

darauf wieder fest. Die erkaltete Schmelze wurde zur Entfernung eines schmierigen Nebenproduktes mit Alkohol verrieben. Der Rückstand ist ein braunes Pulver, das aus Benzol in glänzenden braunroten Nadelchen krystallisiert, die bei 197° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Xylol und Äther.

0.2380 g Sbst.: 0.3923 g CO<sub>2</sub>, 0.0594 g H<sub>2</sub>O. — 0.2224 g Sbst.: 26.6 ccm N (15°, 713 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 44.72, H 2.18, N 13.04.

Gef. » 44.96, » 2.79, » 13.30.

Als *o*-Oxyazoverbindung ist die Substanz unlöslich in Natronlauge, dagegen löst sie sich in Natriumäthylat mit intensiv roter Farbe. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt der Azokörper wieder aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit rot-oranger Farbe.

Durch heiße Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure wird der Azokörper zu *p*-Bromanilin und 1.2.4-Diaminophenol reduziert, die als Chlorhydrate ausfallen. Das Bromanilin wurde in Form seiner Acetylverbindung identifiziert; für das Diaminophenol ist die Blaufärbung, die das Chlorhydrat auf Zusatz von Natronlauge an der Luft erfährt, äußerst charakteristisch.

### 627. H. Apitzsch: Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Ketone.

[III. Mitteilung; aus dem Pharmaz.-chem. Institut der Universität Erlangen.]  
(Eingeg. am 29. Oktober 1908; mitget. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

In zwei früheren Abhandlungen<sup>1)</sup> habe ich mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Ketone der allgemeinen Formel R.CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.R schwefelhaltige Körper entstehen, die als substituierte Ketodithiole des hypothetischen Penthiophens aufzufassen sind.

Neue Versuche haben inzwischen weiteres Beweismaterial für die Richtigkeit dieser Annahme erbracht. Ihr Verhalten gegen Halogenalkyle und gegen Säurechloride charakterisiert die Verbindungen bereits als Dithiole. Als solche erweisen sie sich unzweifelhaft Oxydationsmitteln gegenüber, von denen schwach wirkende (z. B. der Sauerstoff der Luft im Sonnenlicht) sie in Sulfide. kräftige (Wasserstoffsupper-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1599 [1904]; 38, 2888 [1905].

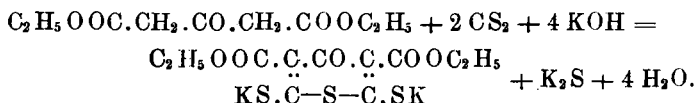
oxyd) sie dagegen in Sulfosäuren überführen. Mit je 2 Mol. Phenylisocyanat bilden sie Urethane.

Über diese in Gemeinschaft mit Hrn. G. A. Bauer ausgeführten Versuche werde ich demnächst berichten.

Mit Hrn. R. Blezinger habe ich das Verhalten des Aceton-dicarbonensäureesters gegen Schwefelkohlenstoff und Ätzkali studiert. Die Resultate dieser Untersuchung stehen ebenfalls im besten Einklang mit meiner Ansicht über die Konstitution der in Frage kommenden Verbindungen.

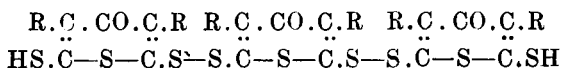
#### Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Aceton-dicarbonensäureester.

Diese drei Substanzen reagieren, sieht man von Zwischenprodukten ab, nach folgender Gleichung mit einander:



Auf Zusatz von Mineralsäuren fällt aus der wäßrigen Lösung das freie Dithiol  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}_2$  aus, das vom Penthiophen abgeleitet, einfacher jedoch als Derivat des Thio- $\gamma$ -pyrons, als Diäthylester der  $\alpha, \alpha_1$ -Dithiol-thio- $\gamma$ -pyron- $\beta, \beta_1$ -dicarbonensäure (I) bezeichnet werden kann.

Gegen kaltes, wäßriges Alkali relativ beständig, bildet der Körper in Form seiner in Wasser und in Alkohol leicht löslichen Alkalisalze mit Halogenalkyl bzw. Säurechlorid Äther und Ester. Bei gemäßigter Oxydation wird er in ein trimolekulares Sulfid<sup>1)</sup>, wahrscheinlich:



übergeführt<sup>2)</sup>.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht aus dem Dithiol unter Eliminierung der beiden Sulfhydryle eine Tetrahydroverbindung, der wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkali Formel II (S. 4031) entspricht und die als Tetrahydro-thio-pyron-dicarbonensäureester zu bezeichnen ist. Bekanntlich läßt sich der Ketonsauerstoff in den Pyronen nicht durch Hydroxylamin usw. nach-

<sup>1)</sup> R bedeutet je eine Carboxäthylgruppe.

<sup>2)</sup> Wie ich mit Hrn. Bauer zeigen werde, bildet auch dieses Dithiol mit Hydroperoxyd eine Disulfosäure, mit Phenylisocyanat ein Diurethan.

weisen. Die nach dieser Richtung hin von uns ausgeführten Versuche verliefen gleichfalls negativ<sup>1)</sup>.

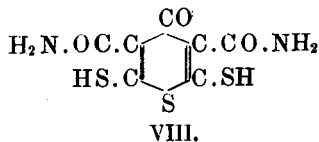
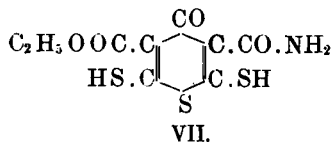
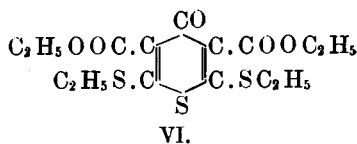
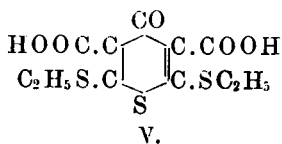
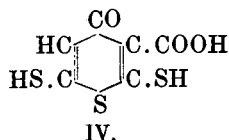
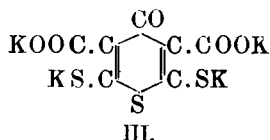
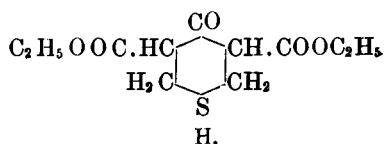
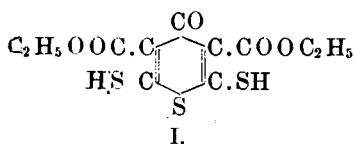
Kocht man die zweibasische Verbindung  $C_{11}H_{12}O_5S_3$  mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge unter Druck, so erhält man das neutrale Kaliumsalz (III) einer vierbasischen Säure  $C_7H_4O_5S_3$ . Diese Säure selbst darzustellen, gelang nicht. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des in Alkohol unlöslichen vierbasischen Kaliumsalzes wird zunächst ein saures Salz abgeschieden, aus dem unter geeigneten Bedingungen nach Abspaltung eines Moleküls Kohlensäure die dreibasische Säure  $C_6H_4O_5S_3$  (IV) erhalten wurde. Bei dem Versuch, noch ein zweites Molekül Kohlensäure abzuspalten, trat völlige Verharzung ein. Die gleiche dreibasische Säure entsteht, wenn man die Säure  $C_{11}H_{12}O_5S_3$  bei 150—160° der Kalischmelze unterwirft, wobei aber der weitaus größte Teil der angewandten Säure völlig zerstört wird.

Behandelt man die neutralen Alkalisalze der vier- und der dreibasischen Säure mit Halogenalkyl, so werden nur die an Schwefel gebundenen Metallatome durch Alkyl ersetzt. Die entstehenden wasserlöslichen Produkte enthalten Alkali an Carboxyl gebunden, mit Salzsäure geben sie die freien Äthersäuren. Von diesen ist die mit Bromäthyl dargestellte von der Formel  $C_{11}H_{12}O_5S_3$  (V) und dem Schmp. 178—180° isomer mit der ursprünglichen unverseiften Verbindung vom Schmp. 133°. Das neutrale Silbersalz der vierbasischen Säure (das der dreibasischen wurde nicht darauf geprüft) und das Silbersalz der Diäthersäure werden dagegen durch Halogenalkyl in die neutralen Ätherester übergeführt, so daß man auf diesem Wege, ausgehend vom vierbasischen Silbersalz der verseiften Säure ( $C_7O_5S_3Ag_4$ ), mittels Jodäthyl zu dem aus dem zweibasischen Kaliumsalz der ursprünglichen Säure ( $C_{11}H_{10}O_5S_3K_2$ ) dargestellten Ätherester  $C_{15}H_{20}O_5S_3$  (VI) gelangt. Analog entsteht aus dem neutralen Silbersalz der Dimethyläthersäure ( $C_9H_6O_5S_3Ag_2$ ) mit Jodäthyl der Dimethyläther des ursprünglichen nicht verseiften Dithiols.

Während in den eigentlichen Pyronen der Brückensauerstoff leicht durch die Imidogruppe ersetzt wird, gelang ein derartiger Ersatz des Brückenschwefels bisher nicht, ebensowenig ließen sich bis jetzt die Sulphydyle in Aminogruppen überführen. Alkoholisches Ammoniak bildet vielmehr mit der Verbindung  $C_{11}H_{12}O_5S_3$  zunächst das normale, in Alkohol leicht lösliche Di-ammoniumsalz, bei kürzerem Erhitzen im Rohr das Di-ammoniumsalz einer amidierten Estersäure

<sup>1)</sup> Hr. Blezinger hat auch versucht, den Dimethyläther des aus Äthylmethylketon erhaltenen Dithiols, bei dem die Aussichten auf Erfolg größer erschienen, auf Ketonreagenzien einwirken zu lassen, aber ohne Erfolg.

$C_9H_7O_4S_3.NH_2$  (VII) und bei längerem Erhitzen das einer diamidierten Säure  $C_7H_2O_3S_3(NH_2)_2$  (VIII). Diese beiden Salze sind in Alkohol unlöslich.



Zum Schluß sei erwähnt, daß Versuche, aus Acetessigester, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali den Äthylester der Disulphydylmonocarbonsäure (IV) des Thio- $\gamma$ -pyrons darzustellen, keinen Erfolg hatten. Da Acetessigester bei Gegenwart von Alkali in der Enolform reagiert, ist das erklärlich. Monochloraceton gab nur schmierige und zersetzliche Produkte, deren Aufarbeitung aussichtslos erschien.

### Experimenteller Teil.

#### Darstellung der Verbindung $C_5OS(COOC_2H_5)_2(SH)_2$ (s. o. Formel I).

50 g Aceton-dicarbonsäureester werden mit 250 g Schwefelkohlenstoff gemischt und hierzu 150 g gepulvertes Ätzkali portionsweise gegeben. Es findet sofort unter Rotfärbung des Ätzkalis eine lebhaftere Reaktion statt, die durch Eintauchen des Kolbens in Eiswasser so geleitet wird, daß sowohl zu heftiges Sieden und Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs als auch zu starke Abkühlung vermieden wird. Gewöhnlich nimmt die sich vorübergehend heller färbende Masse nach dem Eintragen von ca. 50 g Ätzkali eine breiartige Konsistenz an. Unter recht kräftigem Schütteln wird der Rest des Kalis nach und nach eingetragen, worauf der mit einem Rückflußkühler verbundene Kolben bis zur Beendigung der lebhaften Reaktion (ca. 2 Stunden) bei Zimmer-

temperatur unter öfterem Schütteln stehen gelassen wird. Das eine orangerote Masse bildende Reaktionsprodukt wird sodann mit wenig Wasser und Eisstückchen in Lösung gebracht und im Scheidetrichter vom unverbrauchten Schwefelkohlenstoff getrennt, um dessen Rest und vielleicht noch gelösten Aceton-dicarbonensäureester zu entfernen, zwei- bis dreimal mit Äther ausgeschüttelt und schließlich durch einstündiges Durchleiten eines kräftigen Luftstroms vom Äther befreit. Die so vorbereitete Lösung versetzt man unter guter Kühlung mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure, wobei sich unter lebhafter Schwefelwasserstoff-Entwicklung die Säure  $C_{11}H_{12}O_5S_3$  als halb feste schwammige Masse abscheidet, die nach ein- bis zweistündigem Stehen in der Kälte abfiltriert, mit wenig Eiswasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und getrocknet wird. Dies Rohprodukt wird zwei- bis dreimal aus möglichst wenig siedendem Essigäther, hierauf aus Chloroform und Petroläther umkrystallisiert. Aus konzentrierter Chloroformlösung, die man mit 4—5 Vol. absoluten Äthers versetzt, erhält man die Substanz in vorzüglicher Reinheit.

Sie bildet ein leuchtend goldgelbes, aus flachen, unregelmäßigen Blättchen bestehendes Krystallpulver, das sich leicht in Alkalien, Alkalicarbonaten und auch in einer wäßrigen Suspension von Bariumcarbonat mit blaßgelber Farbe löst. Der Körper zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, er beginnt bei ca.  $118^\circ$  zu sintern, schmilzt aber erst bei  $130^\circ$ . Taucht man das Schmelzröhrchen in ein auf  $120^\circ$  vorgewärmtes Bad, so schmilzt die Substanz ziemlich scharf bei  $133^\circ$ . Die durch fraktionierte Krystallisation erhaltenen Ausscheidungen zeigten dieselben Schmelzpunkterscheinungen.

Die Verbindung löst sich mit orangeroter Farbe leicht in Benzol, Chloroform, Aceton, Essigäther, etwas schwerer in Alkohol, Äther und Eisessig, nicht in Ligroin und Petroläther. Beim Kochen mit Wasser, worin sich die Substanz schon in der Kälte in geringer Menge löst, tritt allmählich Zersetzung ein.

Die Ausbeute schwankt innerhalb ziemlich weiter Grenzen und beträgt aus 100 g Aceton-dicarbonensäureester durchschnittlich 75—80 g Rohprodukt, bzw. 50 g reinste Substanz, im günstigsten Fall 65 g reinste Säure, was 41% der theoretischen Ausbeute entsprechen würde.

Zum Aufarbeiten der Mutterlaugen empfiehlt es sich, sie möglichst weit einzuengen. Man erhält so einen mit sirupösen Schmierer verunreinigten Brei von Krystallen, die man bequem nach Skraup<sup>1)</sup> durch Aufstreichen auf Ton und Aufbewahren in einem mit Essigäther beschickten Exsiccator verhältnismäßig rein erhalten kann.

Die aus Chloroform-Petroläther umkrystallisierte Substanz enthielt keine Krystallflüssigkeit. Bei zweistündigem Erhitzen auf  $90^\circ$  im luftverdünnten Raum fand keine Gewichtsabnahme statt.

0.0942 g Sbst.: 0.1432 g  $CO_2$ , 0.0316 g  $H_2O$ . — 0.1298 g Sbst.: 0.2832 g  $BaSO_4$ .

<sup>1)</sup> Wiener Monatsh. 9, 794 [1888].

$C_{11}H_{12}O_5S_3$ . Ber. C 41.21, H 3.78, S 30.03.  
Gef. » 41.46, » 3.76, » 29.96.

Kaliumsalz,  $C_5OS(COOC_2H_5)_2(SK)_2 + C_2H_5.OH$ .

Zu seiner Darstellung läßt man eine wäßrige Lösung der berechneten Menge Säure und Kaliumcarbonat im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten und krystallisiert die abgeschiedene Krystallmasse mehrmals aus Alkohol-Äther um.

Die kleinen, derben, hellgelben Krystallwarzen sind sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Sie enthalten 1 Mol. Krystallalkohol.

0.533 g Stbst.: 0.047 g Gewichtsverlust beim Trocknen im luftverdünnten Raum bei 120°. — 0.5698 g Stbst.: 0.2282 g  $K_2SO_4$ .

$C_{11}H_{10}O_5S_3K_2 + C_2H_5.OH$ . Ber.  $C_2H_5.OH$  9.4, K 17.75.  
Gef. » 8.8, » 17.99.

0.2420 g Stbst. (alkoholfrei): 0.1054 g  $K_2SO_4$ . — 0.4811 g Stbst.: 0.2102 g  $K_2SO_4$ .

$C_{11}H_{10}O_5S_3K_2$ . Ber. K 19.75. Gef. K 19.56, 19.62.

Das Silbersalz,  $C_{11}H_{10}O_5S_3Ag_2$ , fällt auf Zusatz von Silbernitrat aus der wäßrig-ammoniakalischen Lösung der Säure als gelber, käsiger, unlöslicher Niederschlag aus.

0.3392 g Stbst.: 0.138 g Ag.

$C_{11}H_{10}O_5S_3Ag_2$ . Ber. Ag 40.42. Gef. Ag 40.62.

*S,S*-Diäthyläther,  $C_5OS(COOC_2H_5)_2(SC_2H_5)_2$  (VI).

Eine aus den berechneten Mengen Soda und Säure (2 g) hergestellte konzentrierte, wäßrige Lösung wurde mit 5 ccm Bromäthyl und soviel absolutem Alkohol versetzt, daß eine klare Lösung entstand. Diese wurde bis zum Verschwinden der gelben Farbe rückfließend gekocht, das überschüssige Bromäthyl verjagt und der Äther mit Wasser ausgefällt.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet er kleine farblose Nadelchen vom Schmp. 47—49°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigäther.

0.1186 g Stbst.: 0.2092 g  $CO_2$ , 0.057 g  $H_2O$ . — 0.1438 g Stbst.: 0.269 g  $BaSO_4$ .

$C_{15}H_{20}O_5S_3$ . Ber. C 47.87, H 5.32, S 25.53.  
Gef. » 48.11, » 5.51, » 25.68.

Der *S,S*-Dimethyläther,  $C_5OS(COOC_2H_5)_2(SCH_3)_2$ , aus dem Kaliumsalz und Jodmethyl dargestellt, zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse. Farblose Nadeln vom Schmp. 82—83°.

0.1036 g Stbst.: 0.1706 g  $CO_2$ , 0.0418 g  $H_2O$ . — 0.1084 g Stbst.: 0.2188 g  $BaSO_4$ .

$C_{13}H_{16}O_5S_3$ . Ber. C 44.79, H 4.64, S 27.62.  
Gef. » 44.91, » 4.52, » 27.72.

Mol.-Gew., bestimmt in Benzol (0.2976 g Sbst., 16.21 g Benzol: 0.188° Depression. — 0.3970 g Sbst., 16.21 g Benzol: 0.366° Depression): Ber. 348. Gef. 347, 341.

Die *S,S*-Dibenzoylverbindung  $C_5OS(COOC_2H_5)_2(S.COC_6H_5)_2$  erhält man durch Schütteln der wäßrigen Kaliumsalz-Lösung mit kleinen Mengen Benzoylchlorid, bis der Geruch nach letzterem nicht mehr verschwindet. Der Ester scheidet sich dabei als rötliche Masse ab, die aus Essigäther-Petroläther umkrystallisiert wird. In Essigäther, Chloroform leicht, in Benzol schwer löslich. Schwach rosafarbige prismatische Krystalle. Schmp. 128—129°.

0.1582 g Sbst.: 0.3296 g  $CO_2$ , 0.0569 g  $H_2O$ . — 0.1368 g Sbst.: 0.1830 g  $BaSO_4$ .

$C_{25}H_{20}O_7S_3$ . Ber. C 56.78, H 3.82, S 18.20.  
Gef. » 56.82, » 4.03, » 18.37.

Das Ammoniumsalz,  $C_5OS(COOC_2H_5)_2(S.NH_4)_2$ , wird beim Versetzen einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung der Säure mit absol. Äther zunächst als Gallerte abgeschieden, geht aber allmählich in krystallisierte Form über.

Es bildet in Alkohol und in Wasser leicht lösliche, gelbe Krystalle, die an der Luft leicht Ammoniak verlieren und daher in einer Ammoniak-Atmosphäre getrocknet wurden.

0.0860 g Sbst.: 6.1 ccm N (15°, 740 mm). — 0.1264 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{11}H_{15}O_5S_3N_2$ . Ber. N 7.9. Gef. N. 8.08, 7.74.

Das Ammoniumsalz der monoamidierten Säure (VII)

$C_5OS(COOC_2H_5)(CO.NH_2)(S.NH_4)_2$

wird erhalten durch vierstündiges Erhitzen der Säure  $C_{11}H_{12}O_5S_3$  mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100°. Die abgeschiedene Krystallmasse wird zur Entfernung von unverändertem Ammoniumsalz gut mit Alkohol gewaschen und aus wenig Wasser, Alkohol und Äther umkrystallisiert.

Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Schöne hellgelbe Tetraeder mit gebogenen Flächen. In Ammoniak-Atmosphäre getrocknet.

0.1896 g Sbst.: 21.7 ccm N (15°, 734 mm). — 0.1580 g Sbst.: 17.9 ccm N (11°, 732 mm). — 0.1147 g Sbst.: 0.2428 g  $BaSO_4$ .

$C_9H_{15}O_4S_3N_3$ . Ber. N 12.60, S 29.56.  
Gef. » 12.94, 13.01, » 29.07.

Das Ammoniumsalz der diamidierten Säure

$C_3OS(CO.NH_2)_2(S.NH_4)_2$ ,

dargestellt durch achtstündiges Erhitzen des Dithiols  $C_{11}H_{12}O_5S_3$  mit alkoh. Ammoniak auf 120°, bildet hellgelbe, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche, rhomboedrische Kryställchen, die leicht Ammoniak verlieren.

0.1103 g Sbst.: 0.2574 g  $BaSO_4$ . — 0.121 g Sbst.: 20.4 ccm N (17°, 733 mm).

$C_7H_{12}O_3S_3N_4$ . Ber. S 32.45, N 18.95.  
Gef. » 32.05, » 18.88.

Das zugehörige freie Dithiol  $C_5OS(CO.NH_2)_2(SH)_2$  (VIII) wurde aus der wäßrigen, mit Essigsäure versetzten Lösung des Ammoniumsalzes durch verdünnte Salzsäure abgeschieden. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, konnte es aus siedendem Eisessig umkrystallisiert werden. Gelbe Nadelchen.

0.0904 g Sbst.: 0.2434 g  $BaSO_4$ . — 0.0964 g Sbst.: 9.4 ccm N ( $13^\circ$ , 732 mm).

$C_7H_5O_3S_3N_2$ . Ber. S 36.68, N 10.71.

Gef. » 36.97, » 11.10.

Verseifung der Verbindung  $C_5OS(COOC_2H_5)_2(SH)_2$ . In einem mit Alkohol als Heizflüssigkeit beschickten Dampftopf erhitzt man in einem Becherglas 5 g des Dithiols mit 50 ccm 15-prozentiger, etwas Wasser enthaltender, alkoholischer Kalilauge 4 Stunden bei 3 Atmosphären Druck. Es scheidet sich dabei das Salz  $C_5OS(COOK)_2(SK)_2 + 6H_2O$  (III) als grünlichgelbe Krystallmasse ab, die gut mit Alkohol gewaschen wird. Ausbeute 7.5 g (ber. 8.2 g).

Versetzt man die wäßrige Lösung des Salzes vorsichtig bis zur Trübung mit Methylalkohol, so erhält man es in prächtigen glänzenden, blaßgelben, prismatischen Krystallen, die 6 Mol. Krystallwasser enthalten, das sie nur langsam beim Trocknen abgeben. Zur Analyse war ein längeres Erhitzen auf  $140^\circ$  im luftverdünnten Raum erforderlich.

0.6096 g Sbst.: 0.1260 g  $H_2O$ . — 0.1214 g Sbst.: 0.1644 g  $BaSO_4$ .

$C_7O_5S_3K_4 + 6H_2O$ . Ber.  $H_2O$  20.59, S 18.32.

Gef. » 20.67, » 18.59.

0.2436 g getrockn. Sbst.: 0.2023 g  $K_2SO_4$ . — 0.2374 g Sbst.: 0.1979 g  $K_2SO_4$ . — 0.2007 g Sbst.: 0.3362 g  $BaSO_4$ .

$C_7O_5S_3K_4$ . Ber. K 37.57, S 23.08.

Gef. » 37.29, 37.44, » 22.99.

Das Silbersalz  $C_7O_5S_3Ag_4$ , durch Silbernitrat aus der wäßrigen Kaliumsalzlösung als gelber, schleimiger Niederschlag gefällt, löst sich in überschüssigem Ammoniak. Bei vorsichtigem Verjagen des letzteren erhält man es in Gestalt ungemein feiner verfilzter Nadelchen.

Das Salz verpufft beim Erhitzen und wurde zur Analyse gut mit Ammoniumcarbonat gemischt. Bei vorsichtigem Erhitzen läßt sich so ein Substanzverlust vermeiden.

0.2105 g Sbst.: 0.1316 g Ag.

$C_7O_5S_3Ag_4$ . Ber. Ag 62.40. Gef. Ag 62.52.

Die *S,S*-Dimethyläther-dicarbonensäure,  $C_5OS(COOH)_2(SCH_3)_2$ , wurde aus dem Kaliumsalz  $C_7O_5S_3K_4 + 6H_2O$  und Jodmethyl oder Methylsulfat erhalten. Aus der wäßrigen Lösung des Reaktionsprodukts fällt verdünnte Salzsäure die Äthersäure aus.



Sie ist in den üblichen Solvenzien sehr schwer löslich. Aus siedendem Nitrobenzol wurde sie in schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten, die bei 230° unter Aufschäumen schmelzen.

0.1450 g Sbst.: 0.1970 g CO<sub>2</sub>, 0.0409 g H<sub>2</sub>O. — 0.1150 g Sbst.: 0.1569 g CO<sub>2</sub>, 0.0323 g H<sub>2</sub>O. — 0.1341 g Sbst.: 0.3238 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 36.96, H 2.76, S 32.92.  
Gef. » 37.05, 36.97, » 3.16, 3.14, » 33.18.

Setzt man zu der stark ammoniakalischen Lösung dieser Säure Silbernitrat bis zur schwachen Trübung, so krystallisiert das Silber-salz C<sub>5</sub>OS(COOAg)<sub>2</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in farblosen Nadeln aus, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und beim Erhitzen verpuffen.

0.1486 g Sbst.: 0.0793 g AgCl. — 0.1594 g Sbst.: 0.2044 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub>Ag<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ber. Ag 39.82, S 17.74.  
Gef. » 40.16, » 17.61.

Die *S,S*-Diäthyläther-dicarbonssäure, C<sub>5</sub>OS(COOH)<sub>2</sub>(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (V), wird aus dem Kaliumsalz C<sub>7</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub>K<sub>4</sub> + 6H<sub>2</sub>O und Bromäthyl dargestellt. Im Gegensatz zur Dimethylverbindung bildet sie farblose, in Aceton, Alkohol, Chloroform leicht, in Benzol schwer und in Essig-äther kaum lösliche Nadeln vom Schmp. 178—180°.

0.1445 g Sbst.: 0.2184 g CO<sub>2</sub>, 0.0526 g H<sub>2</sub>O. — 0.0966 g Sbst.: 0.1452 g CO<sub>2</sub>, 0.0354 g H<sub>2</sub>O. — 0.1783 g Sbst.: 0.3934 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1348 g Sbst.: 0.2966 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 41.21, H 3.78, S 30.02.  
Gef. » 41.22, 41.09, » 3.98, 4.1, » 30.29, 30.21.

Die Tetraäthylverbindung C<sub>5</sub>OS(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (VI) bildet sich beim Kochen des Silbersalzes C<sub>7</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub>Ag<sub>4</sub> mit Jodäthyl. Der Körper ist identisch mit dem aus dem Kaliumsalz der nicht verseiften Säure C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub> erhaltenen Äther. Schmp. 47—49°.

0.1312 g Sbst.: 0.2464 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub>. Ber. S 25.53. Gef. S 25.79.

Die *S,S*-Dimethyl-*O,O*-diäthylverbindung C<sub>5</sub>OS(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, die beim Kochen des Silbersalzes der Dimethylätherdicarbonssäure, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub>Ag<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O, mit Jodäthyl entsteht, erwies sich, wie zu erwarten, als identisch mit dem Dimethyläther der ursprünglichen Säure C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub>. Schmp. 82—83°.

0.1735 g Sbst.: 0.3518 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub>. Ber. S 27.62. Gef. S 27.80.

Die dreibasische Säure C<sub>5</sub>HOS(COOH)(SH)<sub>2</sub> (IV) erhält man am besten, wenn man die wäßrige Lösung des bei der Verseifung erhaltenen Kaliumsalzes C<sub>7</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub>K<sub>4</sub> + 6H<sub>2</sub>O zunächst mit Eisessig, dann mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich nach einiger Zeit und erstarrt, während sich eine Gasentwicklung deutlich bemerkbar macht, bald zu einem Brei feiner, gelber

Nadeln, die aus Benzol umkrystallisiert, sich bei  $143^{\circ}$  zersetzen. Die Säure ist in Chloroform, Essigäther, Aceton, Alkohol leicht, in Benzol schwer löslich.

0.1022 g Sbst.: 0.1238 g  $\text{CO}_2$ , 0.0180 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1179 g Sbst.: 0.3760 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.118 g Sbst.: 0.3762 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1294 g Sbst.: 0.4124 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S}_3$ . Ber. C 32.70, H 1.84, S 43.68.

Gef. » 33.04, » 1.97, » 43.79, 43.78, 43.76.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des bei der Bildung der dreibasischen Säure abgespaltenen Kohlendioxyds gab einen gut mit der Theorie übereinstimmenden Wert.

0.453 g Sbst.: 0.0396 g  $\text{CO}_2$ .

Ber. für 1 Mol.  $\text{CO}_2$  8.38. Gef.  $\text{CO}_2$  8.67.

Das normale dreibasische Kaliumsalz  $\text{C}_5\text{HOS}(\text{COOK})(\text{SK})_2$  ist in Wasser und in Alkohol ungemein leicht löslich. Es wurde dargestellt durch Titration der in Wasser suspendierten Säure mit *n*-Kalilauge, wobei der Neutralisationspunkt durch Farbumschlag von orangerot nach blaßgelb gekennzeichnet ist. 2 g Säure verbrauchten 27.36 ccm *n*-Kalilauge (ber. 27.24 ccm). Die schwach alkalische Flüssigkeit wurde zunächst auf dem Wasserbad bis zur Sirupkonsistenz eingeengt, dann mit Alkohol und Äther versetzt. In einem mäßig evakuierten Schwefelsäure-Exsiccator schied sich allmählich ein Krystallbrei des neutralen Kaliumsalzes ab. Er wurde auf Ton abgepreßt, nochmals in Wasser gelöst, über Phosphorperoxyd zur Trockne gebracht und schließlich im luftverdünnten Raum bei mäßiger Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1191 g Sbst.; 0.0926 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_6\text{HO}_3\text{S}_3\text{K}_3$ . Ber. K 35.10. Gef. K 34.92.

Den *S,S*-Diäthyläther der dreibasischen Säure,

$\text{C}_5\text{HOS}(\text{COOH})(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ ,

erhält man folgendermaßen: Zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1.25 g Säure und 1 g wasserfreiem Natriumcarbonat werden 5 ccm Bromäthyl und so viel Alkohol gegeben, daß eine klare Lösung entsteht. Man erhitzt sie am Rückflußkühler bis zum Verschwinden der gelben Farbe und fällt dann nach dem Verjagen des überschüssigen Bromäthyls die Äthersäure mit verdünnter Salzsäure aus. Nach Behandeln mit Tierkohle bildet sie farblose Nadelchen vom Schmp.  $129-131^{\circ}$ .

In Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol leicht, in Essigäther schwerer löslich.

0.102 g Sbst.: 0.1632 g  $\text{CO}_2$ , 0.041 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1265 g Sbst.: 0.2016 g  $\text{CO}_2$ , 0.0506 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1758 g Sbst.: 0.4482 g  $\text{BaSO}_4$

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_3$ . Ber. C 43.43, H 4.39, S 34.81.

Gef. » 43.64, 43.46, » 4.50, 4.48, » 35.01.

Der in analoger Weise gewonnene *S,S*-Dimethyläther  $\text{C}_5\text{HOS}(\text{COOH})(\text{SCH}_3)_2$  zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse und schmilzt bei  $215-216^{\circ}$ .

0.1244 g Sbst.: 0.177 g CO<sub>2</sub>, 0.0379 g H<sub>2</sub>O. — 0.1552 g Sbst.: 0.4402 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 38.68, H 3.25, S 38.75.

Gef. » 38.80, » 3.41, » 38.94.

Tetrahydro-thiopyron-dicarbonssäureester, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>OS(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (II).

5 g der Säure C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> werden in 250 ccm Alkohol und 60 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, nach und nach mit 30 ccm Zinkstaub versetzt und gekocht, bis die Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Das Filtrat vom Zinkstaub wird im Vakuum auf ein kleines Valumen eingengt, mit Wasser und Kochsalz versetzt und wiederholt ausgeäthert. Der ätherische Auszug wird nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum von der Hauptmenge des Äthers befreit und zu dem in einem Schälchen befindlichen Rückstand ein wenig Alkohol gegeben. Man erhält so nach einiger Zeit eine meist von Öl durchtränkte Krystallmasse, die davon durch Absaugen auf Ton in einem mit Methylalkohol beschickten Exsiccator befreit wird.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol wird das Rohprodukt (0.9 g) gereinigt, und man erhält so die Substanz in farblosen, in den meisten Lösungsmitteln leicht, in Ligroin, Petroläther und Wasser nicht löslichen Nadeln vom Schmp. 102—103°. In Alkali löst sie sich nicht.

0.1343 g Sbst.: 0.2502 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O. — 0.1113 g Sbst.: 0.1004 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1490 g Sbst.: 0.1334 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>S. Ber. C 50.73, H 6.20, S 12.32.

Gef. » 50.82, » 6.33, » 12.29, 12.38.

Mol.-Gew., bestimmt in Benzol: 0.1034 g Sbst., 21.05 g Benzol: 0.185° Depression. — 0.2735 g Sbst., 21.05 g Benzol: 0.505° Depression.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>S. Ber. 260. Gef. 258, 250.

Oxydation der Verbindung C<sub>8</sub>OS(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(SH)<sub>2</sub>. Zu einer gelinde erwärmten Lösung von 2 g der Säure in 50 ccm Eisessig gibt man ein wenig einer Mischung gleicher Teile Eisessig und konzentrierter Salpetersäure. Die anfangs gelbrote Flüssigkeit färbt sich zunächst dunkler, um dann plötzlich fast farblos zu werden. Die gut gekühlte und mit Wasser bis zur Trübung versetzte Lösung beginnt bald, reichlich Krystalle abzuscheiden. Ausbeute 1.7 g.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigäther wurden schöne, farblose, rhombische Krystalle vom Schmp. 185° erhalten, welche sich in Chloroform, Aceton, Benzol leicht, in Essigäther, Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol schwer und in Äther gar nicht lösen. Daß dieses Oxydationsprodukt, wie bereits in der Einleitung erwähnt, als ein trimolekulares Sulfid aufzufassen ist, wird durch die Analyse und die Molekulargewichts-Bestimmung bestätigt.

0.1244 g Sbst.: 0.1896 g CO<sub>2</sub>, 0.0370 g H<sub>2</sub>O. — 0.1076 g Sbst.: 0.2392 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_{23}H_{32}O_{15}S_9$ . Ber. C 41.39, H 3.38, S 30.15.  
Gef. » 41.57, » 3.32, » 30.52.

Mol.-Gew., bestimmt in Benzol: 0.1240 g Sbst., 12.1 g Benzol: 0.056° Depression. — 0.2726 g Sbst., 12.1 g Benzol: 0.119° Depression.

$C_{33}H_{42}O_{15}S_9$ . Ber. 956. Gef. 933, 956.

Durch Alkali wird das Sulfid wieder in die ursprüngliche Verbindung  $C_{11}H_{12}O_5S_3$  zurückverwandelt, ohne daß es jedoeh gelang, das voraussichtlich dabei entstehende Oxydationsprodukt, vielleicht eine sehr leicht lösliche Sulfinsäure, zu fassen.

Das aus der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällte Produkt wurde zur Identifizierung in den bekannten Methyläther vom Schmp. 82—83° übergeführt.

0.1371 g Sbst.: 0.2772 g  $BaSO_4$ .

$C_{13}H_{16}O_5S_3$ . Ber. S 27.62. Gef. S 27.76.

Vor kurzem hat Fromm<sup>1)</sup> über analoge Oxydationsprodukte des 1-Phenyl-3.5-dithiotriazols berichtet, die durch Kalilauge in gleicher Weise gespalten werden. Außer dem Ausgangsmaterial konnte Fromm noch ein zweites Spaltungsprodukt fassen, das in sehr geringer Menge entsteht, aber kein Oxydations-, sondern ein Reduktionsprodukt ist, das ein Atom weniger Schwefel als das Ausgangsmaterial enthält. Unsere Versuche sollen nach dieser Richtung hin wiederholt werden. Ebenso soll nach dem Vorgang Fromms durch Oxydation mittels Jod entschieden werden, ob unserem Oxydationsprodukt die von uns angenommene Formel mit zwei Sulphydrylen oder eine ringförmige, um 2 Wasserstoffatome ärmere Konstitution zukommt, eine Frage, die durch die Analyse allein nicht beantwortet werden kann.

### 628. H. Apitzsch und G. A. Bauer: Über Thio- $\gamma$ -pyron-dithiole.

[IV. Mitteilung; aus dem Pharmaz.-chem. Institut der Universität Erlangen.]  
(Eingeg. am 29. Okt. 1908; mitget. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Vor einigen Jahren hat H. Apitzsch kurz über die Veränderung berichtet<sup>2)</sup>, welche das aus Diphenylketon, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali erhaltene Dithiol in indifferenten Lösungsmitteln bei der Belichtung erfährt. Der jetzt aufgeklärte Vorgang beruht auf der Oxydation des  $\beta, \beta_1$ -Diphenyl-thio- $\gamma$ -pyron- $\alpha, \alpha_1$ -dithiols durch den Luftsauerstoff zu einem trimolekularen Sulfid, denn dasselbe Pro-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **361**, 340 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 1608 [1904].