, dass der eingeschlagene Weg im Princip kein verfehlt war.

4. Auf die den aufgestellten Safraninformeln noch entgegenstehenden Schwierigkeiten habe ich selbst hingewiesen und sie nur unter gewissen Vorbehalten (s. d. B. 2691, Z. 7 ff. und 2692 Anm.) gegeben, welche Hr. Nietzki selbst als der erneuten Prüfung werth erachtet. Letztere ist zunächst abzuwarten.

5. In Anbetracht der Absicht R. Nietzki's, die voraussichtliche Muttersubstanz der Safranine,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ , synthetisch zu gewinnen, gedenke ich meine eigenen diesbezüglichen Versuche auf einige Zeit zurückzustellen, behalte mir aber vor, gegebenenfalls dieselben wieder aufzunehmen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 632.

wässerigen Lösung von Kaliumsulfid, also in derselben Weise, nach welcher Carius die Substanz dargestellt hat. Ich glaube aber, dass dieser Forscher den von ihm beschriebenen Körper garnicht als solchen unter den Händen gehabt hat, denn die Eigenschaften, die er angiebt, sind ganz andere, als die, welche ich beobachtet habe. Carius<sup>1)</sup> beschreibt die Substanz als in Wasser unlösliche Krystalle, während ich sie als ein Oel erhielt, das — wie bei einem Glykol zu erwarten — mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist.

Um das Thiodiglykol zu erhalten, versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung von Kaliumsulfid ( $K_2S$ ) mit Glykolchlorhydrin; die Mischung, welche sich sehr stark erhitzt, wird im Wasserbade eingedampft. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, welcher Chlorkalium ungelöst lässt und das Glykol beim Verdampfen, noch mit etwas von diesem Salze verunreinigt, hinterlässt. Durch wiederholtes Aufnehmen mit absolutem Alkohol entfernt man das Chlorkalium. Das bei 100° andauernd getrocknete Glykol ist ein fast geruchloser Syrup.

#### Thiodiglykolchlorid.

Mit Dreifachchlorphosphor reagirt der Körper lebhaft. Das Chlorid und das kühlgehaltene Glykol wurden tropfenweise vermengt und die Mischung dann in Eis gegossen, wobei sich ein schweres Oel abschied. Dies durch Waschen mit Wasser und Alkalien und dann durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, ist das reine Thiodiglykolchlorid  $S < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 Cl \\ CH_2 \cdot CH_2 Cl \end{matrix}$ . Dasselbe ist ein in Wasser untersinkendes und damit nicht mischbares Oel von schwachem, süßlichem, nicht unangenehm ätherartigem, nur wenig an Schwefelverbindungen erinnernden Geruch. In Eiswasser gestellt, erstarrt es zu zolllangen Prismen. Es siedet unter geringer Zersetzung bei 217° C. Die Analyse ergab:

0.1648 g Substanz lieferten 0.2964 g Chlorsilber und 0.2448 g Baryumsulfat.

Ber. für $SC_4H_8Cl_2$	Gefunden
S 20.12	20.42 pCt.
Cl 44.65	44.48 »

Die beabsichtigten Arbeiten mit diesem Chloride sind nicht fortgeführt worden, einerseits weil, wie die nachstehende Abhandlung des Hrn. Krekeler zeigt, das erstrebte Ziel auf anderem Wege erreicht worden ist, andererseits aber wegen der äusserst giftigen Eigenschaften des Körpers, welche zunächst eine Untersuchung desselben in physiologischer Richtung veranlassten. Es ist höchst auffallend,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 124, 263.

dass diese anscheinend so harmlose Substanz, welche wenig flüchtig, in Wasser fast unlöslich, von sehr schwachem Geruche und ganz neutraler Reaction ist und welche auch nach ihrer chemischen Constitution keineswegs aggressive Eigenschaften erwarten lässt, eine specifisch toxische Wirkung ausübt. Gegen diese scheinen verschiedene Personen sehr verschieden empfindlich zu sein. Ich selbst habe beim andauernden Arbeiten mit dem Körper, ohne dass ich irgend welche Vorsicht anwandte, keine Belästigung verspürt. Dagegen zeigten sich bei einem Praktikanten, welcher die Verbindung darstellte, starke Hautausschläge und eine bald vorübergehende Augenentzündung.

Dass die Chlorverbindung des Radicals  $S < \begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix} -$  giftig ist, erscheint um so auffallender, als das Sulfid desselben Radicals, das Diäthylendisulfid:  $S < \begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix} > S$ , welches sehr flüchtig und von höchst unangenehmem Geruche ist (es sublimirt ähnlich dem Naphtalin schon bei gewöhnlicher Temperatur) ganz ohne Wirkung ist, wie ich, nach mehr als ein jahrlangem fortdauerndem Arbeiten mit diesem Körper, nunmehr wohl constatiren kann. Denn in Zimmern, welche mit dem Geruch dieses Körpers erfüllt waren, haben sowohl meine Praktikanten als ich dauernd ohne alle Belästigung gearbeitet. Auch bei inniger Berührung mit der Haut hat dieser Körper niemals die geringste schädliche Wirkung geäussert. Ebenso ist das Glykol  $S < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \end{matrix} >$  ungiftig.

Ich war anfangs geneigt, die an dem Chlorid beobachteten Wirkungen auf besondere Empfindlichkeit eines Einzelnen zurückzuführen, aber ich wurde eines Besseren belehrt durch Versuche, welche auf meine Bitte im hiesigen physiologischen Institute angestellt wurden. Nach diesen hat die Substanz in hohem Maasse gefährliche Eigenschaften, wie die folgenden, vorläufigen und sich auf das anscheinend wichtigste beschränkenden Mittheilungen lehren:

Zweimal wurde je ein mittelgrosses Kaninchen in einem mittelst kräftigen Luftstroms ventilirten abgeschlossenen Raum 3—4 Stunden gehalten; der Luftstrom passirte vor dem Eintritt in den Raum ein Glasrohr, in welchem sich ein mit Thiodiglykolchlorid getränkter Streifen Fließpapier befand. Die Thiere wurden unruhig, wischten häufig mit den Pfoten Nase und Schnauze, welche eine eigenthümliche starke Röthung zeigten. Auch die Conjunctiva röthete sich und die Augen wurden sehr feucht. Die Wasserabgabe von der Haut schien gesteigert. Am folgenden Tage waren beide Augen stark entzündet, die Lider von eitrigem Secret verklebt. Es stellte sich starker Schnupfen ein; die Ohrlöffel schwellen stark an und im Gehörgang zeigte sich eitrigte Entzündung. Am Abend des dritten Tages starben die Thiere an über beide Lungen ausgebreiteter heftiger Pneumonie. — Ein sehr kräftiges Kaninchen, welches durch eine Luftröhrenfistel einige Stunden die Dämpfe des Chlorids einathmete, ohne dass diese auf die Körperoberfläche wirkten,

starb schon am Abend desselben Tages an ausgebreiteter Pneumonie, so dass gar keine Zeit gelassen war zum Auftreten anderer Erscheinungen.

Kaninchen, denen an der Spitze des Ohrloffels mit einem feinen Pinsel wenig von dem Chlorid auf die unverletzte Haut gebracht worden war, zeigten an der Applicationsstelle gar keine directen Wirkungen; aber das ganze Ohr schwoll mächtig an und in einem Falle entstand vom Grunde des Gehörganges aus eine profus eitrige Entzündung; ein etwaiges Herabfliessen des Mittelst in den Gehörgang war ausgeschlossen, theils durch die Geringfügigkeit der aufgepinselten Quantität, theils durch die Application auf der äusseren Ohrfläche. In einem Falle, in dem bei Wegnehmen der Haare von der Spitze des Ohrloffels die Haut aufgeschürft war, bewirkte das hier aufgepinselte Chlorid allerdings vorzugsweise Eiterung an dieser Stelle, jedoch auch unter allgemeiner starker Schwellung des ganzen Ohrs und Augenentzündung.

Nach subcutaner Einverleibung von etwa 2 Tropfen des Chlorids in eine Hautwunde am Rücken eines Kaninchens trat Entzündung beider Augen, sehr starker Schnupfen und am dritten Tage Tod in Folge von Pneumonie ein. An der Applicationsstelle selbst hatte sich keinerlei Wirkung gezeigt.

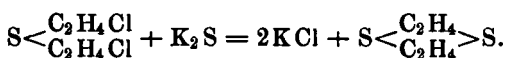
Da die Dämpfe des Chlorids auch auf die mit vorstehend kurz berichteten Versuchen Beschäftigten ähnlich nachtheilige Wirkung äusserten, so mussten diese Versuche abgebrochen werden.

Es scheint, dass das Chlorid seine heftig reizenden Wirkungen wenigstens ganz vorwiegend erst nach Aufnahme ins Blut entfaltet.

Das Glykol und das Sulfid schienen nach wenigen vorläufigen Versuchen bei Kaninchen unschädlich zu sein.

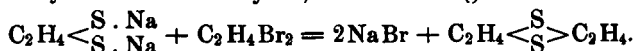
In Bezug auf die Schwefelverbindungen des Aethylens habe ich im Laufe des letzten Jahres noch eine Anzahl Beobachtungen gemacht, welche ich hier kurz mittheilen möchte. Es ist bekannt, dass Aethylenbromid mit Schwefelkalium nicht direct Diäthylendisulfid (F. P. 108°, S. P. 200°) liefert, sondern zunächst ein nicht flüchtiges Polymeres desselben, welches ein weisses, amorphes, in den üblichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver bildet. Diese Substanz verwandelt sich bei mehrstündigem Sieden mit Phenol und nachherigem Entfernen des Phenols mit Natronlauge glatt in das flüchtige, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht lösliche Diäthylendisulfid. Wie ich jetzt gefunden habe, existirt aber ausser jenem längst bekannten, durch Erhitzen mit Phenol spaltbaren Polymeren ein zweites, welches sich in seinen äusseren Eigenschaften von dem ersten in keiner Weise unterscheidet, dennoch aber von demselben total verschieden ist. Dieses zweite Product, ebenfalls ein weisses, amorphes in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. unlösliches Pulver, bildet sich, wenn man Aethylenbromid mit concentrirter wässriger Schwefelkaliumlösung längere Zeit zum Sieden erhitzt, während die schon bekannte Modification erhalten wird, sobald Aethylenbromid allmählich zu einer alkoholischen Kaliumsulfidlösung gesetzt wird. Dass der neue Körper von dem älteren total verschieden ist, folgt aus dem Umstande, dass er selbst bei tagelangem Kochen mit Phenol keinerlei Veränderungen erleidet. Bis jetzt ist es

mir überhaupt nicht gelungen, denselben in Diäthylendisulfid zu verwandeln. Diese neue Modification, welche ich, im Gegensatz zu der älteren, als die »nicht spaltbare« (nicht in das einfachere Sulfid umwandelbare) bezeichnen will, kann noch auf andere Weise erhalten werden. Kocht man das oben beschriebene Thiodiglykolchlorid längere Zeit mit Schwefelkaliumlösung, so geht es glatt in die neue Verbindung über:



Es entsteht aber nicht das einfache Sulfid, sondern dasjenige unlösliche Polymere desselben, welches sich beim Kochen mit Phenol in keiner Weise verändern lässt.

Noch eine weitere Synthese des Diäthylendisulfids sowie seines spaltbaren Polymeren möge hier erwähnt werden. Behandelt man Aethylenmercaptan,  $\text{C}_2\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{SH} \\ \text{SH} \end{array} \right.$ , welches, durchaus conform den Angaben C. Werner's<sup>1)</sup> ein farbloses, bei 146° siedendes Oel bildet, mit Natriumäthylat und Bromäthylen, so findet folgende Reaction statt:



Diese Reaction kann man nach Belieben so leiten, dass entweder das einfache Disulfid oder aber das spaltbare Polymere desselben gebildet wird. Wird das Natriumsalz des Mercaptans mit wenig Alkohol übergossen und die nöthige Menge Aethylenbromid auf ein Mal ohne Abkühlung hinzugefügt, so entsteht unter Selbsterhitzung das Polymere. Wendet man aber das fünfzigfache Gewicht Alkohol als Verdünnungsmittel an und setzt das Aethylenbromid tropfenweise unter guter Abkühlung hinzu, so entsteht das flüchtige und leicht lösliche Diäthylendisulfid. Das im ersteren Falle erhaltene Polymere ist die spaltbare Modification; denn bei mehrstündigem Kochen mit Phenol wurde es glatt in Diäthylendisulfid verwandelt.

Um Aethylenmercaptan darzustellen, verfährt man am besten folgendermaassen:

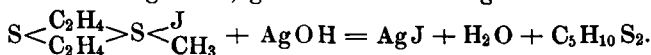
45 g fein zerriebenes Aetznatron werden in möglichst wenig Alkohol aufgelöst und durch vollkommenes Sättigen mit Schwefelwasserstoffgas in Natriumsulfhydrat übergeführt. Zu der so erhaltenen alkoholischen Lösung des letzteren werden 50 g Aethylenbromid hinzugesetzt. Ist die augenblicklich auftretende stürmische Reaction, bei welcher der Alkohol ins Sieden geräth und grosse Mengen Bromnatrium sich ausscheiden, beendet, so wird noch kurze Zeit erhitzt, nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnt und die gesammte Flüssigkeit sofort mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung

<sup>1)</sup> Z. f. Chem. u. Phys. 1862, 581.

hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers ein farbloses Oel, welches der Hauptmenge nach aus Dithioglykol (S. P. 146<sup>o</sup>) bestand (Ausbeute 60 pCt.)

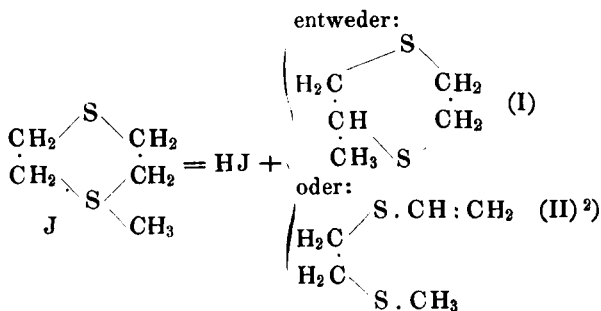
Dabei bilden sich übrigens stets Polythioäthylenglykole, welche sich beim Sieden (das bei dauernd steigenden Temperaturen bis oberhalb 300<sup>o</sup> erfolgt) unter Schwefelwasserstoffentwicklung immer weiter condensiren. Diese Polythioglykole sind farblose Oele, die sich in Aether lösen, aber auffallender Weise mit Wasser und auch mit Alkohol nicht mischbar sind.

Die Chemie des Diäthylendisulfids bietet noch manche interessante Punkte, welche aufzuklären ich mich bestrebe. Wie kürzlich mitgetheilt <sup>1)</sup>, gibt das Jodmethyladditionsproduct desselben mit Silberoxyd gekocht ein flüchtiges Oel, gemäss der Gleichung:



Um dies Oel zu erhalten bedarf es, wie ich gefunden habe, nicht des Silberoxyds, sondern das Sulfinjodür wird in ebenso glatter Weise durch Kochen mit Natronlauge gespalten. Auch das Jodäthyladditionsproduct des Diäthylendisulfids verhält sich in derselben Weise und liefert, mit wässriger Natronlauge gekocht, ein bei 210—212<sup>o</sup> siedendes wasserhelles Oel. Ueber die Constitution dieses merkwürdigen Körpers lässt sich a priori Bestimmtes nicht angeben, und ich verweise in dieser Hinsicht auf die Bemerkungen von Mansfeld und mir (diese Berichte XIX, 2665).

Da die Annahme, dass das leichtflüchtige wasserhelle Oel, das ganz den Geruch der Alkylsulfide besitzt, noch den vierwerthigen Schwefel der Sulfine enthält, mehr als unwahrscheinlich — übrigens durch Mansfeld (loc. cit.) besonders widerlegt ist — so bleibt kaum eine andere Möglichkeit als die, den Process der Jodwasserstoffabsplaltung folgendermaassen aufzufassen:

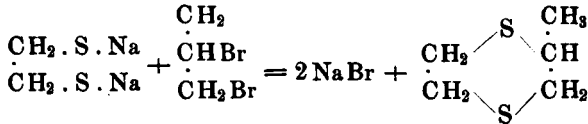


<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2658.

<sup>2)</sup> An Stelle der Vinylgruppe, welche die Formel (II) enthält, könnte man allenfalls auch einen aus Schwefel und 3 oder 4 Kohlenstoffatomen be-

Diese beiden Auffassungen entsprechen den Ansichten, welche A. W. Hofmann einerseits und Ladenburg andererseits über die Natur des Dimethylpiperidins vertreten.

Um die erstere Annahme zu prüfen, schien sich ein einfacher synthetischer Weg zu bieten. Oben habe ich gezeigt, dass das Natriumsalz des Thioglykols,  $C_2H_4 \begin{smallmatrix} SNa \\ SNa \end{smallmatrix}$ , mit Aethylenbromid Diäthylendisulfid erzeugt. Es war nun zu erwarten, dass man mittelst Propylenbromid einen Körper der Formel (I) erhalten werde:

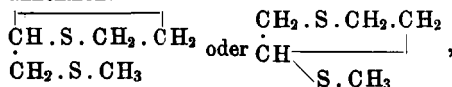


Leider lässt sich der Versuch zur Entscheidung nicht verwerten. Lässt man nämlich Propylenbromid in noch so starker Verdünnung mit Alkohol auf Natriumthioglykol einwirken, so erhält man stets ein nicht spaltbares Polymeres in Gestalt eines schneeweißen Pulvers, das in Aether, Alkohol u. s. w. unlöslich und nicht flüchtig ist und auch durch Erhitzen mit Phenol keine Spur eines flüchtigen Körpers liefert.

Es wurde nun die experimentelle Prüfung der Formel (II) in Angriff genommen.

Enthält der Körper die Vinylgruppe, so konnte er möglicherweise Brom, Bromwasserstoff oder Wasserstoff addiren. — Um die Untersuchung in dieser Richtung vorzunehmen, schien es zweckmässiger, nicht mit dem Methyl-, sondern dem Aethylderivate zu experimentiren, welches aus dem Jodäthyladditionsproduct des Diäthylendisulfids entsteht und, wie oben gesagt, ein bei 210—212° siedendes Oel bildet. Dies musste, wenn es Wasserstoff aufnimmt, in den leicht darstellbaren und daher zur Vergleichung gut geeigneten Diäthyläther des Thioglykols  $C_2H_2 \cdot S \cdot C_2H_5$  übergehen. Mit diesem hat der Körper überhaupt grosse Aehnlichkeit; beide Substanzen haben, wie ich gefunden habe, den gleichen Siedepunkt und Geruch. Aber sie unterscheiden sich durch ihr specifisches Gewicht in sehr erheblicher Weise, wie folgende Zusammenstellung beweist:

stehenden Ring annehmen:



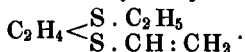
endlich sich auch vorstellen, dass die Methylgruppe an der Abspaltung von Jodwasserstoff bethelligt sei. Doch verdienen diese Annahmen weniger Berücksichtigung, als die oben gemachten.

$C_2H_4 \begin{cases} S. C_2H_5 \\ S. C_2H_5 \end{cases} ^1)$	Der neue, um zwei Wasserstoff- atome ärmere Körper
Siedepunkt: 210—212°	210—214°
Spec. Gewicht bei 15½° C.: 0.98705	1.01921

Zunächst wurde der neue Körper durch Alkohol und Natrium nach der Ladenburg'schen Methode zu reduciren versucht. Allein er blieb bei dieser Behandlung unverändert, wie die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab: 1.0167 bei 19—20° C. Der Siedepunkt nach der Reduction war: 210—214°. Ebenso negativ verliefen die Versuche, den Körper mit Bromwasserstoff zu verbinden. Er nahm selbst beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° C. (wobei er zum grossen Theil zerstört wird) nur Spuren von Brom auf. Ueber das Verhalten gegen Brom hat schon Hr. Mansfeld berichtet.

Es bleibt nun noch übrig, die Formel II auf synthetischem Wege zu prüfen.

Es leuchtet ein, dass ein nach dieser zusammengesetzter Körper nichts anderes wäre als der Aethylvinyläther des Thioglykols:



Diesen darzustellen, wird freilich keine ganz leichte Aufgabe sein, aber ich habe Versuche, welche darauf abzielen, bereits in Angriff genommen. Die Frage nach der Constitution der neuen eigenthümlichen Körperklasse würde als gelöst zu betrachten sein, wenn sich der neue Körper mit diesem Aether als identisch erwiese.

Von meinem Assistenten Hrn. Dr. R. Demuth bin ich bei dieser Untersuchung in sehr wirksamer Weise unterstützt worden.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

#### 684. Karl Krekeler: Ueber die Penthiophengruppe.

(Eingegangen am 27. December.)

Nachdem durch die Untersuchung der Thiophenreihe erwiesen war, dass man im Benzolmolekül die eine der drei Acetylgruppen durch Schwefel ersetzen kann, ohne dass der specifische Charakter als »aromatische Verbindung« eine Beeinträchtigung erleidet, entstand die Frage, ob zum Zustandekommen einer dem Thiophen analogen

<sup>1)</sup> Die Verbindung  $C_2H_4 \begin{cases} S. C_2H_5 \\ S. C_2H_5 \end{cases}$  bereitete ich mir aus Aethylenbromid und einer Lösung von Aethylenmercaptan in wässriger Natronlauge.