

troden eingeführt; in den mittleren das Thermolement. Das ganze Rohr wird in einem tiefen Sandbad angebracht und am besten in einem elektrischen Ofen erhitzt; die Schmelze kann in das vorgeheizte Rohr eingegossen werden.

Als Beispiele seien folgende Curven angegeben.



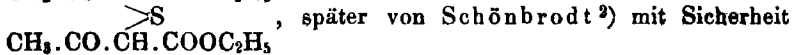
Zu bemerken ist noch, dass die Versuche mit technischen, nicht chemisch reinen Stoffen vorgenommen wurden. Beachtenswerth ist die Uebereinstimmung der Curven No. 35 und 37.

627. H. Wolff und A. Ott: Einwirkung von Schwefelchlorür auf Malonsäureester.

[Aus der I. med. Klinik, Berlin; Abtheilung für Krebsforschung.
Director Geh.-Rath von Leyden.]

(Eingegangen am 3. November 1903.)

Zur Darstellung von Sulfiden hat sich Buchka¹⁾ zuerst des Schwefelchlorürs bedient. Indem er dies auf die Natriumverbindung des Acetessigesters wirken liess, gelangte er zu einer Verbindung der Formel C₁₂H₁₈O₆S, deren Constitution als Acetessigestersulfid,



, später von Schönbrodt²⁾ mit Sicherheit nachgewiesen wurde, da es ihm nämlich gelang, durch Verseifung dieses Körpers die Thioessigsäure, (CH₂·CO₂H)₂S, darzustellen. Das gleiche Acetessigestersulfid erhielt Deslisle³⁾ auch durch directe Einwirkung von S₂Cl₂ oder SCl₂ auf den Acetessigester selbst.

Dieselbe Reaction wandten Magnani und Angeli⁴⁾ beim Acetylaceton an. Während aber beim Acetessigester nur das Monosulfid entsteht, konnten die genannten Autoren auch das Di- und Tri-Thioacetylaceton gewinnen.

¹⁾ Diese Berichte 18, 2092 [1885].

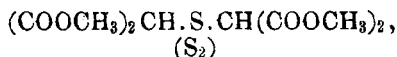
²⁾ Ann. d. Chem. 253, 197, 199 [1889].

³⁾ Diese Berichte 22, 306 [1889].

⁴⁾ Gazz. chim. 23, 415 [1893], 24, 343 [1894].

Wir haben nunmehr die Einwirkung des Schwefel-Chlorürs sowie des -Chlorids auf Malonsäureester studirt und konnten hier ebenfalls Derivate des Malonsäure-mono-, -di- und -tri-sulfids darstellen. Dieselben haben vielleicht deshalb einiges Interesse, weil über ihre Constitution kaum ein Zweifel möglich ist.

Es gelang nämlich leicht, aus dem Trithiomalonsäuremethylester mit Phenylhydrazin das Hydrazid der Monothiomalonsäure darzustellen, und zwar dasselbe, das wir aus dem Monothiomalonsäureester erhielten. Das Zustandekommen dieser Reaction kann nur durch folgende Constitution der Trithioverbindung gedeutet werden:



indem das S-Atom, das die Bindung der C-Atome bewirkt, 6-werthig
:CH.S.CH:
erscheint:



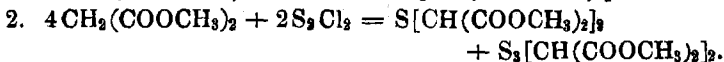
Völlig ausgeschlossen ist dagegen die Constitution, die Magnani und Angeli ihren Acetylaceton-sulfiden geben: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH.S.S.CH}(\text{CH}_3\text{CO})_2$ und $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH.S.S.S.CH}(\text{CH}_3\text{CO})_2$, da die Eliminirung eines S-Atoms hier eine Sprengung des Moleküls zur Folge hätte. Aus ähnlichen Gründen kann auch folgende Formel, $\text{S} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \end{array} \text{S}_2$,

die auch Magnani und Angeli verwerfen, nicht zutreffen, zumal da das Fehlen zweier Wasserstoffatome durch die Analyse nicht bestätigt wird. Die von uns gegebene Constitution, die wenigstens bei dem Malonestertrisulfid aus obigen Gründen wohl gesichert ist, wird von den genannten Autoren garnicht discutirt.

Bei dem Aethylesterdisulfid, das wir mittels Schwefelchlorürs herstellten, liegen die Verhältnisse offenbar anders. Durch Phenylhydrazin wird unter Schwefelabspaltung die Verbindung völlig zerstört. Da auch Metallsalze leichter reagiren, so hat diese Verbindung möglicher Weise die Constitution, die der von Magnani und Angeli angenommenen entspricht.

Im Gegensatz zum Acetessigester und Acetylaceton, die spontan mit Schwefelchlorür reagiren, ist der Eintritt der Reaction bei den Malonsäureestern nur durch Anwendung eines Katalysators, nämlich Aluminiumchlorid, zu erreichen. Auch mit dessen Hülfe tritt die Reaction erst beim Erwärmen ein, und zwar beim Methylester mit grosser Heftigkeit, beim Aethylester langsamer und ruhiger. Diese Verschiedenheit der Reactionsfähigkeit zeigt sich denn auch in der Zusammensetzung der entstehenden Verbindungen. Der Aethylester liefert allein das Disulfid, während aus dem Methylester Mono- und Tri-Sulfid er-

halten werden, welche Reactionen man durch folgende Gleichungen anschaulich machen kann:



Auch die Reaction des Schwefelchlorids mit dem Methyl ester tritt erst bei Zusatz von Aluminiumchlorid ein und führt zu demselben Monosulfid, das mit Schwefelchlorür erhalten wird. Den Aethylester des Monosulfids konnten wir auf diesem Wege nicht erhalten.

Bei der Verseifung erleiden sämmtliche Verbindungen weitgehende Zersetzung unter Bildung von Schwefelalkalien resp. Ammoniumsulfid. Auch durch Anilin wird sämmtlicher Schwefel eliminirt. In neutraler Lösung geben Metallsalze keine Fällung. In alkalischer Lösung wird Quecksilber weiss, Kupfer rothbraun gefällt; doch tritt rasch Zersetzung ein unter Abscheidung der betreffenden Metallsulfide.

Experimenteller Theil.

Trithiomalonsäuremethylester, (COOCH₃)₂CH.S(S₂).CH(COOCH₃)₂.

50 g Malonsäuremethylester werden mit 20 ccm frisch destillirtem Schwefelchlorür versetzt, auf ca. 70–80° erwärmt, zu der Mischung nach Entfernung der Flamme einige Körnchen Aluminiumchlorid gegeben und am besten sofort gekühlt. Nach Beendigung der äusserst lebhaften, von Salzsäureentwicklung begleiteten Reaction wird die bald zu einem Krystallbrei erstarrende Masse mit Aceton extrahirt. Die Acetonlösung scheidet beim Erkalten Krystalle aus (ca. 20 g), die nach dem Umkrystallisiren aus viel Alkohol weisse, etwas grünlich schimmernde, biegsame Nadelchen bilden. Die Substanz löst sich leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und heissem Aceton, schwerer in kaltem Aceton und heissem Alkohol, nicht in kaltem Alkohol, Aether und Wasser. Die Verbindung schmilzt bei 165°, nach 3-fachem Umkrystallisiren aus 90-procentigem Alkohol bei 167°. Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung liegt der Methyl ester des Malonsäuretrisulfids vor.

0.1376 g Sbst.: 0.1679 g CO₂, 0.0539 g H₂O. — 0.2323 g Sbst.: 0.4503 g BaSO₄. — 0.2581 g Sbst.: 0.3152 g CO₂, 0.0961 g H₂O. — 0.1985 g Sbst.: 0.3900 g BaSO₄.

C₁₀H₁₄O₈S₃. Ber. C 33.49, H 3.94, S 26.85.

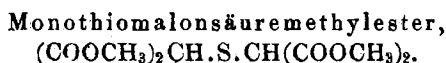
Gef. » 33.27, 33.31, » 4.38, 4.19, » 26.63, 26.97.

0.239 g in 10 ccm Benzol: $d = 0.364$ } Ber. M 358.

0.239 » » 15 » » : $d = 0.260$ } Gef. » 365, 341.

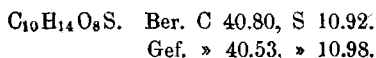
Lässt man die Mutterlauge von den Trisulfidkrystallen verdunsten, so resultirt ein Syrup, der im Laufe von 3—4 Wochen noch eine kleine Menge von Krystallen ausscheidet; dieselben sind mit den zuerst erhaltenen identisch (Schmp. 166° ohne Umkrystallisiren).

Der Rest des Syrups wurde mit 90-procentigem Alkohol aufgenommen, durch Zusatz von wenig Wasser wieder ausgeschieden und ca. 15 Mal dieser Operation unterworfen. Der so behandelte Körper bildete eine klare, ungefärbte, zähflüssige Masse, die im Laufe von 8 Wochen eine geringe Krystallisation (ca. 4 g) zuließ. Durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung konnten wir uns indessen überzeugen, dass Krystalle und Syrup chemisch identisch sind, und zwar



Die Krystalle bilden harte, rein weisse Rhomboëder vom Schmp. 122°, die leicht in Aether, Benzol, Eisessig und Alkohol, schwerer in Aceton und nur wenig löslich in Wasser sind.

0.1848 g Sbst.: 0.1476 g BaSO₄. — 0.1421 g Sbst.: 0.2112 g CO₂ (Wasserstoffbestimmung verunglückt).

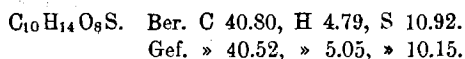


0.153 g Sbst. in 20 ccm Benzol: $\Delta = 135^\circ$, in 30 ccm 0.094°.

Mol.-Gewicht. Ber. 294. Gef. 283, 271.

Der Syrup hat gleiche Zusammensetzung und Löslichkeitsverhältnisse.

0.2031 g Sbst.: 0.3016 g CO₂, 0.0916 g H₂O. — 0.2561 g Sbst.: 0.2004 g BaSO₄.

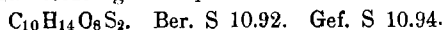


In 20 ccm Benzol gelöst: 0.321 g Sbst.: $\Delta = 0.288^\circ$, 0.485 g Sbst. $\Delta = 0.486^\circ$.

Mol.-Gewicht. Ber. 294. Gef. 309, 280.

Dasselbe krystallisirte Monosulfid kann man auch durch Einwirkung von SCl₂ auf Malonsäuremethylester erhalten. In der oben beschriebenen Weise wird die Reaction mit Hülfe von AlCl₃ eingeleitet und das syrupöse Endproduct mit Aceton ausgezogen. Nach Verdunsten desselben scheidet sich ein Syrup aus, der nach einigen Tagen Krystalle absetzt, die schon nach einmaligem Umkrystallisiren rein sind. Schmp. 122°.

0.1859 g Sbst.: 0.1481 g BaSO₄.



Der restirende Syrup enthält organisch gebundenes Chlor, doch gelang uns nicht die Isolirung eines chlorirten Productes.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Trithio- und Monothio-Malonsäuremethylester.

Löst man 5 g Trithiomalonester bei gelinder Wärme und fügt 4 g Phenylhydrazin hinzu, so scheidet sich unter mässig lebhafter Reaction zuerst Schwefel, dann eine dichte Krystallmasse ab. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus ca. 60-procentigem Alkohol das Hydrazid vom Schwefel getrennt. Es bildet rein weisse, glitzernde Blättchen vom Schmp. 120°. Nach der Analyse hat die Verbindung die Formel eines Monothio-malonsäurehydrazids.

0.1855 g Sbst.: 0.4070 g CO₂, 0.0869 g H₂O. — 0.1762 g Sbst.: 30.1 ccm N (22°, 753 mm). — 0.1650 g Sbst.: 0.0615 g BaSO₄.

C₃₀H₃₀O₄N₈S. Ber. C 60.14, H 5.04, N 18.77, S 5.36.

Gef. » 59.84, » 5.24, » 19.20, » 5.12.

0.212 g Sbst. in 20 ccm Benzol: Δ = 0.109°. — 0.407 g Sbst. in 20 ccm Benzol: Δ = 0.194. Mol.-Gew. Ber 598. Gef. 541, 583.

In der gleichen Weise wie die Trithioverbindung wurden auch je 2 g des syrupösen und krystallisirten Monosulfids mit Phenylhydrazin behandelt. Da hierbei Schwefel nur in Spuren angeschieden wurde, genügte 2-maliges Umkrystallisiren, um zu demselben bei 120° schmelzenden Hydrazid zu gelangen.

0.2300 g Sbst. (aus dem krystallisirten Ausgangsmaterial erhalten) 0.0852 g BaSO₄. — 0.1984 g Sbst.: 33.0 ccm (19°, 757 mm).

Ber. S 5.36, N 18.77.

Gef. » 5.09, » 19.11.

Dithiomalonsäureäthylester.

Lässt man bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid frisch destillirtes¹⁾ Schwefelchlorür auf Malonsäureäthylester wirken, so erhält man eine mit Gallertstückchen durchsetzte Flüssigkeit²⁾. Die einzelnen Gallertstückchen fischt man mit Hilfe eines Glasstabes aus dem Brei heraus und löst sie in heissem Aceton. Aus demselben scheidet sich schon vor gänzlichem Erkalten ein fast farbloser Syrup aus. Dieser, wiederholt aus 90-procentigem Alkohol mit wenig Wasser ausgefällt, lässt nach kurzer Zeit rosettenartig zusammengewachsene Nadelchen auskrystallisiren, die den Schmp. 131° haben; sie sind in

¹⁾ Bei Anwendung von nicht ganz reinem S₂Cl₂ erhält man beim Aethylester ein ganz zersetztes Product, aus dem ein einheitlicher Körper nicht zu gewinnen ist; beim Methylester wird nur die Ausbeute etwas verringert.

²⁾ Ein grosser Theil des Ausgangsmaterials entgeht der Reaction. Längere Einwirkung hat Zersetzung des bereits gebildeten Sulfides zur Folge.

allen organischen Solventien, mit Ausnahme von Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer löslich. Nach der Analyse ist die Verbindung Malonsäureesterdisulfid.

0.2763 g Sbst.: 0.3448 g BaSO₄. — 0.1958 g Sbst.: 0.3140 g CO₂, 0.1064 g H₂O.

C₁₄H₂₂O₃S₂. Ber. C 43.94, H 5.80, S 17.24.
Gef. » 43.73, » 6.08, » 17.14.

0.280 g Sbst. in 20 ccm Benzol gelöst: Δ = 0.193. — 0.499 g Sbst. Δ = 0.338. Mol.-Gew. Ber. 382. Gef. 402, 412.

Die Zusammensetzung des Syrups, der sich weit leichter in allen Solventien löst, ist die gleiche wie die der Krystalle. Auch ein Unterschied im Mol.-Gew. scheint nicht zu bestehen.

0.1975 g Sbst.: 0.2461 g BaSO₄. Ber. S 17.24. Gef. S 17.09.

0.511 g Sbst. in 20 ccm Benzol: Δ = 0.346°, in 30 ccm Benzol: Δ = 0.219°. Mol.-Gew. Ber. 382. Gef. 410, 432.

Durch Alkali wird die Verbindung sehr rasch zerstört. Mit Schwermetall werden keine Verbindungen gebildet, doch beginnt fast momentan Abscheidung der Sulfide. Durch Phenylhydrazin wird unter lebhafter Reaction sämtlicher Schwefel abgeschieden, theils molekular, theils als Schwefelwasserstoff, sodass es scheint, als ob das Disulfid anders constituirte ist als das Mono- und Tri-Sulfid des Methyl-esters (s. o.).

Aus dem syrupösen Product, das bei der Einwirkung von SCl₂ auf Malonsäureäthylester entsteht, konnten wir einen einheitlichen Körper nicht isoliren. Theilweise Chlorirung constatirten wir auch hier.

628. Julius Schmidt: Die Nitroderivate des Phenanthrenchinons.

(Eingegangen am 2. November 1903.)

Vor kurzem habe ich gemeinschaftlich mit A. Kämpf¹⁾ bei der Einwirkung höchstconcentrirter, rauchender Salpetersäure auf Phenanthrenchinon zwei isomere Dinitrophenanthrenchinone vom Schmp. 300° bzw. 215—217° erhalten. Das Erstere der beiden Isomeren wurde mit Vorbehalt als das von Gräbe²⁾, Schultz³⁾ und Strassburger⁴⁾ bereits beschriebene 2.7-Dinitrophenanthrenchinon ange-

¹⁾ Diese Berichte 35, 3117 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. 167, 144 [1873].

³⁾ Ann. d. Chem. 203, 108 [0000].

⁴⁾ Diese Berichte 16, 2346 [1883].