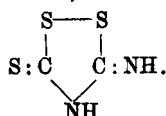


Ueber ungesättigte Disulfide;

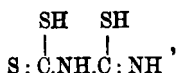
von *Emil Fromm*.

(Eingelaufen am 26. März 1906.)

A. Hantzsch und M. Wolvekamp haben kürzlich eine neue Formel der stabilen *Persulfocyansäure*, welche sie wieder *Xanthanwasserstoff* nennen wollen, aufgestellt. Diese neue Formel ist die des Disulfids¹⁾:



Das zu diesem Disulfid gehörige zweiwertige Mercaptan,



würde in seiner tautomeren Form eine *Trithioallophansäure*, $\text{HSSC}:\text{NH}:\text{CS}:\text{NH}_2$, darstellen.

Ich habe nun früher²⁾ aus Benzylmercaptan und Phenylmethylthiobiuret durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure den *Trithioallophansäurebenzylester*,



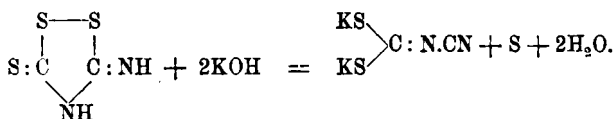
also einen Ester der eben erwähnten Säure dargestellt. Neuerdings ist es mir gemeinsam mit Herrn v. Göncz gelungen, denselben *Trithioallophansäurebenzylester* aus *Persulfocyansäure* zu erhalten und so eine neue Stütze der *Xanthanwasserstoff*-formel von Hantzsch und Wolvekamp beizubringen. Ueber diese Arbeit soll später berichtet werden.

Die Ansicht von Hantzsch und Wolvekamp über die Disulfidformel des *Xanthanwasserstoffs* gründet sich auf die Beobachtung, dass der bekannte Zerfall, den der *Xanthan-*

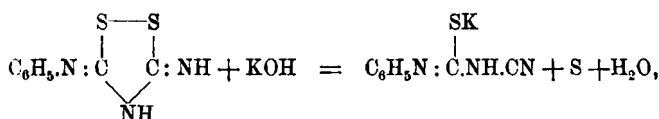
¹⁾ Diese *Annalen* **331**, 270.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1937.

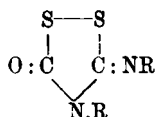
wasserstoff durch Kalilauge erleidet, nicht zu sogenannter Dithiocyansäure, sondern vielmehr zu *Cyanamidodithiokohlensäure* führt:



Einen ähnlichen Zerfall erleiden, wie Hantzsch und Wolvekamp anführen, Körper, denen ähnliche Formeln zukommen, nämlich das von mir beschriebene Thiuret:



und die von Freund beschriebenen Senföloxyde, denen Hantzsch und Wolvekamp die Formel:



zuschreiben möchten. Hantzsch und Wolvekamp sagen³⁾, dass ausschliesslich derartige *ringförmige* Schwefelverbindungen mit zwei direct verbundenen Schwefelatomen die höchst auffällige Abspaltung eines Schwefelatomes durch Alkalien erleiden.

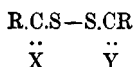
Dass es, wie Hantzsch und Wolvekamp annehmen, die *ringförmige* Bindung der Disulfide ist, die diese Abspaltung veranlasst, ist ein Irrthum. Es giebt nicht wenig ringförmig gekettete Disulfide, bei denen eine derartige Zersetzbarkeit durch Kali niemals beobachtet worden ist.

Dennoch ist, wie im Folgenden gezeigt werden soll, der Zerfall der oben erwähnten und vieler anderer Disulfide unter Abspaltung von elementarem Schwefel auf eine allgemeine Regel zurückzuführen, nur ist es nicht die ringförmige Con-

³⁾ Diese Annalen **331**, 273.

figuration des Moleküls, sondern die *Nachbarschaft zweier Doppelbindungen*, welche die Lockerung der Disulfidbindung hervorruft. Die allgemeine Regel lautet: Während Disulfide, abgesehen von ihrer Reducirbarkeit, im allgemeinen beständige Stoffe sind, unterliegen *Disulfide, deren Schwefelatome an Kohlenstoffatome mit Doppelbindungen gekettet sind, charakteristischen Spaltungen*.

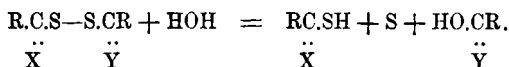
Diesen Spaltungen würden also alle Disulfide der allgemeinen Formel:



unterliegen. In dieser allgemeinen Formel kann $\text{X} = \text{Y}$ sein, kann aber auch X verschieden von Y sein. So weit bis jetzt Beispiele gefunden sind, können X oder Y durch Sauerstoff, Stickstoff (:NR), Schwefel oder Kohlenstoff (:CR) vertreten sein.

1) Von diesen Disulfiden zerfallen manche, vielleicht alle, beim Erhitzen für sich, eine Eigenschaft, welche sie übrigens auch mit anderen Disulfiden (Benzylidisulfid) theilen.

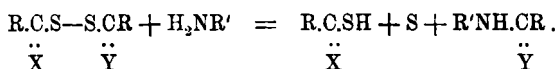
2) Alle diese „*Disulfide mit Doppelbindung*“ unterliegen bei der *Einwirkung von Wasser oder Alkalien* mehr oder minder leicht einer *Hydrolyse unter Abspaltung von elementarem Schwefel*:



Diese Spaltung wird in vielen Fällen durch mehrere Umstände complicirt. Einmal können sich die Spaltungsstücke, welche die SH- und OH-Gruppen enthalten, für sich wieder unter Abspaltung von H_2O , H_2S oder anderen Stoffen zersetzen. Dann können die Spaltungsstücke selbst unter einander zu complicirteren Verbindungen wieder zusammentreten. Endlich aber reagiren Alkalilaugen und elementarer Schwefel, wie an anderer Stelle ausführlich gezeigt werden soll, auf einander und wirken

in dieser Reaction wie ein *starkes Oxydationsmittel*, welches die Producte der Spaltung weiter verändern kann.

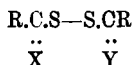
3) Alle „*Disulfide mit Doppelbindungen*“ unterliegen unter der *Einwirkung von Ammoniak oder Aminen* mehr oder minder leicht einer *Spaltung unter Abscheidung von elementarem Schwefel*:



Auch in diesen Fällen ist eine Complication dadurch, dass die Spaltungsstücke auf einander weiter reagiren, nicht ausgeschlossen.

4) Bei allen diesen Regeln ist vorausgesetzt, dass die Doppelbindungen der Disulfide nicht beständigen Ringen angehören. *Disulfide mit solchen in beständigen Ringen liegenden Doppelbindungen* sind allerdings gegen Alkalien und Amine auch *unbeständig, spalten aber keinen elementaren Schwefel ab*.

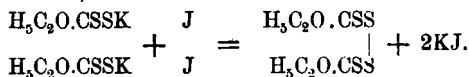
Die Beweise für diese Regeln sind fast durchweg in der Literatur bereits zu finden. Bei der Zusammenstellung der bisher aufgestellten Beweise sollen zunächst diejenigen Stoffe berücksichtigt werden, bei denen X und Y der allgemeinen Formel



unter einander *gleich* sind, und dann die Stoffe, bei denen X und Y von einander verschieden sind.

I. Fälle, in denen X und Y durch Schwefel dargestellt werden.

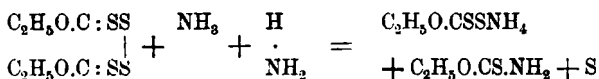
Debus hat⁴⁾ xanthogensaure Salze mit Jod oxydirt:



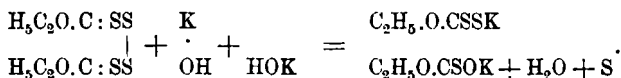
Das so entstehende *Aethylbioxysulfocarbonat* hat Debus selbst sowohl mit Kalilauge als auch mit Ammoniak zersetzt

⁴⁾ Diese Annalen **72**, 1; **75**, 121.

und in beiden Fällen die Abspaltung von Schwefel beobachtet. Dies Disulfid zerfällt mit Ammoniak



in *xanthogensaures Ammonium*, *Xanthogenamid* und *Schwefel*. Mit Kalilauge verläuft die Zersetzung wahrscheinlich in erster Phase nach der Gleichung:

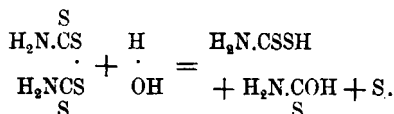


Die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{C.COSK}$ wird aber durch Kalilauge sogleich weiter in *Alkohol*, *Pottasche* und *Kaliumsulfid* verwandelt, so dass Debus diese Stoffe neben *Schwefel* und *xanthogensaurem Kali* beobachtet.

Hlasiwetz und Kachler stellen⁵⁾ aus Dithiocarbaminsäure durch Oxydation das *Thiuramdisulfür*,



dar. Dieser Stoff wird schon von siedendem Wasser unter Bildung von *Schwefel*, *Schwefelkohlenstoff* und *Rhodanammonium* zersetzt. Wir können uns vorstellen, dass Thiuramdisulfür zuerst zerfällt:



Dann zerfällt H_2NCSSH in NH_3 und CS_2 und $\text{H}_2\text{NC.SOH}$ in H_2O und Rhodanwasserstoffsäure.

Noch empfindlicher als das Thiuramdisulfid selbst sind seine Substitutionsproducte gegen Wasser; die meisten Versuche, welche auf deren Gewinnung abzielten, schlugen fehl, sobald in wässriger Lösung gearbeitet wurde.

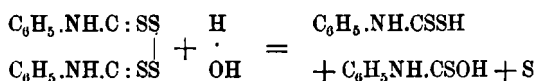
So erhält Freund⁶⁾ bei der Oxydation von phenyldithio-

⁵⁾ Diese Annalen **166**, 141.

⁶⁾ Diese Annalen **285**, 200.

carbaminsäurem Salz mit Brom in wässriger Lösung Diphenylsulfoharnstoff, und J. v. Braun⁷⁾ beobachtet bei der Oxydation von phenyldithiocarbaminsäurem Salz mit wässrigem Wasserstoffsuperoxyd *Diphenylsulfoharnstoff*, *Schwefel* und CS_2 .

Beide Reactionen dürften in erster Phase zum Thiuramdisulfid führen, dieses aber zerfällt durch Wasser

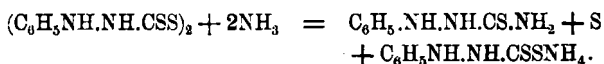


Die Spaltungsstücke sind beide unbeständig. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.CSSH}$ liefert Anilin und CS_2 , $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.CSOH}$ liefert H_2O und $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N:CS}$. Anilin und Senföl endlich liefern den Sulfoharnstoff.

J. v. Braun ist es später gelungen⁸⁾, durch vorsichtige Oxydation mit Jod in alkoholischer Lösung bei guter Kühlung verschiedene Thiuramdisulfide zu isoliren. Bei dieser Gelegenheit wurden auch die Zersetzungen dieser Disulfide allerdings nur beim Erhitzen für sich studirt. Ueber etwaige Spaltungen durch Alkali oder Amin fehlen leider Angaben.

Endlich haben M. Busch und Alfred Stern⁹⁾ das Disulfid der Phenylsulfocarbazinsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.NH.CSS})_2$, dargestellt und dessen Zersetzung durch Ammoniak studirt.

Diese Zersetzung verläuft durchaus nach der Regel unter Bildung von *Schwefel*, *phenylsulfocarbazinsäurem Ammonium* und *Phenylsulfosemicarbazid*:



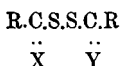
Ueber Versuche, welche in Gemeinschaft mit Herrn P. Schmoldt über die Spaltung des Disulfids der Dithiobenzoësäure angestellt wurden, wird später berichtet werden.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2776.

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 817.

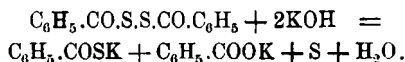
⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 2151.

II. Disulfide.

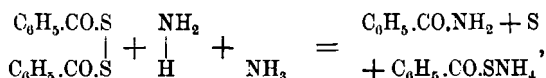


in denen X und Y durch *Sauerstoff* vertreten werden.

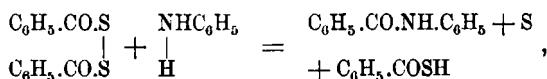
Ein Disulfid dieser Art kann man leicht durch Oxydation der Thiolbenzoësäure erhalten. Dies längst bekannte *Benzoyl-disulfid* habe ich gleichfalls gemeinsam mit P. Schmoldt gespalten und gefunden, dass diese Spaltung nach der Normalgleichung verläuft:



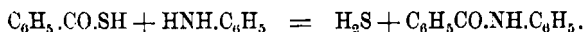
Ammoniak und Anilin haben Busch und Stern¹⁰⁾ auf Benzoyldisulfid einwirken lassen. Sie erhalten mit Ammoniak *thiobenzoësaures Ammonium*, *Benzamid* und *Schwefel*:



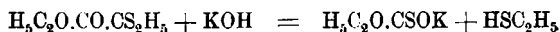
mit Anilin (β -Naphthylamin) neben Schwefel und Benzanilid (Benz-naphtalid) Schwefelwasserstoff. Hier wird wohl die erste Phase der Reaction gleichfalls nur die Spaltung



vorstellen und die Thiolbenzoësäure mit Anilin in zweiter Phase Schwefelwasserstoff und Benzanilid liefern:



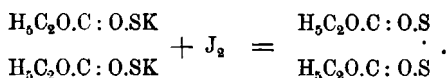
Ein sehr schönes Spaltungsbeispiel verdanken wir einer alten Arbeit von Debus¹¹⁾. Dieser Autor erhielt aus xanthogensaurem Kali und Aethylchlorid einen Diäthylester, den er *schwefelkohlensaures Diäthyl oxyd* nennt. Dieser Ester zerfällt bei der Verseifung mit Kalilauge:



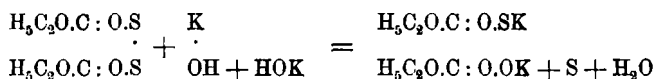
¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2150.

¹¹⁾ Diese Annalen 75, 121.

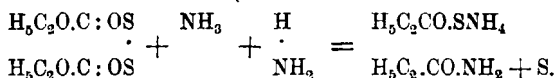
in Mercaptan und kohlensaures Aethylkaliumsulfuret. Mit Jod lässt sich das letzterwähnte Salz, jedenfalls in der tautomeren Form, zum Disulfid oxydiren:



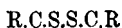
Das neue Disulfid aber wird durch Kalilauge zu Schwefel, K_2S , Alkohol und K_2CO_3 zersetzt. Jedenfalls verläuft die Reaction zuerst nach dem bekannten Schema:



und dann werden die entstandenen Estersalze weiter verseift. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf dies Disulfid entstehen Urethan, Schwefel, Schwefelammonium, Ammoniumcarbonat und Alkohol, letztere drei wieder die Verseifungsproducte des erst-entstandenen Ammoniumsalzes:



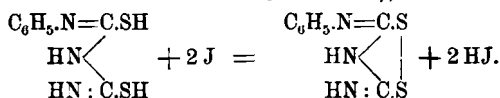
III. Disulfide,



bei denen X und Y durch „:NR“ vertreten werden.

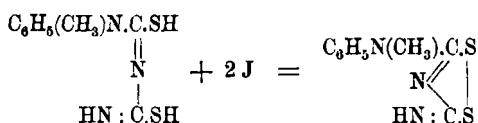
Beständige Disulfide dieser Formel sind die sogen. Thiurete, welche ich zum Theil mit Junius durch Oxydation der Dithiobiurete gewonnen habe; einige neue Thiurete werden im Folgenden beschrieben.

Durch Oxydation des Phenylldithiobiurets mit Jod erhielt ich das jodwasserstoffsäure Phenylthiuret¹²⁾,

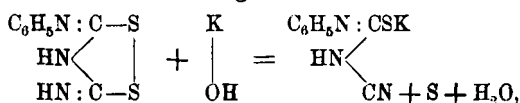


¹²⁾ Diese Annalen 275, 20.

Durch analoge Oxydation des Phenylmethyldithiobiurets habe ich mit Junius¹³⁾ das Salz des *Phenylmethylthiurets* dargestellt.



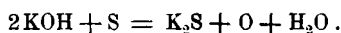
Beide Verbindungen zersetzen sich in freiem Zustande schon mit siedendem Wasser, besser mit Kalilauge unter Abspaltung von elementarem Schwefel. Hantzsch und Wolvekamp haben diese Zersetzung beim Phenylthiuret klargelegt¹⁴⁾, sie verläuft nach der Gleichung



das dabei entstehende Kalisalz haben Hantzsch und Wolvekamp in Aether übergeführt und bei dieser Gelegenheit auch den Benzyläther, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$, dargestellt; dabei haben sie übersehen, dass dieser Stoff auf anderem Wege bereits von mir dargestellt als *Phenyl-ψ-benzylthioharnstoffcyanid*¹⁵⁾ beschrieben ist und einige Grade höher schmilzt als H. und W. angeben.

Vor Hantzsch und Wolvekamp habe ich selber (loc. cit.) die Zersetzung des Phenylthiurets studirt, bin aber dabei einem Irrthum verfallen, den ich anführe, weil Andere ähnlichen Irrthümern verfallen sein dürften, und weil die Aufklärung dieser Irrthümer vor weiteren Fehlern schützen mag.

Bei dauerndem Kochen von Thiuret mit Alkali erhielt ich Anilin, Ammoniak und bis zu 80 pC. Phenylthiobiuret zurück. Dies erklärt sich daraus, dass Kalilauge und Schwefel auf einander einwirken und bei dieser Gelegenheit als Oxydationsmittel fungiren:

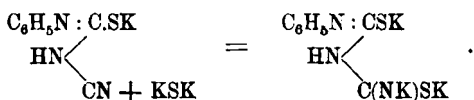


¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1096.

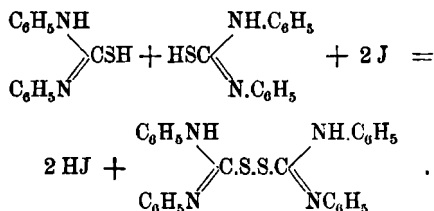
¹⁴⁾ Diese Annalen **331**, 296.

¹⁵⁾ Ber. d. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1304.

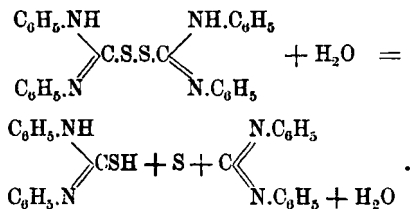
Durch diese Oxydation wird ein geringer Theil des Spaltungsproductes bis zu Anilin und Ammoniak abgebaut. Der Rest des Spaltungsproductes addirt aber das nach obiger Gleichung gebildete K_2S und verwandelt sich so in Phenyl-dithiobinret zurück:



Im übrigen werden die Thiurete auch durch Anilin unter Abspaltung von Schwefel zersetzt. Ich bin eben mit der Untersuchung solcher Fälle beschäftigt. Ein weiteres Beispiel für den Zerfall der Disulfide hat A. W. Hofmann¹⁶⁾ geliefert, als er versuchte, *Diphenylsulfoharnstoff* durch Jod in alkoholischer Lösung zu dem entsprechenden Disulfid zu oxydiren; die Reaction sollte wohl nach der folgenden Gleichung verlaufen:

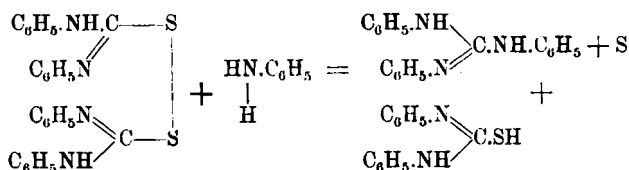


Hofmann erhielt bei dieser Oxydation statt des Disulfids nur *Schwefel*, *Phenylsenföl* und *Triphenylguanidin*. Angenommen ist das Disulfid durch Wasser sofort in Diphenylsulfoharnstoff, Schwefel und Carbodiphenylimid zerfallen:



¹⁶⁾ Ber. d. d. deutsch. chem. Ges. 2, 455.

Sulfoharnstoff aber wird in Gegenwart von Jod und Jodwasserstoff leicht in Senföl und Anilin gespalten, letzteres aber wird vom Carbodiphenylimid zu Triphenylguanidin addirt. Als Hofmann dann weiter Sulfocarbanilid in Gegenwart von Anilin oxydirte, erhielt er *nur* Schwefel und Triphenylguanidin. Hier ist das erst entstandene Disulfid von Anilin gespalten worden:



Dabei entstehen Schwefel, Triphenylguanidin und Sulfoharnstoff, welcher erneuter Oxydation und Umwandlung anheimfällt.

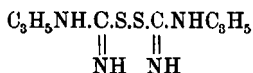
Mit der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Diphenylsulfoharnstoff haben sich noch Hector¹⁷⁾ und in neuerer Zeit Hegershoff¹⁸⁾ befasst. Hector liess Wasserstoffsperoxyd auf den Sulfoharnstoff einwirken und erhielt dabei *Schwefel* neben einer Verbindung $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}$, die er als *Miazthiolderivat* anspricht. Zu denselben Endproducten kommt Hegershoff, wenn er Brom auf den Sulfoharnstoff in *alkoholischer* Lösung einwirken lässt, während Brom in Chloroformlösung zu Amidothiazolen führt. Auch hier dürfte in der alkoholischen Lösung die erste Phase der Reaction die Disulfidbildung sein, auf welche eine Hydrolyse unter Schwefelabscheidung folgt. In welcher Weise diese Hydrolyse zu einem Miazthiolderivat führen kann, muss wohl noch später aufgeklärt werden. — Während nach Hector¹⁹⁾ die Oxydationen mit Wasserstoffsperoxyd in neutraler oder alkalischer Lösung unter Abspaltung von

¹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 357; **25**, Ref. 799.

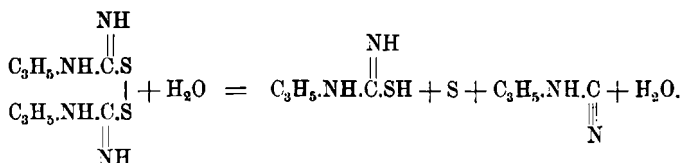
¹⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3121.

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1176; Journ. f. prakt. Chem. [2], **44**, 492—506.

Schwefel verlaufen, kann man aus saurer Lösung des *Allylthioharnstoffs* wirklich dessen Disulfid

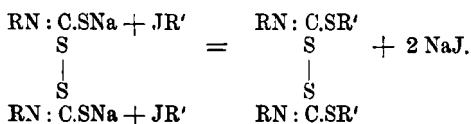


erhalten. In neutraler oder alkalischer Lösung entsteht statt des Disulfids neben Schwefel ein Körper, den Hector nicht isolirt hat, aber als *Allylformamidin*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{NH.CH:NH}$, anspricht, weil er sich zu Allylamin, Ammoniak und Ameisensäure verseifen lässt. Vielleicht war indessen dieser Körper *Allylcyanamid*, welches nach der folgenden Gleichung entstanden sein müsste:



Neue Versuche in dieser Richtung scheinen wünschenswerth.

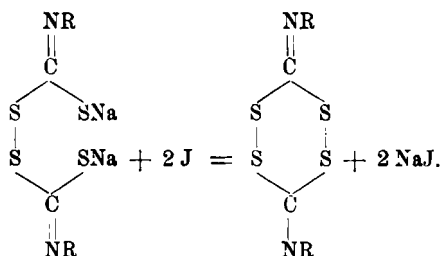
In diese Reihe gehören auch die Isothiuramdisulfide, welche J. v. Braun aus Thiuramdisulfiden gewonnen hat²⁰⁾:



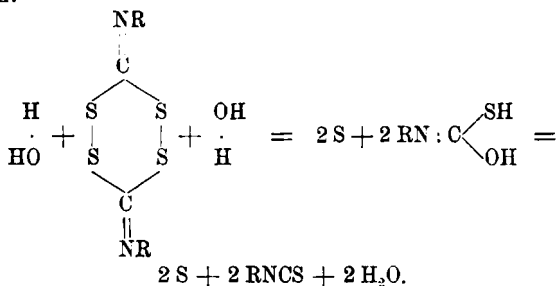
v. Braun hat die Zersetzung dieser interessanten Stoffe bei höherer Temperatur genau verfolgt, aber leider die Einwirkung von Alkalien oder Aminen bisher nicht studirt.

v. Braun hat auch die Natriumverbindungen der Thiuramdisulfide mit Jod oxydirt in der Hoffnung zu Tetrasulfiden zu gelangen:

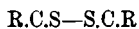
²⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 817; **36**, 2259.



Bei dieser Oxydation entsteht aber nur *Schwefel* und *Senföl*; auch hier dürfen wir wohl hydrolytische Spaltung annehmen:

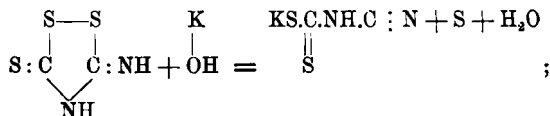


IV. Disulfide,

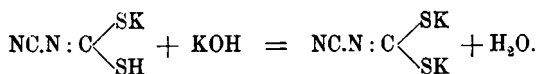


in denen X und Y einander ungleich sind.

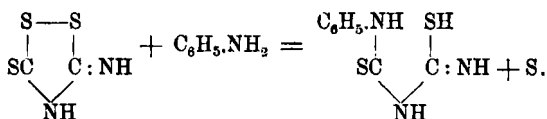
Als erstes und klassisches Beispiel eines solchen Disulfides kann natürlich die Persulfocycansäure oder der *Xanthanwasserstoff* dienen, dessen Spaltung nach Hantzsch und Wolvekamp nach der folgenden Gleichung verläuft:



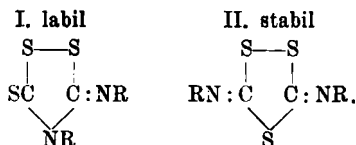
da das bei dieser Spaltung entstehende Salz tautomer reagieren kann, wird es durch ein zweites Mol. KOH verwandelt:



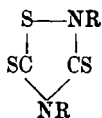
Auch die Reaction mit Anilin ist bei der Persulfocyan-
säure bekannt, sie führt im Sinne unserer Regel zu den Di-
thiobiureten:



Hierher sollten auch nach der Formulirung von Freund²¹⁾
die Senfölsulfide gehören, welche von Freund und seinen
Schülern, sowie von Gattermann auf verschiedenen Wegen
gewonnen worden sind. Freund hat gezeigt, dass die Senfölsul-
fate in zwei isomeren, einer labilen und einer stabilen Form
vorkommen und formulirt diese Substanzen folgendermassen:



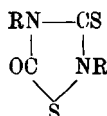
Freund hat aber auch gezeigt, dass die Senfölsulfide
mit Anilin *keinen Schwefel abspalten*. Dieser Umstand allein
dürfte genügen, um wahrscheinlich zu machen, dass die Senfölsul-
fide mit Anilin in keiner der oben erwähnten Formeln
reagiren. Ob man mit Hantzsch und Wolvekamp an-
nehmen muss, dass die Senfölsulfide in der labilen Form der
Formel I entsprechen aber bei der Reaction mit Anilin sich
zuerst in eine stabile Form:



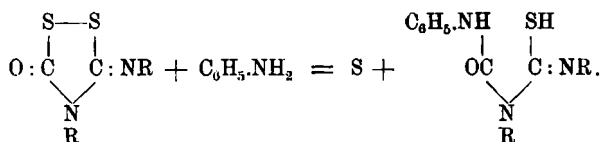
umlagern, oder ob für diese Stoffe beide obigen Formeln I und
II zu verwerfen sind, werden weitere Untersuchungen zeigen
müssen. Von den *Senföloxyden* haben dagegen Freund und
seine Schüler gezeigt, dass sie mit Anilin Schwefel abspalten

²¹⁾ Diese Annalen **285**, 157.

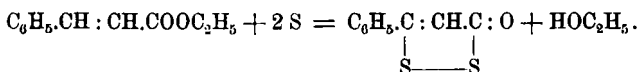
und in *Monothiobiurete* übergehen. Man darf deshalb wohl mit Hantzsch und Wolvekamp annehmen, dass diesen Stoffen nicht die Formel von Freund:



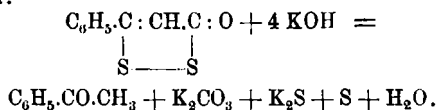
sondern eine isomere zukomme:



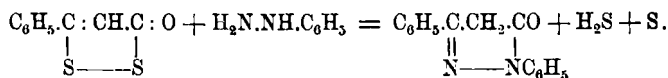
Ein letztes schönes Beispiel der Spaltbarkeit der „ungesättigten Disulfide“ liegt im *Disulfid* der tautomeren *Thiobenzoylthioessigsäure* vor, welches Baumann und Fromm²²⁾ durch Erhitzen von Zimmtsäureester mit Schwefel gewonnen haben:



Die Reactionen, welche zur Ermittlung der Constitution dieser schönen Verbindung geführt haben, verlaufen alle unter Abspaltung von elementarem Schwefel und entsprechen alle unseren oben erwähnten Regeln. Dies Disulfid wird schon von siedendem Wasser, besser noch von Kalilauge zu *Acetophenon* aufgespalten:



Dies Disulfid wird aber ferner von Phenylhydrazin in das von Knorr und Klotz auf anderem Wege erhaltene *Diphenylpyrazolon* übergeführt und zwar gleichfalls unter Abspaltung von Schwefel und Schwefelwasserstoff:



²²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 110.

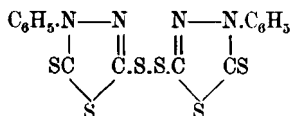
Alle Disulfide, deren Spaltungen im Vorhergehenden erörtert worden sind, waren Disulfide, deren Doppelbindungen sich in offenen Ketten, oder wie im letzterwähnten Falle, in einem labilen Ringe befanden, an dessen Bildung der Disulfidschwefel selbst betheiligt ist.

Es erhebt sich nun die Frage, wie sich wohl Disulfide verhalten würden, deren benachbarte Doppelbindungen beständigen Ringen angehören. Das einfachste Beispiel eines solchen Körpers dürfte das Phenylidisulfid sein, über welches eine alte Angabe von R. Schiller und R. Otto²³⁾ vorliegt. Diese Forscher haben beobachtet, dass Phenylidisulfid durch siedende Kalilauge zu Mercaptid und sulfinsauerm Salz gespalten wird und formuliren die Reaction folgendermassen:



Allerdings fehlen in dieser Mittheilung alle analytischen Belege.

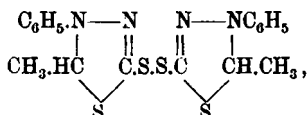
Auch die Disulfide der Thiobiazoline und Dithiobiazolone, welche Busch dargestellt hat²⁴⁾, gehören in diese Reihe und verhalten sich ähnlich wie das Phenylidisulfid. Diese Disulfide sind, abgesehen von ihrer Spaltbarkeit beim trocknen Erhitzen, sowohl durch Alkalien als auch durch Amine spaltbar, aber auch dieses ohne Abscheidung von elementarem Schwefel. Das *Phenyldithiobiazolondisulfid*, welchem Busch die Formel:



zuteilt, wird durch alkoholische Kalilauge gespalten. Hierbei wurde regenerirtes Mercaptid gewonnen, die entsprechende Sulfinsäure aber nicht isolirt. Ebenso wird aus *Phenylmethylthiobiazolindisulfid*,

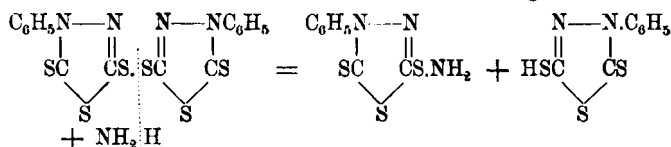
²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1637.

²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2514; **28**, 2642; **29**, 2127.



durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge das Mercaptan regeneriert, ein anderes Spaltungsproduct wurde dabei nicht aufgefunden, allerdings auch nicht gesucht.

Endlich zerfallen die Dithiobiazolondisulfide nach Busch durch Ammoniak und Amine nach der Gleichung:



in Mercaptan und sehr interessante Derivate des Hydrosulfamins; Schwefel wird auch bei dieser Spaltung nicht frei.

Die Reihe der Beispiele solcher Zersetzungen mit Alkalien und Aminen, welche sich in der Literatur beschrieben finden, ist jedenfalls durch die obige Zusammenstellung noch nicht erschöpft.

Immerhin scheinen sich aus derselben doch folgende Regeln für die Erkenntniss der Formeln der Sulfide zu ergeben:

1) Disulfide werden entweder von Alkalien oder Aminen nicht gespalten; in diesem Falle enthalten sie entweder keine Doppelbindungen oder wenigstens keine *benachbarten* Doppelbindungen.

2) Disulfide werden von Alkalien oder Aminen *ohne Abscheidung* von elementarem *Schwefel* gespalten; in diesem Falle enthalten sie Doppelbindungen, welche dem Schwefel benachbart in beständigen Ringen stehen (Phenyldisulfid).

3) Disulfide werden von Alkalien und Aminen *unter Abscheidung von Schwefel* gespalten und enthalten dann dem Schwefel benachbarte Doppelbindungen in *offener Kette*.