

ohne Zersetzung schmelzen. Sie sind in Alkohol, Eisessig und Benzol spielend leicht löslich, schwer in Wasser und Aceton, unlöslich in Äther und Chloroform.

0.1856 g Sbst.: 0.1118 g CO_2 , 0.0329 g H_2O . — 0.0865 g Sbst.: 15 cem N (23°, 761 mm). — 0.0991 g Sbst.: 0.1925 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3$. Ber. C 16.33, H 1.83, N 19.10, Cl 48.23.
Gef. » 16.43, » 1.98, » 19.54, » 48.03.

α -Phenyl- α -trichloracetyl- β -benzoylhydrazin,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.NH.N(C}_6\text{H}_5\text{).CO.CCl}_3$.

Benzoylphenylhydrazin, in trockenem Benzol gelöst, wurde mit 1 Mol. Trichloracetylchlorid auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung, später klärt sie sich wieder unter Entwicklung von Salzsäure. Nach Beendigung dieser Entwicklung, etwa 3–4 Stunden, wurde das Benzol bis auf ein kleines Volumen abdestilliert und der Rückstand stark gekühlt. Die ausgeschiedene krystallinische Masse wurde abgesaugt und auf porösem Ton getrocknet, dann fein zerrieben und mit heißer, konzentrierter Weinsäurelösung behandelt, bis alles Benzoylphenylhydrazin entfernt war. Dann wurde der Rückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten glänzende, weiße Nadeln, die bei 178° ohne Zersetzung schmolzen; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

0.2051 g Sbst.: 0.3777 g CO_2 , 0.0575 g H_2O . — 0.2332 g Sbst.: 16.8 cem N (22°, 757 mm). — 0.2012 g Sbst.: 0.2424 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3$. Ber. C 50.35, H 3.10, N 7.85, Cl 29.75.
Gef. » 50.22, » 3.14, » 8.13, » 29.79.

Berlin, Chemische Abteilung des Pharmakologischen Instituts.

287. Brov Holmberg:

Über Ester der Orthotrithioameisensäure.

(Eingegangen am 9. April 1907.)

In einer vor kurzem an die Annalen der Chemie eingesandten Abhandlung habe ich gezeigt, daß Thioglykolsäure sich sehr leicht mit Ameisensäure, Äthylformiat oder Formamid unter Bildung von Methin-*tris*-thioglykolsäure, $(\text{HO.CO.CH}_2\text{.S})_3\text{CH}$, kondensiert. Wie ich jetzt gefunden habe, kondensieren sich auch einfache Mercaptane in derselben Weise mit Ameiseninurederivaten zu Verbindungen von der allgemeinen Formel $(\text{R.S})_3\text{CH}$, also zu Estern der Orthotrithio-

ameisensäure. Da sowohl Äthyl- und Phenylmercaptan, als auch Thio- glykolsäure in solcher Weise reagieren, darf man diese Reaktion als für die organischen Sulphydrate allgemein gültig bezeichnen.

Versuche mit Äthylmercaptan.

Kondensation mit Äthylformiat: 20 g Äthylmercaptan und 12 g Ameisensäureäthylester wurden gemischt, wobei eine trübe, emulgierte Mischung erhalten wurde. Diese wurde mit Kochsalz und Eis gut gekühlt und dann mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Beim Durchleiten des Chlorwasserstoffs klärte sich die Lösung plötzlich; aber bald fing sie wieder an, sich zu trüben. Jetzt wegen des bei der Reaktion frei gewordenen Wassers. Nach einigen Stunden wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser gewaschen, wobei ein farbloses Öl zurückblieb. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Kp_{21} . 133°, Kp_{12} . 119°, Kp_{10} . 116°. Ausbeute an reinem destilliertem Ester 16 g. Der Ester ist ein farbloses Öl von eigentümlichem, ziemlich unangenehmem Geruch. D_4^{20} . 1.053.

0.2170 g Sbst.: 0.3427 g CO_2 , 0.1600 g H_2O . — 0.0975 g Sbst.: 0.3504 g $BaSO_4$ (Verbrennung nach Klason).

$(C_2H_5S)_2CH$. Ber. C 42.8, H 8.2, S 49.0.

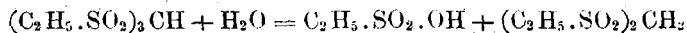
Gef. » 43.1, » 8.2, » 49.3.

Kondensation mit freier Ameisensäure. 10 g Mercaptan und 4 g Ameisensäure wurden gemischt, wobei zwei Flüssigkeitsschichten entstanden. Unter Kühlung mit Kochsalz und Eis wurde Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Am folgenden Tage wurde das Gemisch mit Wasser behandelt usw. wie oben. Der hierbei gebildete Ester zeigte den Kp_{11} . 117° und die D_4^{20} . 1.053; er war also mit dem im vorigen Versuche erhaltenen identisch.

Kondensation mit Formamid. 10 g Mercaptan und 4 g Formamid wurden gemischt. Auch hier wurden zwei Flüssigkeitsschichten erhalten. Ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure wurden nun zugefügt, wobei starke Wärmeentwicklung eintrat, so daß es nötig war, das Gemisch gut zu kühlen. Allmählich krystallisierte saures Ammoniumsulfat aus, und es machte sich Geruch nach Schwefeldioxyd bemerkbar. Nach einigen Tagen wurde das Produkt mit Wasser usw. wie oben behandelt. Beim Destillieren unter 12 mm Druck ging etwa ein Drittel bei 45—48° über. Unter gewöhnlichem Druck siedete diese Fraktion bei 151°; sie bestand also aus Äthylsulfid, das durch eine Oxydationswirkung der Schwefelsäure gebildet war. Der Rest des ursprünglichen Reaktionsproduktes siedete konstant bei 119° unter 12 mm Druck (Siedepunkt des Orthotrithioameisensäureäthylesters).

Darstellung des Esters aus Mercaptid und Chloroform. Als einzige Darstellungsweise für die Orthotrithioameisensäureester ist man bisher auf die Umsetzung zwischen Mercaptiden und Chloroform angewiesen gewesen. Nach dieser Methode ist der Äthylester von Gabriel¹⁾ und Claesson²⁾ dargestellt worden; völlig rein hat jedoch keiner von diesen Forschern ihn erhalten. Wegen der unten weiter behandelten Oxydation des Esters war es von Wert, zu untersuchen, in welchem Grade diese Reaktion in der gewünschten Richtung verläuft. 20 g Mercaptan und die äquivalente Menge Natriumalkoholat wurden in 120 g absolutem Alkohol mit 14 g Chloroform versetzt. Beim Erhitzen begann eine ziemlich lebhafte Reaktion unter Ausscheidung von Kochsalz. Das Gemisch wurde noch ein paar Stunden erhitzt und dann in Wasser gegossen, wobei ein gelbes, übelriechendes Öl herausfiel. Nach dem Waschen und Trocknen wurde das Öl bei 12 mm Druck destilliert. Ein großer Teil ging dabei über, während die Temperatur langsam bis auf 116° stieg. Kaum ein Viertel des Rohproduktes destillierte zwischen 116—120°, das heißt bestand aus Äthyltrithioameisensäureester. Ein beträchtlicher Rest blieb zurück und begann bei etwa 128° sich zu zersetzen. Die Darstellung des Esters nach dieser Methode ist also nicht zu empfehlen.

Reaktionen des Esters. Gleich anderen sulfidartigen Verbindungen ist dieser Ester gegen Alkali sehr beständig. Er kann sogar ohne nennenswerte Zersetzung mit 40-prozentiger Kalilauge oder gesättigter Natriumalkoholatlösung erhitzt werden. Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure wird er dagegen schnell hydrolysiert. In Alkohol gelöst und mit Platinchlorwasserstoffsäure zusammengebracht, lieferte er eine lederbraune, amorphe Fällung, die jedoch keine einfachen Analysenzahlen gab. Bei einem Versuch, ein Chlorsubstitutionsprodukt durch Behandeln mit Sulfurylchlorid darzustellen, wirkte dieses oxydierend unter Bildung von Äthyldisulfid. Mit Salpetersäure oxydiert, gibt der Ester Äthylsulfonsäure, wie schon Claesson zeigte. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat verläuft sehr eigentümlich. Wie bereits Baumann³⁾ zeigte, entsteht nämlich dabei nicht ein Trisulfon, sondern Äthan-sulfonsäure und Methylendiäthylsulfon, was möglicherweise durch die Gleichung:



zu deuten ist. Da ich jetzt völlig reinen Ester darstellen konnte, habe ich es für nicht überflüssig angesehen, diese Reaktion nochmals zu prüfen. Der Ester wurde unter guter Kühlung mit 2,5-prozentiger

¹⁾ Diese Berichte **10**, 186 [1877].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **15**, 176.

³⁾ Diese Berichte **19**, 2811 [1886].

Kaliumpermanganatlösung und stark verdünnter Schwefelsäure bis zum Rotbleiben des Gemisches geschüttelt. Das Mangansuperoxyd wurde mit Hilfe von Schwefeldioxyd gelöst und die Lösung dann mit Äther extrahiert. Hierbei wurde wirklich Methylendiäthylsulfon erhalten; Schmp. 104°. Für die sichere Identifizierung wurde es durch Behandeln mit Bromwasser in das Dibromsubstitutionsprodukt übergeführt; Schmp. 134°.

0.1801 g Sbst.: 0.1884 g AgBr, 0.2370 g BaSO₄.

(C₂H₅.SO₂)₂CB₂. Ber. Br 44.66, S 17.9.

Gef. » 44.50, » 18.1.

Versuch mit Oxalsäureester. Wegen der Leichtigkeit, mit der Mercaptan und Ameisensäure sich kondensieren, glaubte ich, es wäre nicht unmöglich, Orthotrithioderivate auch anderer Säuren in derselben Weise darzustellen. Ein Versuch, Äthylmercaptan mit Oxalsäureäthylester unter Einwirkung von Chlorwasserstoff zu kondensieren, blieb indessen erfolglos.

Versuche mit Phenylmercaptan.

21 g Phenylmercaptan und 5 g Ameisensäure wurden gemischt, wobei zwei Flüssigkeitsschichten entstanden. In das Gemisch wurde Chlorwasserstoffgas während zweier Stunden eingeleitet, wonach es sich selbst überlassen wurde. Nach einigen Tagen wurde mit Wasser, dann mit 40-prozentiger Kalilauge und schließlich wieder mit reinem Wasser gewaschen. Nach dieser Reinigung erstarrte das ursprünglich erhaltene Öl von selbst zu einer farblosen Krystallmasse. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte das Produkt den Schmp. 40°; Gabriel gibt 39.5° für ein aus Chloroform und Natriumphenylmercaptid dargestelltes Präparat an.

0.0952 g Sbst.: 0.1986 g BaSO₄.

(C₆H₅S)₂CH. Ber. S 28.3. Gef. S 28.6.

In derselben Weise verlief die Reaktion beim Kondensieren von Phenylmercaptan mit Ameisensäureäthylester durch Chlorwasserstoffgas.

Lund, Universitätslaboratorium, April 1907.