

50. S. Gabriel: Ueber Orthothioameisensäureäther.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCXXI.)

(Vorgetr. in der Sitzung vom 29. Jan. vom Verf.)

Die Entdeckung Reimer's ¹⁾, dass Chloroform auf Alkaliphenolat unter Ersetzung eines Phenylwasserstoffatoms durch Formyl einwirkt, brachte mich auf den Gedanken zu versuchen, ob sich die Reaction in gleicher Weise mit dem Phenylmercaptan vollziehen werde ²⁾, das heisst, ob ein einfach geschwefelter Salicylaldehyd entstehen werde. Die Reaction verläuft indess in ganz anderer Weise.

Wird eine wässrige Lösung von Natriumphenylmercaptid mit der molekularen Menge Chloroform am Rückflusskühler erhitzt, so ist nach einigen Stunden in der wässrigen Schicht neben überschüssigem Alkali nur Chlornatrium enthalten: Salzsäurezusatz bringt nicht mehr eine Fällung von Phenylmercaptan hervor. Am Boden des Kolbens befindet sich mit überschüssigem Chloroform gemischt ein braungelbes Oel, welches mit Aether ausgeschüttelt, abgehoben und filtrirt, nach dem Verdunsten des Aethers sich in eine zähe, bald teigig krystallinisch erstarrende Masse verwandelt. Man löst sie in siedendem Alkohol unter Zuhülfenahme von wenig Benzol; wiederholtes Kochen mit Thierkohle entfernt die Harze, und man erhält, wenn die farblose Lösung der Winterkälte ausgesetzt wird oder langsam verdunstet, wohl ausgebildete, weisse Krystalle in Gestalt kurzer, dicker Prismen von rhomboëderartigem Habitus.

Sie zeigen den Schmp. 39.5°, sind löslich in Aether, Benzol, Nitrobenzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Die Analysen ergaben den Körper als

Orthothioameisensäurephenyläther $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3$.								
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{19}	228	67.06	66.86	67.27	66.68	66.78	—	—
H_{16}	16	4.71	4.74	4.73	4.78	4.89	—	—
S_3	96	28.23	—	—	—	—	28.31	28.66
	340	100.00						

Der Aether wird durch Natronlauge selbst durch Digestion bei 120° nicht zerlegt; auch ranchende Salzsäure greift ihn beim Kochen nicht an, aber im geschlossenen Rohr zerlegt er sich dadurch bei 100° in Phenylmercaptan und Ameisensäure nach folgender Gleichung:



Durch Oxydationsmittel wie Chromsäure, Salpetersäure und Permanganat ebenso durch Brom erhält man Phenyldisulfid $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$. (Schmp. 61°).

¹⁾ Diese Berichte IX. 423.

²⁾ Die III. Reimer und Tiemann, bei denen ich alsbald anfragte, überliessen mir freundschaftlichst den Versuch.

Es ist also die Reaction, die der Bildung des Körpers zu Grunde liegt, dieselbe, welche Kay und Williamson¹⁾ sowie Bassett²⁾ zur Gewinnung des dreibasischen (Ortho)Ameisensäureäthyläthers benutzten; sie liessen Natriumalkoholat fertig oder im status nascendi auf Chloroform wirken.

Es war nun zu erwarten, dass auch die Bildung von geschwefeltem vierbasischem Kohlensäurephenyläther sich werde erreichen lassen nach Maassgabe der Versuche von Bassett³⁾, welcher Orthokohlensäureäthyläther aus Chlorpikrin (Vierfachchlorkohlenstoff war nicht reactionsfähig genug), absolutem Alkohol und Natrium darstellen lehrte. Allein Phenylmercaptan zeigt die gehoffte Uebereinstimmung nicht: mit Chlorpikrin gemischt wird es durch Natrium unter Feuererscheinung und Verkohlung, durch trocken es oder gelöstes Natriumhydroxyd unter Bildung von Phenylbisulfid (C_6H_5S)₂ und Auftreten ammoniakalischer Dämpfe zersetzt; das leicht Wasserstoff abgebende Mercaptan scheint somit die Nitrogruppe des Chlorpikrins zu reduciren. Vierfachchlorkohlenstoff bildete mit wässrigem Natriumphenylmercaptan ein wenig eines dicken Oeles, welches ebenfalls Phenylbisulfid enthielt.

Ueber die Bereitungsweise des Orthothioameisensäureäthyläthers ist wenig hinzuzufügen. Angestrebt wurde dieser Körper schon von A. Oppenheim und Jackson⁴⁾ durch Einwirkung von Jodoform auf Bromquecksilbermercaptid, wobei indess eine molekulare Verbindung der angewandten Körper entstand. Man erhält den Aether leicht in der oben angegebenen Weise aus Natriummercaptid und überschüssigem Chloroform: allein selbst nach 12 stündiger Digestion bleibt ein kleiner Theil des in Wasser gelösten Mercaptansalzes unzersetzt, so dass Salzsäure eine geringe Abscheidung von Mercaptan hervorruft. Das am Boden befindliche Oel wird von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, zur völligen Entfernung des überschüssigen Chloroforms bis auf 150° erhitzt, mit Wasserdampf übergetrieben und über Chlorcalcium getrocknet. Man erhält so

Orthothioameisensäureäthyläther $CH(C_2H_5S)_3$.

Beleg dafür sind folgende Analysen:

	I.	II.	III.
C ₇	84	42.86	43.14
H ₁₆	16	8.16	8.16
S ₃	96	48.98	—
	196	100.00.	48.53
			48.45

¹⁾ Lond. Roy. Soc. Proc. 7, 185.

²⁾ Chem. news. 7, 158.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 54.

⁴⁾ Diese Ber. VIII, 1032.

Der Aether stellt ein leicht bewegliches, hellgelbes Liquidum dar von langanhaltendem, widerlichem Knoblauchgeruch; durch fractionirte Destillation lässt sich der Körper nicht weiter reinigen; die Hauptmenge geht zwar zwischen 200—240° über, doch trübt sie sich beim Stehen, die letzten Antheile zwischen 240—265° sind in Folge partieller Zersetzung tiefgelb gefärbt, während im Siedekolben ein kohlgiger Rückstand hinterbleibt.

Mit rauchender Salzsäure zerfällt der Aether in Aethylmercaptan und Ameisensäure.

Ich gedenke die Herstellung von geschwefeltem Orthokohlensäureäthyläther zu versuchen.

51. Ernst Schmidt: Zur Kenntniss der Bildung des Allylsenföls.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Die Untersuchungen von G. Gerlich¹⁾ zeigen, dass bei Einwirkung von Bromallyl auf Schwefelcyankalium, sobald dieselbe sich bei einer Temperatur von 0° vollzieht, nur Rhodanallyl und kein Senföl gebildet wird, dass dagegen letztere Verbindung sich sofort durch den Geruch bemerkbar macht, sobald die Flüssigkeit erwärmt wird. Es ist somit also der Nachweis geliefert, dass bei der künstlichen Darstellung des Allylsenföls zuerst das isomere Rhodanallyl gebildet wird und dieses erst durch die Anwendung von Wärme sich zu dem eigentlichen Senföle umlagert.

Es schien mir nicht ohne Interesse, die Verhältnisse zu studiren, unter denen sich jener Körper aus der in dem schwarzen Senfsamen vorhandenen Myrosäure bildet resp. zu ermitteln, ob der Körper $\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ CNS \end{matrix} \right\}$, welcher nach den wichtigen Untersuchungen von Will und Koerner²⁾ sich nach der Gleichung



durch die fermentartige Wirkung des Myrosins bildet, als reines Allylsenföl zu charakterisiren ist, oder ob auch hier bei niederer Temperatur der Bildung desselben die des isomeren Rhodanallyls vorbergeht, oder ob eventuell beide Körper gleichzeitig auftreten.

Ich habe diese Fragen durch Behandlung reinen myrosäuren Kalis, dargestellt nach den Angaben von Will und Koerner, bei einer Temperatur von 0° mit Myrosinlösung (filtrirtem Auszug von weissem Senf) zu entscheiden gesucht. Wurden beide Körper in verdünnten

¹⁾ Diese Berichte VIII, 650.

²⁾ Annalen der Chemie 125, 260.