

Methylalkohol. Eisessig löst es mit bläulich rother, in der Wärme nicht wechselnder Farbe, concentrirte Schwefelsäure löst es in dünner Schicht mit grauschwarzer, in dicker Schicht mit violetter rother Farbe. Die Lösungen in verdünnten Mineralsäuren sind orange gelb.

Beim Erhitzen mit 5-procentiger Schwefelsäure wird es glatt in Benzol-azo- β -naphthylamin und Tetramethyldiamidobenzophenon gespalten. Die kochende Lösung verblasst schnell und scheidet ein dunkles Harz ab, welches sich beim Umlösen aus verdünntem Alkohol in orangerothe Nadeln verwandelt. Deren Schmelzpunkt beobachteten wir in Uebereinstimmung mit demjenigen des Benzol-azo- β -naphthylamins bei $99 - 100^{\circ}$ liegend, während Lawson ¹⁾ für Letzteres den Schmp. $102 - 104^{\circ}$ angiebt. Das heisse saure Filtrat schied die Ketonbase auf vorsichtigen Zusatz von Alkali in schwach gefärbten Blättchen in nahezu theoretischer Menge ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolzen sie bei 172° .

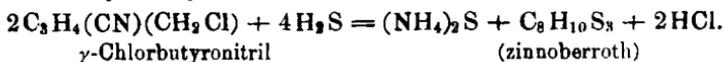
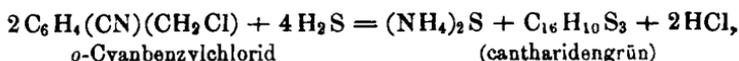
In alkoholischer Lösung wird das Azoauramin durch Natrium-amalgam zu seiner Leukoverbindung reducirt. Daher färbt sie sich auf Zugabe von Eisessig intensiv blau.

507. Fritz Weigert: Ueber das geschwefelte Dibutylacton.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. October 1901.)

Im Jahre 1890 stellten Gabriel und Day ²⁾ durch Behandeln von γ -Chlorbutyronitril mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat den Körper $C_8H_{10}S_3$ dar. Gleichzeitig ist von Gabriel ³⁾ die Bildung eines aromatischen Körpers beobachtet worden, der aus *o*-Cyanbenzylchlorid mit demselben Reagens entsteht. Die Einwirkung des Kaliumsulfhydrats auf diese beiden ähnlich constituirten Körper *o*-Cyanbenzylchlorid, $C_6H_4(CH_2Cl)CN$, und γ -Chlorbutyronitril, $C_2H_4(CH_2Cl)CN$, verläuft analog und zwar im Sinne folgender Gleichungen:

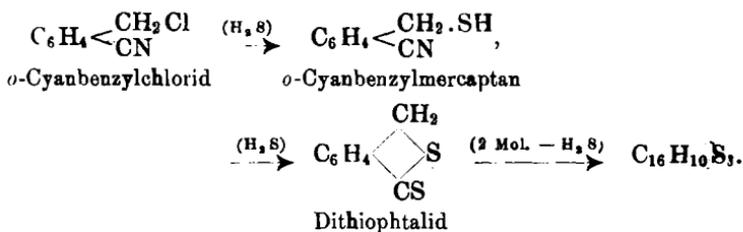


¹⁾ Diese Berichte 18, 798 [1885].

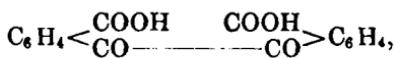
²⁾ Diese Berichte 23, 2491 [1890].

³⁾ Diese Berichte 23, 2478 [1890].

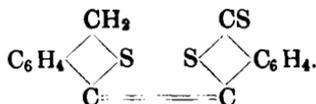
Der Mechanismus der ersten Reaction ist von Gabriel und Leopold aufgeklärt worden¹⁾, indem es ihnen gelang, Zwischenproducte zu isoliren:



Diese Synthese des Körpers $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_3$ und seine Umwandlung in die Diphtalylsäure²⁾,

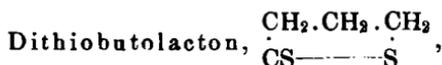


begründen seine Constitution:

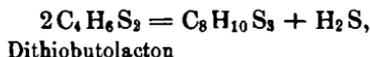


Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel habe ich die Untersuchung des rothen Körpers $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_3$ aus γ -Chlorbutyronitril aufgenommen³⁾ und dabei folgende Resultate erhalten.

Die Molekulargrösse des rothen Körpers entspricht der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_3$. Er ist also aus 2 Molekülen γ -Chlorbutyronitril und zwar wahrscheinlich über das dem Dithiophthalid entsprechende



welches ich aber nicht zu isoliren vermochte, unter Austritt von 1 Molekül Schwefelwasserstoff entstanden,



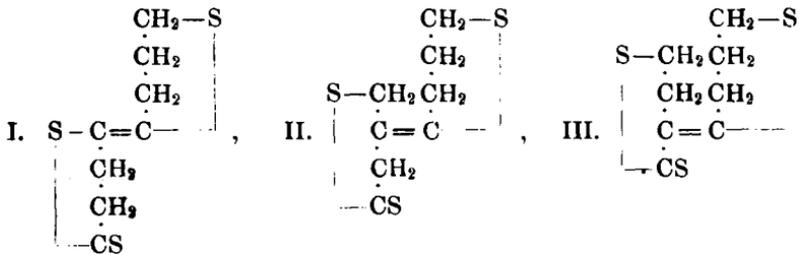
und soll daher im Folgenden als Trithiodibutolacton bezeichnet werden.

Nimmt man nun an, dass wie beim Uebergang des Dithiophthalids in $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_3$, so auch bei der Bildung des Trithiodibutolactons aus Dithiobutolacton ein $:\text{C}:\text{S}$ sich mit einem $:\text{CH}_2$ unter Austritt von Schwefelwasserstoff verbindet, so kommen für das Trithiodibutolacton,

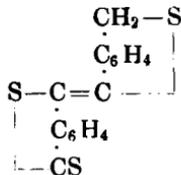
¹⁾ Diese Berichte 31, 2647 [1898]. ²⁾ Diese Berichte 31, 2650 [1898].

³⁾ Dissertation, Berlin 1899.

da das Dithiobutolacton drei Methylengruppen enthält, folgende drei Formeln in Betracht:



Ich habe ursprünglich die Formel I bevorzugt, lediglich weil sie als das vollkommenste Analogon zu der für den cantharidengrünen aromatischen Körper $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_3$ aufgestellten Formel



erschien.

Der von mir beobachtete Austausch des an Kohlenstoff doppelt gebundenen Schwefels gegen $:\text{N}.\text{NH}_2$ und $:\text{N}.\text{OH}$, ebenso wie die Reduction des Körpers



ist mit jeder der drei möglichen Formeln zu vereinbaren.

Aber die Spaltung des Körpers $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_3$ durch Kochen mit Barytwasser und die weiteren Umwandlungen des Spaltungsproductes sind ungezwungen nur mit der dritten Formel zu erklären, sodass diese die Constitution des rothen Körpers mit grosser Wahrscheinlichkeit darstellt.

Die hauptsächlichsten Umwandlungen des Körpers $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_3$ sind folgende:

1) Mit *Hydrazinhydrat* und *Hydroxylamin* liefert er unter Austritt von Schwefelwasserstoff ein Hydrazon und Oxim. Es gelang auf keine Weise, mehr als eines der vorhandenen Schwefelatome durch diese Reste zu ersetzen. Ein Schwefelatom scheint demnach anders gebunden zu sein als die beiden anderen, und da es ähnlich wie der Aldehyd- und der Keton-Sauerstoff gegen $:\text{N}.\text{NH}_2$ und $:\text{N}.\text{OH}$ vertauschbar ist, mit Doppelbindung an einem Kohlenstoffatom zu haften.

Das Trithiodibutolacton ist neutral, löst sich nicht unzersetzt in Alkalien, und liefert keine Benzoyl- oder Acetyl-Verbindung. Die beiden anderen Schwefelatome sind also nicht in Sulphydrylgruppen

vorhanden, vielmehr ist jedes mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verkettet, was aus weiter unten zu beschreibenden Reactionen sicher hervorgeht.

2. Durch *nascirenden Wasserstoff* entsteht aus $C_8H_{10}S_3$ ein Körper $C_8H_{14}S_2$; dieser ist auch kein Mercaptan und reagirt nicht mehr mit Hydrazin oder Hydroxylamin.

3. Bei der *Oxydation des Reductionsproductes* $C_8H_{14}S_2$ bleibt das Kohlenstoffskelett intact; eine Spaltung, welche durch eine doppelte Bindung erleichtert würde, tritt nicht ein, sodass der hydrirte neue Körper vollständig abgesättigt erscheint. Dagegen werden bei dieser Oxydation mit Permanganat vier Sauerstoffatome aufgenommen unter Bildung eines neutralen Körpers $C_8H_{14}S_2O_4$, welcher selbst gegen kochende rauchende Salpetersäure beständig ist. Jedes Schwefelatom hat demnach 2 Sauerstoffatome addirt und eine Sulfongruppe gebildet.

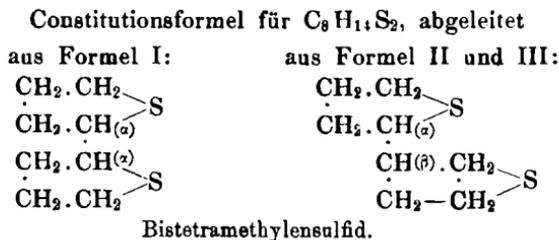
Solche neutralen, stabilen Oxydationsproducte von Schwefelkörpern beweisen das Vorhandensein von sulfidartig gebundenem Schwefel, da etwa vorhandene Mercaptogruppen in Sulfosäuren übergehen und Thioketone den Schwefel unter Bildung von Schwefelsäure verlieren. (SO entstand bei der Oxydation des Trithiodibutolactons selbst, welches eine (C:S)-Gruppe enthält, nachweislich Schwefelsäure.)

Bei der Reduction ist nun nicht nur (C:S) in eine Methylengruppe verwandelt, sondern überdies ein Molekül Wasserstoff angelagert worden, wodurch die Anwesenheit einer Doppelbindung im Trithiodibutolacton, $C_8H_{10}S_3$, nachgewiesen ist. Der Reactionsverlauf kann durch die Gleichung



ausgedrückt werden.

Das Ergebniss der Reduction ist mit allen drei, für den Körper $C_8H_{10}S_3$ aufgestellten Formeln (s. oben) in Einklang zu bringen, da sie sämmtlich eine (C:S)-Gruppe und eine doppelte Kohlenstoffbindung aufweisen:



4. *Verhalten des rothen Körpers gegen Baryt.* In kalten Alkalien löst sich der rothe Körper nicht, kocht man ihn jedoch längere Zeit mit Barytwasser, so geht er mit gelber Farbe in Lösung. Durch

Säuren wird aus dieser ein gelbes, alkalilösliches Oel abgeschieden, welches eine durch Aufnahme der Elemente des Wassers



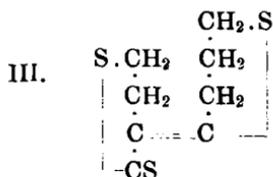
gebildete Mercaptothionsäure ist. Sie wurde durch ein Benzoyl- und ein Methyl-Derivat, $C_8H_{10}S_2(OR)(SR)$ [$R = C_6H_5CO.$ oder CH_3] charakterisirt.

Die Benzoylverbindung lässt sich in Benzoëssäure und Trithiodibutolacton aufspalten.

Die Säure selber konnte nicht rein dargestellt werden, da sie sofort nach ihrer Abscheidung unter Wasserabgabe den rothen Körper regenerirt. Diese Unbeständigkeit spricht dafür, dass in der rothen Verbindung ein Körper lactonartiger Structur vorliegt. Auch diese Beobachtung harmonirt mit jeder der drei aufgestellten Constitutionsformeln.

5. *Spaltung der Mercaptothionsäure.* Versetzt man die heisse alkalische Lösung der Mercaptothionsäure mit Säuren und destillirt schnell mit Wasserdampf, so geht ein stark riechendes Oel über, während ein Theil des rothen Körpers regenerirt wird und im Kolben verbleibt. Das Oel ist nicht alkalilöslich, hat die Formel $C_7H_{12}S_2$ (ist also um COS^1) ärmer als die Säure $C_8H_{12}S_3O$), giebt kein Hydrazon oder Oxim, lässt sich weder mit Alkalien noch Barytwasser verseifen, erleidet durch nascirenden Wasserstoff keine Veränderung, wird aber oxydirt zum Disulfon $C_7H_{12}S_2O_4$, sodass in dem Oel $C_7H_{12}S_2$ nur sulfidartig gebundener Schwefel anzunehmen ist. Eine doppelte Bindung ist demnach nicht in demselben vorhanden, was auch aus seiner Beständigkeit gegen nascirenden Wasserstoff hervorgeht.

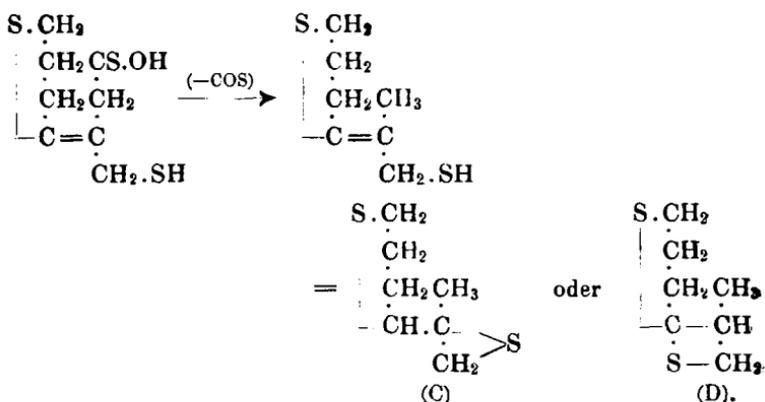
Versucht man, die Entstehung des Oeles $C_7H_{12}S_2$ aus dem rothen Körper durch Verseifen und Abspalten von Kohlenoxysulfid mit den drei oben aufgestellten Constitutionsformeln (I—III) in Einklang zu bringen, so ergibt die folgende Betrachtung, dass die dritte



mit den beobachteten Umwandlungen am besten harmonirt.

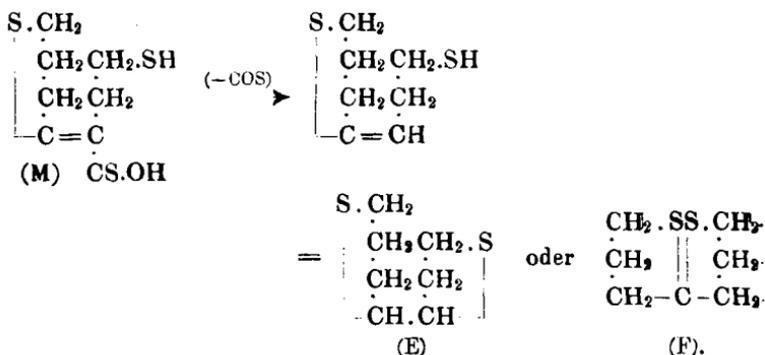
¹) Nachgewiesen als CO_2 und H_2S (s. unten).

Sulfid mit einer Aethylensulfidgruppe (C) oder mit einer Trimethylensulfidgruppe (D) entstehen.



Formel (C), in der ein Aethylensulfidring vorhanden ist, ist aus den soeben angeführten Gründen unwahrscheinlich. Die zweite Formel (D) indessen enthält einen leicht aufspaltbaren Trimethylensulfidring, der ebenfalls Neigung hat, sich zu polymerisiren¹⁾.

Formel III. Die mit den beiden anderen, theoretisch möglichen Formeln (I und II) vorgenommenen Umwandlungen würden bei der Formel III das Resultat haben, dass entweder der entstehende Körper einen Trimethylensulfidring (E) oder zwei Tetramethylensulfidringe (F) enthielte.



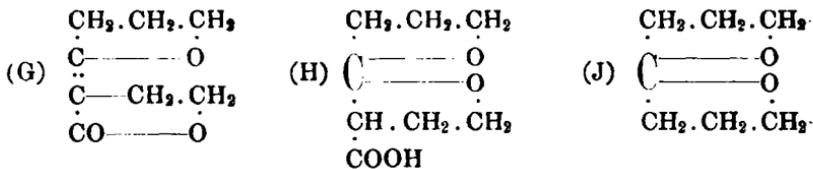
Formel (E) ist aus demselben Grunde wie (D) zu verwerfen.

Ausserdem müsste das Oxydationsproduct von (E), da es zwei Sulfongruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen enthielte, nach der Stuffer'schen Regel leicht verseifbar sein.

¹⁾ Mansfeld, diese Berichte 19, 698 [1886]; Eltekow, diese Berichte 16, 400 [1883].

Es bleibt also nur noch die Formel (F) übrig, welche zwei Tetramethylensulfidringe enthält und dadurch allen beobachteten Erscheinungen Rechnung trägt: Die Unverseifbarkeit des Sulfons entspricht der Stuffer'schen Regel.

Eine wichtige Stütze findet ferner die Formel III für den Körper $C_8H_{10}S_3$ in der Thatsache, dass sauerstoffhaltige, ganz analoge Producte schon bekannt sind. Fittig und Ström¹⁾ stellten durch Condensation mittels Natriumäthylat aus dem Butyrolacton ein Dibutolacton von der Formel $C_8H_{10}O_2$ dar, dem sie die Constitution (G) zuschrieben.



Dieser Körper löst sich in Natronlauge unter Bildung des Natriumsalzes der Oxetoncarbonsäure (H).

Diese Säure entspricht insofern allerdings nicht ganz der aus dem rothen Körper mit Alkalien entstehenden Mercaptothionsäure²⁾, als bei Letzterer die doppelte Bindung noch vorhanden ist, während sie bei jener (H) durch Schliessung des Fünfringes schon aufgehoben wurde. In der Oxetoncarbonsäure liegt nämlich keine Oxysäure vor. Auch gelang es nicht, aus derselben das Dibutolacton zurückzugewinnen³⁾, während die analoge Reaction beim schwefelhaltigen Körper mit ausserordentlicher Leichtigkeit eintrat.

Fittig erklärt die Schliessung des Fünfringes⁴⁾ durch intermediäre Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser.

In der Mercaptothionsäure kann diese Wasseranlagerung an die Doppelbindung (s. Formel M) nicht stattgefunden haben, denn beim Benzoyliren treten nur zwei Benzoylreste in die Verbindung ein, während obige Annahme drei verlangen würde. Die Bildung des doppelten Fünfringes geschieht also erst später.

Wird die Oxetoncarbonsäure für sich erhitzt oder das Natrium-salz mit Salzsäure gekocht, so entsteht unter Kohlensäureabspaltung das Oxeton $C_7H_{12}O_2$ (J).

In den Körpern $C_8H_{10}S_3$ und $C_7H_{12}S_2$ liegen also anscheinend dem Dibutolacton und dem Oxeton analoge schwefelhaltige Producte vor, und die oben erwähnte Mercaptothionsäure entspricht in

¹⁾ Ann. d. Chem. 267, 192.

²⁾ Siehe oben Formel (M) unter III.

³⁾ Ann. d. Chem. 256, 129.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 256, 57.

gewisser Weise der Oxetoncarbonsäure: daher soll der Körper $C_8H_{10}S_3$ als Trithiodibutolacton, das Oel $C_7H_{12}S_2$ als Sulfeton und dessen Oxydationsproduct als Sulfoneton bezeichnet werden.

Experimenteller Theil.

Das zur Darstellung des *Ausgangsmaterials* $C_8H_{10}S_3$ nothwendige γ -Chlorbutyronitril gewann ich nach Gabriel¹⁾ aus Trimethylenchlorobromid in einer Ausbeute von 62 pCt. der Theorie (Fraction 192—205°).

Zur Ueberführung in Trithiodibutolacton werden 20 g γ -Chlorbutyronitril in einem Kolben zu 300 ccm mit 170 ccm 3.6-fach norm. alkoholischem Kaliumsulfhydrat anderthalb Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die anfangs schwach gelblich gefärbte Lösung scheidet bald reichlich Chlorkalium ab, um sich dann allmählich erst rosa, schliesslich dunkelroth zu färben. Im Rohr des Rückflusskühlers erscheinen seidenglänzende Blättchen von Ammoniumsulfid. Wenn die Lösung dunkelbraunroth geworden ist, lässt man erkalten. Die rothbraune, vollständig mit Krystallen durchsetzte Flüssigkeit wird abgesaugt. Auf dem Filter wurde nun die röthlich-weiße Krystallmasse erst mit kaltem, dann mit heissem Wasser übergossen. Aus der durchlaufenden, trüben, rothgelben Flüssigkeit schieden sich beim Stehen geringe Mengen des rothen Körpers in feinen Nadeln ab. Auf dem Filter blieb dabei der berrlich carminrothe Schwefelkörper zurück. Die Ausbeute betrug 7.2 g, d. h. 36 pCt. der theoretischen. Bei der häufigen Wiederholung dieser Darstellung wurden Menge und Stärke des Kaliumsulfhydrats, sowie Dauer des Kochens ($\frac{3}{4}$ Stunden und $1\frac{1}{2}$ Stunden) variirt und einmal die Reaction im zugeschmolzenen Rohr bei 100° vorgenommen. Die Ausbeute schwankte aber nur in geringen Grenzen, nämlich zwischen 30 und 37 pCt. der Theorie.

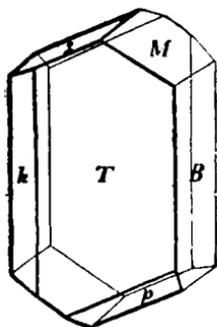
Zur Ergänzung der früheren kurzen Angaben¹⁾ seien die

Eigenschaften des Trithiodibutolactons

zunächst geschildert. Der aus Alkohol krystallisirte rothe Körper schmilzt bei 116°. Er ist geruch- und geschmacklos, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, weniger in den kalten Lösungsmitteln. Die Farbe der Lösung ist carminroth. Sehr leicht lösen ihn Benzol, Chloroform und Aceton mit rother, etwas blautichiger Farbe, weniger leicht Aether und Ligroin. In Wasser löst er sich sehr schwer beim anhaltenden Kochen unter Zersetzung mit gelblicher Farbe. Beim langsamen Abkühlen der alkoholischen oder eisessigsäuren Lösung werden grosse, spießige, dunkelrothe Krystalle oder Nadeln erhalten. Beim

¹⁾ Diese Berichte 23, 1771 [1890].

Verdunsten des Lösungsmittels erscheint er in dunkelrothen, triklinen Prismen oder Platten mit gut ausgebildeten, glasglänzenden Flächen. Die krystallographische Untersuchung der durch Verdunsten der Benzollösung erhaltenen Individuen hat Hr. Tietze freundlichst übernommen. Er ist zu folgenden Resultaten gelangt:



Krystallsystem: Triklin.

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0.736921 : 1 : 0.803146.$$

$$\alpha = 125^{\circ} 23' 40''$$

$$\beta = 95^{\circ} 5' 16''$$

$$\gamma = 93^{\circ} 15' 52''^1)$$

Die Krystalle zeigen folgende Formen:

$$\infty P (001); \infty P \infty (100); \infty P \infty (010);$$

$$M \quad T \quad B$$

$$\infty 'P (1\bar{1}0); 'P, \infty (0\bar{1}\bar{1}); P, (\bar{1}\bar{1}\bar{1}).$$

$$K \quad Z \quad p$$

Die Krystalle sind 1–2 cm gross, tafelförmig nach dem vorderen Pinakoïd ($\infty P \infty = (100)$) und nach der Verticalaxe im Krystall gestreckt. Die Flächen reflectiren gut. Spaltbarkeit besteht nach dem Klinodoma 'P, $\infty (0\bar{1}\bar{1})$ und nach dem seitlichen Pinakoïd $\infty P \infty (010)$. Die Doppelbrechung der Substanz ist sehr stark; ihren Charakter zu bestimmen, war unmöglich. Der scheinbare Winkel der optischen Axen um die erste Mittellinie, in Schwefel kohlenstoff gemessen, beträgt ungefähr 90° .

Eine Molekulargewichtsbestimmung des Körpers wurde nach der Gefriermethode ausgeführt.

Lösungsmittel: Naphtalin C = 70°).

0.368 g Sbst. in 34.7 g Naphtalin (d. i. eine 1.06-procent. Lösung) 0.350° .
 — 0.790 g Sbst. in 34.7 g Naphtalin (d. i. eine 2.28-procent. Lösung) 0.736° .

C₈H₁₀S₃. Ber. Mol.-Gew. 202. Gef. Mol.-Gew. 212; 216.

Das Trithiodibutolacton kann, ohne sich erheblich zu zersetzen, bis auf 180° erhitzt werden; es löst sich in concentrirter Salzsäure, rauchender Bromwasserstoffsäure und concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Durch Kaliumpermanganat, Chromsäure und Salpetersäure wird es unter Bildung von Schwefelsäure zersetzt.

Mit Zinkchlorid in alkoholischer oder Aceton-Lösung zur Syrupconsistenz eingedampft, liefert es ein gelbes, krystallinisches Zinkchloriddoppelsalz, welches in Berührung mit Wasser, Alkohol und Aceton unter Abscheidung des rothen Körpers zersetzt wird. Quecksilberchlorid giebt mit der alkoholischen rothen Lösung eine gelbe, Silbernitrat eine schmutzig-gelbe Fällung.

¹⁾ N. Jahrb. für Mineral. 1899, II, 87–98.

²⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. 3, 38.

Aus der Chloroformlösung des Schwefelkörpers fällt Chlor ein dunkles, allmählich grün werdendes Harz, und Brom ein dunkelroth-braunes Oel, welches zu einem hellrothen Krystallbrei erstarrt, der allmählich verschmiert.

Das einzige Halogenadditionsproduct, das analysenrein erhalten werden konnte, ist das Jodderivat, $C_8H_{10}S_3J_2$. 0.5 g des rothen Körpers werden in 0.5 ccm Chloroform gelöst und mit 0.65 g Jod in 25 ccm desselben Lösungsmittels versetzt. Aus der dunkelrothen Lösung fällt allmählich ein blautichig dunkelrothes, undeutlich krystallinisches Pulver, das, mit Alkohol und Chloroform gewaschen, bei 136° unter Zersetzung schmilzt. Heisse rauchende Jodwasserstoffsäure löst es schwierig; beim Erkalten scheidet es sich in gelbrothen flachen Nadeln ab; es hat die Formel $C_8H_{10}S_3J_2$.

0.1604 g Sbst.: 0.1658 g AgJ, 0.2461 g $BaSO_4$.

$C_8H_{10}S_3J_2$. Ber. J 55.70, S 21.05.

Gef. » 55.86, » 21.10.

Wie E. A. Letts und C. Brown¹⁾ gezeigt haben, addiren Sulfide Bromessigsäure unter Bildung von sogenannten Thetinkörpern. Diese Substanzen, welche das Carboxyl der Bromessigsäure unverändert und das Bromatom direct an den Schwefel gebunden enthalten, sind gleichzeitig schwache Säuren und Basen. Auch die Verbindung $C_8H_{10}S_3$ vermag, wie der folgende Versuch zeigt, Bromessigsäure anzulagern.

1 g des rothen Körpers wird mit 2 g Bromessigsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Die zuerst röthlich-braune Schmelze färbt sich bald gelb und erstarrt beim Rühren zu einem Brei gelber Nadeln. Auf Thon gepresst und mit Aether gewaschen, zeigen sie den Schmp. $154.5-155^\circ$. Ausbeute: 1.1 g. Der Körper ist nicht in Aether, sehr leicht in kaltem Aethyl- und Methyl-Alkohol löslich und krystallisirt aus Letzterem in kleinen, gelben Nadelchen. Er bildet mit kaltem Wasser eine gelbe Lösung, die sich jedoch beim Erwärmen trübt, und hat die Formel $C_8H_{10}S_3, Br.CH_2.CO_2H$.

0.2631 g Sbst.: 0.3422 g CO_2 , 0.0947 g H_2O . — 0.1784 g Sbst.: 0.2298 g CO_2 , 0.0655 g H_2O . — 0.1816 g Sbst.: 0.1038 g AgBr, 0.3642 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{13}S_3BrO_2$. Ber. C 35.19, H 3.81, S 28.16, Br 23.46.

Gef. » 35.48, 35.14, » 4.02, 4.10, » 28.34, » 24.32.

Eine offenbar analoge Chlorverbindung (gelbe hygroskopische Nadeln) wurde durch Zusammenschmelzen des Trithiodibutylactons mit Chloressigsäure erhalten.

¹⁾ J. 1878, 681.

Hydrazon, $C_8H_{10}S_2:N_2H_2$.

1.5 g Trithiodibulacton werden mit 200 ccm Alkohol und 6 ccm einer 20-procentigen wässrigen Hydrazinhydratlösung¹⁾ am Rückflusskühler erhitzt. Die anfangs rothe Flüssigkeit wird schwach gelblich unter Schwefelwasserstoffabgabe und liefert eingedampft eine farblose Krystallmasse. Der neue Körper ist leicht löslich in heissem Alkohol, aus dem er in ziemlich grossen, treppenförmig angeordneten Krystallen anschießt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren hat er den Schmp. 104.5°.

0.1452 g Sbst.: 17.6 ccm N (20°, 762 mm). — 0.1331 g Sbst.: 16.3 ccm N (21°, 767 mm). — 0.1075 g Sbst.: 0.2533 g BaSO₄.

$C_8H_{12}S_2N_2$. Ber. S 32.00, N 14.00.

Gef. » 32.41, » 13.99, 13.95.

Die Aehnlichkeit der Gruppe :C.C.CS. im Trithiodibutolacton mit der Gruppe :C.C.CO. im Acrolein bewog mich zu der Annahme, dass ebenso wie die Condensation des Acroleins mit Hydrazinhydrat Pyrazolin entstehen lässt, auch bei der analogen Reaction mit dem Trithiodibutolacton ein Pyrazolinderivat resultiren könnte. Thatsächlich erhielt ich mit der verdünnten salzsauren Lösung des Körpers $C_8H_{12}S_2N_2$ eine von Wirsing¹⁾ angegebene Pyrazolinreaction: Ein in die saure Lösung eingetauchter Holzspahn färbte sich beim Kochen intensiv feuergelb.

Oxim, $C_8H_{10}S_2:N.OH$.

Eine Lösung von 7 g Hydroxylaminchlorhydrat in 110 ccm Holzgeist wird mit 2 g Natrium in 30 ccm Methylalkohol versetzt, filtrirt und mit 4 g $C_8H_{10}S_3$ am Rückflusskühler erhitzt. Das Gemisch entfärbt sich unter Entbindung von Schwefelwasserstoff und giebt nach dem Einengen 3.2 g gelblicher Krystalle, welche aus wenig heissem Alkohol in sternförmig gruppirten, farblosen Nadeln oder rhomboëderförmigen Täfelchen anschießen, die bei 197° sintern und bei 201—202° unter Zersetzung schmelzen.

0.1455 g Sbst.: 0.2567 g CO₂, 0.0767 g H₂O. — 0.1223 g Sbst.: 0.2802 g BaSO₄. — 0.1101 g Sbst.: 6.6 ccm N (23°, 747 mm).

$C_8H_{11}S_2NO$. Ber. C 47.76, H 5.47, S 31.84, N 6.96.

Gef. » 48.13, » 5.90, » 31.51, » 6.68.

Der Körper löst sich in verdünnten warmen Alkalien, nicht in Säuren.

Bis-Tetramethylensulfid, $C_8H_{14}S_2$.

Das Trithiodibutolacton lässt sich durch verschiedene Mittel (Natriumamalgam, Jodwasserstoff, Zinn und Salzsäure) gemäss der Gleichung $C_8H_{10}S_3 + 3H_2 = C_8H_{14}S_2 + SH_2$ reduciren.

¹⁾ Diese Berichte 28, Ref. 69 [1895].

Die beste Ausbente erzielt man wie folgt:

6 g des rothen Körpers werden mit 260 ccm concentrirter Salzsäure und 100 g granulirtem Zinn $\frac{1}{2}$ Stunde unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, wobei er unter Schwefelwasserstoffentwicklung allmählich in ein gelbes Oel übergeht. Es wird nach Zusatz von Wasser mit Dampf abgeblasen, mit Aether extrahirt, bei 100° und dann im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 3.3 g = 61 pCt. der Theorie. Der Körper ist ein hellgelbes, dickflüssiges, unangenehm sulfidartig riechendes Oel, welches unter 759 mm Druck bei 300.7° (F. g. i. D.) unzersetzt siedet. Die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen führen zur Formel $C_8H_{14}S_2$.

0.1453 g Sbst.: 0.2912 g CO_2 , 0.1080 g H_2O . — 0.0934 g Sbst.: 0.1880 g CO_2 , 0.0684 g H_2O . — 0.0971 g Sbst.: 0.2562 g $BaSO_4$.

$C_8H_{14}S_2$. Ber. C 55.17, H 8.04, S 36.78.

Gef. » 54.67, 54.85, » 8.32, 8.19, » 36.29.

Molekulargewichtsbestimmung (Siedepunktserhöhung).

Lösungsmittel: Aether. Constante: 21.1.

0.2745 g Sbst. in 8.26 g Aether (d. i. eine 3.325-procentige Lösung) 0.38° .
— 0.3083 g Sbst. in 7.798 g Aether (d. i. eine 3.96-procentige Lösung) 0.46° .

$C_8H_{14}S_2$. Ber. Mol.-Gew. 174. Gef. Mol.-Gew. 184, 181.

Das Bistetramethylensulfid (Formel s. i. d. Einleitung) löst sich nicht in Alkalien und Barytwasser, mischt sich mit Alkohol, Eisessig, Aether, Benzol, Chloroform und verharzt mit Brom.

Bis-Tetramethylensulfon, $C_8H_{14}S_2O_4$.

0.5 g des Oels $C_8H_{14}S_2$ werden in 30 ccm Wasser suspendirt und bei 70° mit soviel Baryumpermanganatlösung geschüttelt, bis die Rothfärbung bestehen bleibt. Nach dem Abfiltriren und starkem Einengen des mit einigen Tropfen schwefeliger Säure entfärbten Filtrats krystallisiren 0.4 g des Sulfons aus; es bildet längliche, sechseitige, farblose Tafeln, hat einen angenehm bitteren Geschmack, löst sich leicht in heissem Alkohol und in Aceton, schwer in Eisessig, nicht in Aether und schmilzt bei $145-146^{\circ}$ zu einer etwas trüben Flüssigkeit.

0.1389 g Sbst.: 0.2040 g CO_2 , 0.0790 g H_2O . — 0.1347 g Sbst.: 0.1970 g CO_2 , 0.0750 g H_2O . — 0.1647 g Sbst.: 0.2416 g CO_2 , 0.0893 g H_2O . — 0.1430 g Sbst.: 0.2796 g $BaSO_4$.

$C_8H_{14}S_2O_4$. Ber. C 40.33, H 5.88, S 26.89.

Gef. » 40.06, 39.90, 40.02, » 6.36, 6.23, 6.07, » 26.89.

Das Disulfon löst sich in rauchender, heisser Salpetersäure auf und krystallisirt beim Abkühlen unverändert aus. Gegen Alkalilauge, Barytwasser und Bromwasser ist es beständig.

Mercaptothionsäure, $C_8H_{12}S_3O$.

Trithiodibutolacton löst sich beim Kochen am Rückflusskühler mit Barytwasser im Verlauf einer Stunde fast völlig auf.

Aus der erhaltenen gelblichen Lösung des Baryumsalzes scheidet Salzsäure ein gelbliches, mit Aether extrahirbares Oel ab, welches offenbar die Mercaptothionsäure $C_8H_{12}S_3O$ ist, aber wie bereits in der Einleitung hervorgehoben wurde, leicht bei gewöhnlicher Temperatur wieder Wasser verliert und in die rothe Substanz $C_8H_{10}S_3$ zurückgeht. Es wurde deshalb statt der Säure das Dibenzoylderivat zur Analyse gebracht, welches man wie folgt bereitete.

Mercaptothiondibenzoësäureanhydrid, $C_{22}H_{20}S_3O_3$.

2 g des rothen Körpers wurden, wie oben angegeben, mit Baryt gelöst, die Lösung des Baryumsalzes durch Fällen mit Kaliumsulfat in das entsprechende Kaliumsalz verwandelt, die vom Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit mit überschüssiger Kalilauge versetzt und mit 5 g Benzoylchlorid geschüttelt, bis der Geruch des Säurechlorids verschwunden war. Die schwere ölige Fällung erstarrte beim Waschen mit Wasser und schoss aus Alkohol in seidenglänzenden, farblosen, undeutlich umrandeten Blättchen vom Schmp. $91-92^\circ$ an; sie haben die Formel $C_8H_{10}S_3O(COC_6H_5)_2$.

0.1744 g Sbst.: 0.3892 g CO_2 , 0.0763 g H_2O . — 0.1480 g Sbst.: 0.3304 g CO_2 , 0.0645 g H_2O . — 0.1616 g Sbst.: 0.2668 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{20}S_3O_3$. Ber. C 61.68, H 4.67, S 22.43.

Gef. » 60.88, 60.90, » 4.85, 4.87, » 22.76.

Beim Kochen mit concentrirtem Alkali löst sich die Benzoylverbindung. Die gelblich klare Lösung giebt, mit verdünnter Salzsäure versetzt, eine gelbrothe Fällung, aus welcher das regenerirte Trithiodibutolacton isolirt werden kann.

Sulfeton, $C_7H_{12}S_2$.

20 g des rothen Körpers wurden in Barytwasser gelöst, der Baryt mit Natriumsulfat ausgefällt, die filtrirte alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die schon vorher erwärmte Flüssigkeit möglichst schnell mit einem starken Dampfstrom destillirt. Das Sulfeton ging dabei als schwach gelblich gefärbtes Oel (4.7 g = 29 pCt. des Theorie) über, während sich im Destillationskolben ein dunkles, zu einem Harz erstarrendes Product (3 g) bildete. Die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit war in der Wärme gelblich klar, trübte sich aber in der Kälte und schied eine farblose Säure¹⁾ ab. Der rothe Körper wurde nur in geringen²⁾ Mengen regenerirt.

¹⁾ Dieses Nebenproduct ist leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Aether, heissem Benzol und heissem Toluol, löslich in heissem Wasser und heissem Ligroin, und scheidet sich aus heisser, wässriger Lösung als ölige Fällung ab, die erst allmählich erstarrt. Aus Benzol und Toluol fällt es als weisses, krystallinisches Pulver aus, schmilzt bei $106-106.5^\circ$, schmeckt schwach sauer und löst sich sehr leicht in Ammoniak. Die wässrige Lösung

Die Zersetzung ist also keineswegs glatt. Es ist dies ein bemerkenswerther Unterschied von den in der Einleitung erwähnten, analog constituirten, sauerstoffhaltigen Körpern Fittig's.

Das Sulfeton ist ein hellgelbes, etwas dickflüssiges Oel, das bei gewöhnlichem Druck zwischen 230° und 260° übergang. Es hat einen charakteristischen, thioacetontartigen Geruch, mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether, Benzol, geht mit Wasserdämpfen ziemlich leicht über und hat bei 17.5° das spec. Gewicht 1.1557. Es gelang nicht, ein reines Product zu erhalten, da auch im Vacuum kein constanter Siedepunkt erreicht wurde.

0.2208 g Sbst.: 0.4256 g CO₂, 0.1519 g H₂O. — 0.2060 g Sbst.: 0.3781 g CO₂, 0.1400 g H₂O. — 0.1008 g Sbst.: 0.2930 g BaSO₄. — 0.0944 g Sbst.: 0.2782 g BaSO₄.

C₇H₁₂S₂. Ber. C 52.50, H 7.50, S 40.00.
Gef. » 50.81, 50.07, » 7.44, 7.60, » 39.98, 40.54.

Die aufgestellte Formel C₇H₁₂S₂ ist weniger durch die vorstehenden Analysen, als durch diejenigen des Oxydationsproductes C₇H₁₂S₂O₄ (s. u.) gestützt.

Das Sulfeton bleibt beim Kochen mit Kalilauge, alkoholischem Kali oder Barytwasser unverändert. Mit Phenylhydrazin, Hydrazinhydrat, Hydroxylamin reagirt es nicht. Durch nascirenden Wasserstoff wird es nicht verändert. Mit Sublimat fällt aus der alkoholischen Lösung ein hellgelber Niederschlag aus. Da die Bildung des Sulfetons, C₇H₁₂S₂, aus der Mercaptothionsäure, C₈H₁₂S₃O, von einer Entwicklung von Kohlenoxysulfid begleitet sein müsste, so stellte ich zum Nachweis dieses Gases folgenden Versuch an:

Eine klare Lösung des Trithiodibutolactons in Barytwasser wurde in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit Salzsäure zersetzt und mit Dampf abgeblasen. In einer hinter der Vorlage eingeschalteten Waschflasche mit klarem Barytwasser entstand ein weisser Niederschlag von Baryumcarbonat, und auf Zusatz von Bleinitrat fiel schwarzes Schwefelblei aus; somit waren Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, die Zerfallproducte des Kohlenoxysulfids mit Alkalien, nachgewiesen.

röthet blaues Lakmuspapier. Es liegt also eine Säure vor. Die Analysen der leicht zersetzlichen Substanz stimmen nur annähernd auf eine Formel C₈H₁₄S₂O₄ (Hydrat einer Oxetoncarbonsäure?).

0.1579 g Sbst.: 0.2267 g CO₂, 0.0828 g H₂O. — 0.1419 g Sbst.: 0.2036 g CO₂, 0.0784 g H₂O. — 0.1044 g Sbst.: 0.2064 g BaSO₄.

C₈H₁₄S₂O₄. Ber. C 40.4, H 5.9, S 26.9.
Gef. » 39.2, 39.2, » 5.9, 6.2, » 27.2.

*) Dagegen entstanden grössere Mengen der Verbindung C₈H₁₀S₃, wenn die Lösung des Baryumsalzes direct, d. h. ohne vorherige Umsetzung mit Natriumsulfat, mit Salzsäure angesäuert und mit Dampf destillirt wurde.

Sulfoneton, $C_7H_{12}S_2O_4$.

2.5 g Sulfeton werden in 100 ccm Wasser suspendirt, die wässrige Flüssigkeit auf ca. 80° erwärmt und mit Baryumpermanganat bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt. Nach dem Filtriren und Eindampfen des Filtrats hinterbleiben 2.4 g eines krystallisirten Körpers, der, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 164° zeigt, leicht in heissem Wasser und Eisessig, in siedendem Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton, schwer in kaltem Alkohol, nicht in Aether und Ligroin löslich ist. Das Sulfoneton sublimirt, indem es sich in einen weissen, eigenthümlich riechenden Dampf verwandelt. Auch mit Wasserdämpfen scheint es, dem Geruch nach, etwas flüchtig zu sein. Sowohl bei der Krystallisation als auch bei der Sublimation zeigen die entstehenden farblosen Krystalle zierliche Rhomboëderform. Der Geschmack ist schwach bitter von einem etwas adstringirenden Nachgeschmack begleitet.

0.1801 g Sbst.: 0.2460 g CO_2 , 0.0897 g H_2O . — 0.1776 g Sbst.: 0.2400 g CO_2 , 0.0868 g H_2O . — 0.1314 g Sbst.: 0.2728 g $BaSO_4$. — 0.1005 g Sbst.: 0.2087 g $BaSO_4$.

$C_7H_{12}S_2O_4$. Ber. C 37.50, H 5.36, S 28.51.

Gef. » 37.26, 36.84. » 5.46, 5.47, » 28.66, 28.57.

Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Siedemethode ausgeführt. Lösungsmittel: Benzol, Constante = 26.7.

0.3554 g Sbst. in 9.04 g Benzol (d. i. eine 3.78-proc. Lösung): 0.445°.

$C_7H_{12}S_2O_4$. Ber. Mol.-Gew. 224. Gef. Mol.-Gew. 235.

Das Sulfoneton lässt sich aus heisser, rauchender Salpetersäure umkrystallisiren, von Kalilauge und Barytwasser nicht verseifen und wird erst durch Schmelzen mit Kali zerstört.

A n h a n g.

Einige weitere Umsetzungen des Trithiodibutolactons.

1. Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd.

2 g Trithiodibutolacton wurden in 130 ccm warmem Alkohol mit 80 ccm 1.35-proc. Wasserstoffsperoxydlösung versetzt. Nach andert-halbständigem Erhitzen am Rückflusskühler war die Flüssigkeit gelb geworden, und nach dem Eindampfen auf die Hälfte fielen mit Wasser 1.3 g orangegelbe Nadeln aus. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, löslich in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol. Schmp. 134.5°.

Der Analyse zufolge hat ein Molekül Trithiodibutolacton ein Atom Sauerstoff addirt, anscheinend unter Bildung des sulfoxydartigen Körpers $C_8H_{10}S_3O$.

0.1489 g Sbst.: 0.2373 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.1799 g Sbst.: 0.2885 g CO₂, 0.0759 g H₂O. — 0.1419 g Sbst.: 0.4528 g BaSO₄.

C₈H₁₀S₃O. Ber. C 44.04, H 4.59, S 44.04.

Gef. » 43.48, 43.75, » 4.57, 4.72, » 43.89.

Durch Salpetersäure wird der gelbe Körper heftig oxydirt.

2. Einwirkung von Säurechloriden.

a) *Benzoylchlorid*. 2 g Trithiodibutolacton werden mit 4 ccm Benzoylchlorid in einem kleinen Kölbchen 20—25 Minuten im Glycerinbade auf 150° erhitzt. Die zuerst rothe Lösung färbt sich allmählich bräunlich. Wenn die Flüssigkeit gelbbraun geworden ist, unterbricht man die Reaction. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze theilweise zu einem bräunlich-grünen Krystallbrei. Durch Waschen mit Aether wird die Masse gereinigt. Die Ausbeute beträgt 3 g.

Der Körper ist hygroskopisch, mit gelber Farbe äusserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, krystallisirt in zarten, verfilzten, citronengelben Nadelchen, beginnt bei 160° sich zu bräunen, schmilzt bei 227° und löst sich schwer in Aceton, nicht in Chloroform, Benzol und Aether.

Hr. Geheimrath Prof. Dr. Ehrlich hatte die Freundlichkeit, die Substanz auf ihre Giftigkeit prüfen zu lassen und theilte mir Folgendes mit:

0.05 g einem Meerschweinchen von 300 g in die Bauchhöhle eingespritzt, tödteten dasselbe nach 1/2 Std. Bei 0.02 g starb ein Versuchsthier von 300 g nach einem Tag. Nach Einspritzung von 0.01 g wog ein Thier von 250 g am folgenden Tag 240 g, dann nahm es wieder an Gewicht zu und blieb gesund. Ebenso verursachten 0.005 g bei einem Meerschweinchen von 260 g einen Gewichtsverlust von 10 g, der schnell wieder ausgeglichen wurde.

Die dos. let. liegt zwischen 0.01 g und 0.02 g.

Der Körper ist entstanden nach der Gleichung C₈H₁₀S₃ + C₆H₅.COCl = H₂O + C₁₅H₁₃S₃Cl.

0.1809 g Sbst.: 0.3616 g CO₂, 0.0722 g H₂O. — 0.1779 g Sbst.: 0.3557 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1571 g Sbst.: 0.3334 g BaSO₄. — 0.1179 g Sbst.: 0.0493 g AgCl.

C₁₅H₁₃S₃Cl. Ber. C 55.47, H 4.01, S 29.58, Cl 10.94.

Gef. » 54.53, 54.54, » 4.47, 4.48, » 29.20, » 10.34.

Nach 5-stündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° blieb er unverändert und krystallisirte aus der Säure, in der er ziemlich schwer löslich ist, in grossen, prismatischen Krystallen wieder aus. Wenn man die gelbe, wässrige Lösung des Körpers mit Alkalien oder Barytwasser versetzt, entsteht ein flockiger, röthlicher, inhomogener Niederschlag, der sich in Salzsäure nicht wieder löst. Natriumäthylat färbte die gelbe, absolut alkoholische Lösung des Körpers dunkel;

nachdem der Alkohol im Vacuum entfernt war, konnte dem mit Wasser versetzten Rückstand ein röthlich-braunes, widerlich riechendes Oel entzogen werden, das sich nicht in den gelben oder ursprünglichen rothen Körper zurückverwandeln liess. Bei der Behandlung mit Zinn und concentrirter Salzsäure blieb die Lösung unverändert. Das Auftreten von Schwefelwasserstoff konnte dabei nicht constatirt werden.

Die Thatsache, dass es nicht gelingt, aus der gelben Verbindung das Trithiodibutolacton zu regeneriren, spricht für eine tiefgreifende Veränderung im molekularen Bau¹⁾.

Das Product verhält sich wie das Chlorid einer Base. Die freie Base ($C_{15}H_{13}S_3$)OH konnte zwar nicht isolirt und ihre Constitution nicht ermittelt werden, jedoch liess sich durch Umsetzung des Chlorids eine Reihe schön krystallisirter Salze: das Pikrat, Chloraurat, Chloroplatinat, Jodid, Bromid, Rhodanid, Nitrat und Sulfat darstellen.

Chloroplatinat, $(C_{15}H_{13}S_3Cl)_2PtCl_4$. Die wässrige Lösung des gelben Körpers $C_{15}H_{13}S_3Cl$ wurde mit Platinchlorid versetzt und die ausgeschiedenen, unlöslichen, gelben Nadeln mit heissem Wasser gewaschen.

0.2283 g Sbst.: 0.0451 g Pt.

$(C_{15}H_{13}S_3Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 19.98. Gef. Pt 19.76.

Nitrat, $C_{15}H_{13}S_3.NO_3$. 1 g des Chlorids wurde in 15 ccm heissem Wasser gelöst und in der Wärme mit 5 ccm einer 10-procentigen Silbernitratlösung versetzt; die heiss vom Chlorsilber abfiltrirte gelbe Flüssigkeit schied beim Erkalten gelbe Nadeln ab (0.7 g), die beim schnellen Erhitzen verpufften. Sie haben den Schmp. 218° , färben sich aber schon bei ca. 160° dunkel, sind löslich in Alkohol, Wasser und Eisessig und etwas hygroskopisch. Der Geschmack ist weniger bitter als der des Chlorids.

0.1531 g Sbst.: 0.2885 g CO_2 , 0.0584 g H_2O . — 0.1596 g Sbst.: 0.3007 g CO_2 , 0.0611 g H_2O . — 0.1015 g Sbst.: 0.2051 g $BaSO_4$. — 0.1462 g Sbst.: 5.8 ccm N (26° , 752 mm).

$C_{15}H_{13}S_3NO_3$. Ber. C 51.28, H 3.70, S 27.35, N 3.98.
Gef. » 51.40, 51.40, » 4.27, 4.28, » 27.79, » 4.35.

Bromid, $C_{15}H_{13}S_3.Br$. Wenn man 1 g des Chlorids in wässriger Lösung mit 2 g Bromkalium in wenig Wasser versetzt, fällt das Bromid in hellgelben Nadeln aus (0.7 g). Dieses Salz, das schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig ist, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 267° unter Zersetzung. Es ist ebenfalls etwas hygroskopisch und schmeckt schwach bitter.

¹⁾ Weigert, Inaug.-Diss. Berlin 1899.

0.2065 g Sbst.: 0.3659 g CO₂, 0.0701 g H₂O. — 0.1402 g Sbst.: 0.2670 g BaSO₄, 0.0733 g AgBr.

C₁₅H₁₃S₃Br. Ber. C 48.78, H 3.52, S 26.02, Br 21.68.
Gef. » 48.33, » 3.80, » 26.19, » 22.23.

Das Jodid, C₁₅H₁₃S₃J, wird analog dem Bromid durch Versetzen der heissen Chloridlösung mit Jodkalium erhalten. Aus der gelben Lösung scheiden sich beim Erkalten kleine, rothgelbe Nadeln ab. Sie sind sehr schwer löslich in Wasser, geschmacklos und zeigen den Schmelzpunkt 275°.

0.1884 g Sbst.: 0.1039 g AgJ, 0.3021 g BaSO₄.
C₁₅H₁₃S₃J. Ber. J 30.5, S 23.0.
Gef. » 29.8, » 22.0.

Das Rhodanid, C₁₅H₁₃S₃.SCN, fällt beim Versetzen der wässrigen Lösung des Chlorids mit Rhodankalium in orangegelben Nadeln aus, die sich schwer in Wasser lösen und bei 212° unter Zersetzung schmelzen.

0.1803 g Sbst.: 0.3663 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.1400 g Sbst.: 0.3876 g BaSO₄. — 0.1133 g Sbst.: 4.3 ccm N (26°, 758 mm).
C₁₆H₁₃S₄N. Ber. C 55.28, H 3.77, S 36.91, N 4.04.
Gef. » 55.42, » 3.98, » 38.08, » 4.18.

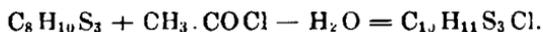
Ein in kaltem Wasser schwer lösliches, in gelben Nadeln krystallisirendes Sulfat fällt durch verdünnte Schwefelsäure aus der gelben Chloridlösung aus.

b) *p*-Nitrobenzoylchlorid. Die dem Condensationsproduct des Tri-thiodibutolactons mit Benzoylchlorid analoge *p*-Nitroverbindung konnte leicht durch Zusammenschmelzen des rothen Körpers C₈H₁₀S₃ mit *p*-Nitrobenzoylchlorid erhalten werden. Zu dem Ende wurde 1 g Tri-thiodibutolacton mit 2 g *p*-Nitrobenzoylchlorid 25 Stunden auf 140° erhitzt. Die braune Schmelze löste man in heissem Alkohol und fügte viel Aether hinzu, wodurch der neue Chlorkörper, offenbar C₁₅H₁₂S₃NO₂Cl = NO₂.C₆H₄.C₉H₈S₃Cl, ausfiel. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether, Benzol, Aceton, Chloroform, wird gegen 200° dunkel und schmilzt bei 210°. Ausbeute 1.2 g.

Da das Chlorid nur schwer krystallisirt (gelbe Nadeln), wurde statt seiner das entsprechende Jodid, NO₂.C₆H₄.C₉H₈S₃J, bereitet, indem man die wässrige Lösung des Chlorids mit Jodnatrium versetzte; dabei entstand das Jodid als rother Niederschlag, der aus heissem Wasser in dunkelrothen Nadeln anschoss. Sie beginnen gegen 220° sich zu zersetzen und schmelzen bei 242°.

0.2466 g Sbst.: 0.3531 g CO₂, 0.0688 g H₂O.
C₁₅H₁₂S₃NO₂J. Ber. C 39.04, H 3.03.
Gef. » 39.06, » 3.12.

c) *Acetylchlorid* scheint, wenn auch schwieriger, analog dem Benzoylchlorid auf Trithiodibutolacton zu wirken, d. h. nach der Gleichung:



Allerdings liess sich letzteres Chlorid wegen seiner grossen Löslichkeit nicht zur Analyse bringen, doch gelang es, ein gut krystallisiertes Rhodanid daraus zu bereiten. Der Versuch verlief wie folgt:

2 g Trithiodibutolacton wurden mit 12 ccm Acetylchlorid 40 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erwärmt. Die anfangs rothe Lösung färbte sich gelbbraun und enthielt in ziemlicher Menge kohlige Zersetzungsproducte. Der Inhalt der Röhre wurde in eine Schale gegossen und das überschüssige Acetylchlorid bei 40° theilweise verdampft. Beim Erkalten schieden sich dann hellgelbe, octaëderförmige Krystalle ab, die nach der Trennung von der Mutterlauge schnell zu einer dunkelbraunen Masse zerflossen. Nach dem vollständigen Eindampfen bei niederer Temperatur hinterblieb eine dunkelbraune, widerlich riechende Masse, die mit gelber Farbe in Alkohol und Wasser leicht löslich war.

Die trübe, wässrige Lösung wird mit Thierkohle geklärt und mit Rhodankalium versetzt, wobei eine gelbe, ölige Fällung entsteht, die nach einiger Zeit zu hellgelben Blättchen erstarrt. Sie schmelzen bei 175° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit und färben sich beim längeren Erhitzen auf 100° oberflächlich grün. Aus ihrer Lösung in wenig Methylalkohol fallen sie durch viel Aether in hellgelben, zarten Nadeln wieder aus. Nach dem Trocknen im Vacuum, ergaben sie bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel $C_{11}H_{11}S_4N = C_{10}H_{11}S_3 \cdot SCN$ deuten.

0.1696 g Sbst.: 0.2847 g CO₂, 0.0687 g H₂O. — 0.1116 g Sbst.: 0.3617 g BaSO₄.

$C_{11}H_{11}S_4N$. Ber. C 46.13, H 3.87, S 45.07.

Gef. » 45.79, » 4.53, » 44.58.

Wenn man den gelbbraunen Syrup, der nach dem völligen Eindampfen der alkoholischen Lösung der Chlorverbindung zurückbleibt, längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, färbt er sich dunkelgrün, löst sich alsdann leicht in Alkohol mit malachitgrüner Farbe und ist aus dieser Lösung mit Wasser als dunkles, amorphes, im auffallenden Licht kupferglänzendes Pulver fällbar, das sich wiederum in Alkohol grün auflöst. Der die Haut und Papier intensiv grün färbende Körper ist bis jetzt nur in sehr geringer Menge und nicht analysenrein erhalten worden.