

$C_{23}H_{32}O_{15}S_9$ . 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].

dukt erhält man durch Oxydation mittels Eisenchlorid, Halogen, salpetriger Säure, Salpetersäure, Hydroperoxyd, wenn man die genannten Oxydationsmittel auf das in Eisessig gelöste freie Diphenylthiopyrondithiol einwirken läßt.

Entsprechende Sulfide scheinen bei der Oxydation von Methyl<sup>1)</sup> und Dimethyl-thiopyron-dithiol<sup>2)</sup> zu entstehen. Sie konnten leider nicht rein erhalten werden.

Für die Konstitution dieser Sulfide gilt das Gleiche, was in der voranstehenden Abhandlung bei Beschreibung des Sulfids des Dithiolythiopyrondicarbonsäureesters im Anschluß an die Mitteilung Fromms<sup>3)</sup> über die Oxydationsprodukte des Phenylthiopyrondithiols gesagt wurde.

Diese Sulfide erfahren durch Alkali eine reduktive Aufspaltung.

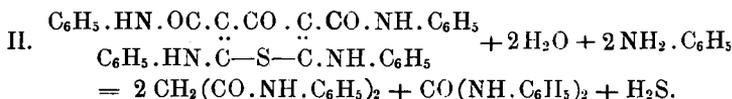
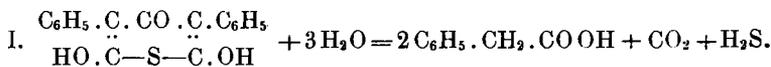
Während die Oxydation mit Permanganat das Molekül weitgehend zerstört, werden die Thiopyrondithiole in Gestalt ihrer Alkali- oder Erdalkalisalze in wäßriger, neutraler oder alkalischer Lösung durch Hydroperoxyd zu Disulfosäuren, unter Umständen zu Disulfinsäuren oxydiert.

Bei dem Versuch, die Sulfosäuren durch die Kalischmelze in Hydroxylverbindungen überzuführen, fand eine Zertrümmerung des Moleküls statt. Aus den Spaltungsprodukten des Diphenylthiopyrondithiols wurde Phenylessigsäure isoliert, deren Bildung neben Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd sich durch Ersatz der Sulphydryle durch Hydroxyle und nachfolgende Spaltung des Moleküls unter Aufnahme von 3 Mol. Wasser erklären läßt. (I.)

Auch der Ersatz der SH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen durch NH<sub>2</sub> oder NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> mißlang.

Bei der Einwirkung von Anilin auf den Dithiolythiopyrondicarbonsäureester entstanden neben Alkohol, Schwefelwasserstoff und mercaptanartigen Verbindungen Diphenylharnstoff und Malon-anilid.

Zunächst dürfte eine Anilidbildung und ein Ersatz der Sulphydryle durch NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> erfolgen. Zwei Moleküle des durch die Mercaptanbildung freier werdenden Wassers werden zur Synthese von 2 Mol. Malonanilid, und zwei weitere Mol. Anilin und die freier werdende Carbonylgruppe zur Bildung des Diphenylharnstoffs dienen, während der Ringschwefel mit den zwei verfügbaren Wasserstoffatomen sich zu Schwefelwasserstoff vereinigt (II.):



<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 2895 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 2892 [1905]. <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 361, 340 [1908].

Mit Phenylisocyanat verbinden sich die Thiopyrondithiole zu Diurethanen, die leicht wieder in ihre Komponenten zerfallen.

### Experimenteller Teil.

Sulfid des  $\beta, \beta_1$ -Diphenyl-thio- $\gamma$ -pyron- $\alpha, \alpha_1$ -dithiols.

In 0.5 g des Dithiols wurden, in je 20 ccm Benzol, Eisessig, Aceton, Essigester und Chloroform dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die ursprünglich orangeroten Lösungen nahmen je nach der Intensität der Belichtung nach wenigen Minuten oder erst nach Stunden eine hellgelbe Farbe an. Mit Ligroin, Petroläther bezw. Wasser wurde das Belichtungsprodukt ausgefällt, das nach dem Trocknen ein blaßgelbes, ungemein elektrisches Pulver darstellt. Durch Essigäther läßt sich ihm ein Nebenprodukt entziehen, dessen geringe Menge eine nähere Untersuchung nicht erlaubte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig und Wasser, Benzol-Petroläther oder Chloroform-Alkohol zeigte das Sulfid folgende Schmelzpunkterscheinungen.

Aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert, hatte es den konstanten Schmp.  $284^\circ$ , aus Eisessig oder Chloroform  $278^\circ$ , der nach folgendem Umkrystallisieren aus Benzol auf  $284^\circ$  stieg, um beim Umkrystallisieren aus Eisessig oder Chloroform wieder auf  $278^\circ$  zu fallen, usw. Es löst sich leicht in Chloroform und Bromoform, schwerer in Benzol, Eisessig, Aceton, sehr schwer in Alkohol und Äther, und bildet derbe, wasserhelle Kryställchen, die Krystall-Eisessig, farblose schöne Nadeln, die Krystall-Chloroform resp. -Bromoform enthalten. Das Sulfid wird durch Alkali, Natriumthiosulfat, Jodwasserstoff, nicht durch schweflige Säure zum ursprünglichen Dithiol vom Schmp.  $165^\circ$  reduziert, das, wie schon erwähnt, durch zahlreiche Oxydationsmittel in das Sulfid übergeführt wird.

1.0556 g Sbst. verloren bei  $110^\circ$  0.1628 g  $\text{CHCl}_3$

$\text{C}_{51}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{S}_9 + 1.5 \text{CHCl}_3$ . Ber.  $\text{CHCl}_3$  15.43. Gef.  $\text{CHCl}_3$  15.42.

0.2098 g Sbst.: 0.4770 g  $\text{CO}_2$ , 0.062 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1132 g Sbst.: 0.2586 g  $\text{CO}_2$ , 0.0325 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1184 g Sbst.: 2534 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1593 g Sbst.: 0.3395 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{51}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{S}_9$ . Ber. C 62.39, H 3.30, S 29.42.

Gef. » 62.00, 62.29, » 3.31, 3.21, » 29.37, 29.25.

Mol.-Gew. bestimmt in Bromoform (Konstante 144).

0.1325 g Sbst., 57.4 g Bromoform:  $0.033^\circ$  Depression. — 0.2370 g Sbst., 57.4 g Bromoform:  $0.061^\circ$  Depression. — 0.3366 g Sbst., 57.4 g Bromoform:  $0.086^\circ$  Depression.

$\text{C}_{51}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{S}_9$ . Ber 981. Gef. 1007, 975, 982.

$\beta, \beta_1$ -Diphenyl-thio- $\gamma$ -pyron- $\alpha, \alpha_1$ -disulfosäure,  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_5\text{OS}(\text{SO}_3\text{H})_2$ .

Zur Darstellung ihres Natriumsalzes,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_5\text{OS}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ , wird die gut gekühlte, wäßrige Lösung des Natriumsalzes des Diphenylthiopyrondi-

thiols mit der berechneten Menge 3-prozentigem Hydroperoxyd versetzt. Die anfangs sich dunkelrotbraun färbende Flüssigkeit wird im Verlauf der Oxydation heller, schließlich völlig entfärbt. Eine schwache Trübung wird abfiltriert und die Flüssigkeit auf dem Wasserbad sehr stark eingeeengt. Beim Erkalten erstarrt sie zu einem Krystallbrei, der mit Alkohol aufgenommen und mit Äther wieder zur Krystallisation gebracht wird. Ausbeute von 10 g Natriumsalz betrug 9.5 g Sulfonat.

Das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther gereinigte Salz bildet farblose, derbe Nadeln, die 2 Mol. Krystallalkohol enthalten. In Wasser ist es sehr leicht löslich, auch in Alkohol, besonders in feuchtem Zustand; unlöslich in Äther. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung mit Mineralsäuren entsteht ein schwer lösliches, saures Natriumsalz.

0.2688 g Sbst.: 0.0682 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{S}_3\text{Na}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ . Ber. Na 8.20. Gef. Na 8.23.

0.1630 g Sbst. (im heißen Luftstrom bei  $120^\circ$  getrocknet): 0.0487 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.1346 g Sbst.: 0.2031 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{S}_3\text{Na}_2$ . Ber. Na 9.82, S 20.54.

Gef. » 9.68, » 20.72.

Das Bariumsalz,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_5\text{O}_7(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$ , wurde in derselben Weise dargestellt. Ausbeute aus 10 g Thiophenol 14 g Salz. Farblose Nadeln, die 2 Mol. Alkohol enthalten oder schöne, große, glasglänzende, prismatische Krystalle mit 12 Mol. Krystallwasser, das erst beim Erhitzen auf  $150^\circ$  völlig ausgetrieben wird.

1.0790 g Sbst.: 0.2994 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{S}_3\text{Ba} + 12\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  27.87. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  27.74.

0.2164 g Sbst.: 0.0890 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.3364 g Sbst.: 0.1394 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{S}_3\text{Ba}$ . Ber. Ba 24.56 Gef. Ba 24.36, 24.40.

Die Disulfosäure,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_5\text{OS}(\text{SO}_3\text{H})_2$ , wurde aus dem Bariumsalz durch quantitative Umsetzung mit Schwefelsäure erhalten. Im Vakuum über Schwefelsäure krystallisiert sie aus ihrer konzentrierten, wäßrigen Lösung in farblosen, hygroskopischen Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Benzol, Essigäther, Aceton, Äther, Chloroform unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei  $261^\circ$ .

0.1568 g Sbst.: 0.2752 g  $\text{CO}_2$ , 0.0442 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1575 g Sbst.: 0.2605 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{S}_3$ . Ber. C 48.08, H 2.86, S 22.67.

Gef. » 47.86, » 3.15, » 22.71.

Das Silbersalz,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_5\text{OS}(\text{SO}_3\text{Ag})_2$ , wurde aus der freien Säure und Silbercarbonat oder dem Natriumsalz und Silbernitrat in möglichst konzentrierten Lösungen dargestellt. Es läßt sich aus heißem Wasser oder Wasser, Alkohol und Äther umkrystallisieren und bildet stark lichtbrechende, glasglänzende Stäbchen.

0.4042 g Sbst.: 0.1809 g AgCl.

$C_{17}H_{10}O_7S_2Ag_2$ . Ber. Ag 33.80. Gef. Ag 33.68.

Durch Kochen des Silbersalzes mit Jodmethyl entsteht der Dimethylester,  $(C_6H_5)_2C_5OS(SO_3CH_3)_2$ , feine, farblose Nadelchen, die bei  $150^\circ$  dunkel werden und bei  $190-191^\circ$  schmelzen. Sie sind in Wasser, Äther, Ligroin und Petroläther unlöslich, in Chloroform, Alkohol, Eisessig sehr schwer, in Aceton, Essigäther, Benzol leicht löslich. Aus wäßrigem Aceton krystallisiert der Ester in glänzenden, farblosen Blättchen.

0.1026 g Sbst.: 0.1894 g  $CO_2$ , 0.0346 g  $H_2O$ . — 0.1174 g Sbst.: 0.1798 g  $BaSO_4$ .

$C_{19}H_{16}O_7S_3$ . Ber. C 50.40, H 3.57, S 21.26.  
Gef. » 50.35, » 3.77, » 21.03.

Der Äthylester,  $(C_6H_5)_2C_5OS(SO_3C_2H_5)_2$ , färbt sich bei  $140^\circ$  dunkler und schmilzt bei  $173-174^\circ$ . Er ist in Wasser, Petroläther, Ligroin unlöslich, in Äther, Benzol, Alkohol schwer, in Chloroform, Eisessig, Essigäther und Aceton leicht löslich. Farblose Kryställchen, die ebenso wie der Methyl ester in größeren Mengen schwach grünlich-weiß erscheinen.

0.1322 g Sbst.: 0.2540 g  $CO_2$ , 0.0528 g  $H_2O$ . — 0.1262 g Sbst.: 0.1867 g  $BaSO_4$ .

$C_{21}H_{20}O_7S_2$ . Ber. C 52.46, H 4.22, S 20.03.  
Gef. » 52.40, » 4.46, » 20.31.

Die Kalischmelze der Disulfosäure und des Thiols führte nicht zu der gewünschten Hydroxylverbindung. Aus einer Schmelze von 5 g disulfosaurem Natrium in 30 g Kaliumhydroxyd und 5 g Wasser bei ca.  $250^\circ$  wurden vielmehr 2 g Phenyl-essigsäure vom Schmp.  $76.5^\circ$  isoliert.

0.2386 g Sbst.: 0.6169 g  $CO_2$ , 0.1300 g  $H_2O$ . — 0.2828 g Sbst.: 0.7330 g  $CO_2$ , 0.1471 g  $H_2O$ .

$C_8H_8O_2$ . Ber. C 70.60, H 5.88.  
Gef. » 70.50, 70.69, » 6.09, 5.81.

Sie wurde als ihr Anilid vom Schmp.  $117^\circ$  identifiziert.

0.2100 g Sbst.: 12.9 ccm N ( $21.5^\circ$ , 738 mm).

$C_{14}H_{13}ON$ . Ber. N 6.63. Gef. N 6.76.

Das Natriumsalz der  $\beta$ -Methylthio- $\gamma$ -pyron- $\alpha, \alpha_1$ -disulfosäure,  $CH_3.C_5HOS(SO_3H)_2$ , wurde aus dem aus Methyläthylketon<sup>1)</sup> gewonnenen Dithiol in der oben beschriebenen Weise mit 10-prozentigem Hydroperoxyd dargestellt. Farblose, derbe, säulenförmige Krystalle mit 1 Mol. Krystallalkohol.

0.1710 g Sbst.: 0.0644 g  $Na_2SO_4$ .

$C_6H_4O_7S_3Na_2 + C_2H_5.OH$ . Ber. Na 12.12. Gef. Na 12.10.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 2895 [1905].

0.2354 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.4934 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1358 g Sbst.: 0.0581 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>S<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>. Ber. S 29.13, Na 13.79.

Gef. » 28.78, » 13.88.

Analog entsteht das Natriumsalz der  $\beta, \beta_1$ -Dimethyl-thio- $\gamma$ -pyron- $\alpha, \alpha_1$ -disulfosäure, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>OS(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>, aus dem aus Diäthylketon<sup>1)</sup> erhaltenen Dithiol. Farblose, derbe, prismatische Kryställchen, die aus Wasser-, Alkohol- und Äthergemisch mit 3 Mol. Wasser krystallisieren.

0.1908 g Sbst.: 0.0644 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>S<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Ber. Na 11.57. Gef. Na 11.29.

0.3810 g Sbst.: (bei 120° getrocknet): 0.1553 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>S<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>. Ber. Na 13.36. Gef. Na 13.22.

$\beta, \beta_1$ -Dicarboxäthyl-thio- $\gamma$ -pyron- $\alpha, \alpha_1$ -disulfosäure,  
C<sub>5</sub>OS(COO C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>.

Die zu dieser Säure führende Oxydation verlief weniger glatt, denn ein geringer Überschuß von Hydroperoxyd zersetzte die Reaktionsflüssigkeit beim Einengen auf dem Wasserbad, wobei als Spaltungsprodukt Acetondicarbonsäureester resp. Acetessigester nachgewiesen wurde. Als in der Kälte die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht wurde, konnte das Natriumsalz isoliert werden, wenn auch in geringerer Ausbeute, da außer beträchtlichen Mengen Natriumsulfat gelbliche Nebenprodukte gebildet worden waren.

Bei der Oxydation von 3.2 g des Dicarboxäthylthiopyrondithiols<sup>2)</sup>, die mit 1.06 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 10 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm Hydroperoxyd (12-proz.) versetzt worden waren, blieben nach dem Einengen im Vakuum 0.37 g Natriumsulfat beim Behandeln des Rückstandes mit wenig Wasser und dem vielfachen Volumen Alkohol ungelöst. Die alkoholische Flüssigkeit verwandelte sich auf Zusatz von Äther in eine Gallerte, die über Nacht in kugelige, aus feinen farblosen Nadelchen bestehende Krystallaggregate überging. Nach dreimaliger Reinigung gab die Substanz keine Schwefelsäure-Reaktion mehr. Es resultierten 2 g reines Natriumsalz mit 1 Mol. Krystallwasser.

0.4754 g Sbst.: verloren bei 100° 0.0176 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>11</sub>S<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 3.76. Gef. H<sub>2</sub>O 3.72.

0.1984 g Sbst.: 0.3038 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1608 g Sbst.: 0.0495 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>11</sub>S<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>. Ber. S 20.89, Na 9.99.

Gef. » 20.95, » 9.98.

Die Erscheinungen beim Bariumsalz sind auffallender.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 2892 [1905].

<sup>2)</sup> Vergl. vorige Abhandlung.

6.4 g des Thiophenols wurden mit 4.5 g fein gepulvertem Bariumcarbonat und 30 ccm Wasser gelöst, das überschüssige Carbonat abfiltriert und zweimal mit 5 ccm Wasser gewaschen. Dann wurde die eiskalte Salzlösung mit 35 ccm Hydroperoxyd (12-proz.) versetzt, wobei sie sich gegen Ende der Oxydation trübte. Aus der hellgelben, filtrierten und mit Alkohol versetzten Flüssigkeit wurde mit Äther ein weißes Krystallpulver abgeschieden, das in Wasser und Alkohol, besonders verdünntem, sehr leicht löslich war. Die Ausbeute betrug 6.44 g, bei einem zweiten Versuch 6.52 g.

Die wäßrige Lösung dieses Oxydationsproduktes zersetzt sich in der Kälte langsam, in der Hitze rasch, unter Abscheidung von Bariumsulfid und Schwefligsäure-Entwicklung, bei Gegenwart von überschüssigem Hydroperoxyd unter Abscheidung von Bariumsulfat. Zur Reinigung wurde es mehrmals möglichst schnell und ohne zu erwärmen aus Wasser, Alkohol und Äther umkrystallisiert. Sein Verhalten wies darauf hin, daß hier ein sulfinsaures Salz,  $C_5OS(COOC_2H_5)_2(SO_2)_2Ba$  vorlag, was die Barium-Bestimmung bestätigte.

0.1989 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0888 g  $BaSO_4$ . — 0.4917 g Sbst.: 0.2200 g  $BaSO_4$ .

$C_{11}H_{10}O_9S_3Ba$ . Ber. Ba 26.44. Gef. Ba 26.26, 26.33.

Es wurde versucht, mit Hilfe dieses sulfinsauren Salzes durch Abspaltung des Bariumsulfids zu dem zugrunde liegenden Thiopyron, bzw. dessen Dicarbonsäureester zu gelangen. Die Bariumsalz-Lösung des Dithiols wurde wie angegeben oxydiert, filtriert und ca. 30 Minuten gekocht. Die von dem hauptsächlich aus Bariumsulfat bestehenden Niederschläge abfiltrierte Lösung gab an Äther minimale Mengen eines farblosen Sirups ab, während beim Einengen auf dem Wasserbad eine geringe Kohlensäureentwicklung (wohl von dem bei der Zersetzung gebildeten Acetondicarbonsäureester herrührend) stattfand. Das honigartige, hellgelbe Konzentrat zeigte saure Reaktion, war frei von Barium und gab mit Eisenchlorid eine Violettfärbung. Ein analysierbares Produkt konnte bis jetzt nicht erhalten werden, die Versuche sollen aber fortgesetzt werden.

In der Kälte und in Gegenwart überschüssigen Bariumcarbonats und Hydroperoxyds gelang die Darstellung des sulfosauren Bariums,  $C_5OS(COOC_2H_5)_2(SO_3)_2Ba$ . Das fünfmal aus Wasser, Alkohol und Äther umkrystallisierte Salz (kleine seidenglänzende Nadeln) gab mit Wasser eine klare Lösung, die sich weder beim Erwärmen trübte noch schweflige Säure entwickelte. Eine Krystallwasser-Bestimmung weist auf 2 Mol. Krystallwasser.

0.4248 g Sbst. verloren bei 100° 0.0226 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{10}O_{11}S_3Ba + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  6.13. Gef.  $H_2O$  5.32.

0.2320 g Sbst.: 0.0974 g  $BaSO_4$ .

$C_{11}H_{10}O_{11}S_3Ba$ . Ber. Ba 24.91. Gef. Ba 24.71.

Spaltung des  $\beta, \beta_1$ -Dicarboxäthyl-thio- $\gamma$ -pyron- $\alpha, \alpha_1$ -disulfhydryls mit Anilin.

Ein Ersatz der Sulfhydryle durch Aminogruppen gelang nicht. Beim Kochen mit Anilin wurde das Molekül aufgespalten.

Zweimal 5 g des Dithiols wurden mit je 25 g frisch destilliertem Anilin 8 Stunden in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen gekocht, wobei viel übelriechende Gase entwichen. Beim Erkalten krystallisierten zusammen 7.27 g des schwach gelblich gefärbten Reaktionsprodukts aus; eine dritte Portion gab nach 9 Stunden 4.27 g, 10 g Dithiol mit 40 g Anilin 8.1 g Rohprodukt. Durch fraktionierte Krystallisation mittels Essigäther oder Methylalkohol konnte es in Diphenylharnstoff (Schmp. 237.5°) und Malonanilid (Schmp. 227.5°) zerlegt werden. Beide Körper wurden durch Vergleich mit synthetischen Produkten, ersterer noch durch Spaltung mit alkoholischem Ammoniak in Anilin und Harnstoff, letzterer mit alkoholischem Kalium in Malonsäure und Anilin festgestellt. Die so erhaltene Malonsäure gab mit Eisessig die charakteristische, grüngelbe Fluorescenz nach Kleemann<sup>1)</sup>.

0.2348 g Sbst.: 0.6339 g CO<sub>2</sub>, 0.1228 g H<sub>2</sub>O. — 0.1474 g Sbst.: 17.3 ccm N (12°, 733 mm). — 0.1998 g Sbst.: 23.3 ccm N (15°, 745 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 73.52, H 5.71, N 13.23.

Gef. » 73.63, » 5.85, » 13.60, 13.55.

0.2199 g Sbst.: 0.5714 g CO<sub>2</sub>, 0.1118 g H<sub>2</sub>O. — 0.1868 g Sbst.: 0.4868 g CO<sub>2</sub>, 0.0953 g H<sub>2</sub>O. — 0.2452 g Sbst.: 24.2 ccm N (16°, 734 mm). — 0.2378 g Sbst.: 23.6 ccm N (16°, 734 mm). — 0.1829 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 738 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.86, H 5.56, N 11.02.

Gef. » 70.87, 71.07, » 5.68, 5.70, » 11.26, 11.32, 11.06.

$\beta, \beta_1$ -Diphenyl-thio- $\gamma$ -pyron- $\alpha, \alpha_1$ -dithiophenylurethan,  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>OS(S.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Zu einer Lösung von 1.15 g Diphenylthiopyrondithiol in 25 ccm Benzol wurden 0.8 g Phenylisocyanat gegeben. Die nach 12 Stunden abgeschiedenen, schwach rosa gefärbten Krystalle wurden mit Benzol und Äther gewaschen. Ausbeute 1.1 g. Die Substanz wurde vorsichtig aus Essigäther und Äther umkrystallisiert.

Sie ist in Aceton, Essigäther, Methylalkohol, Chloroform, Äthylalkohol leicht, in Benzol schwer, in Äther sehr schwer, in Ligroin und Petroläther nicht löslich. Bei 100° färbt sie sich rot und schmilzt bei 135° unter Aufschäumen. Beim Erwärmen mit Alkali wird sie leicht gespalten, weniger schnell durch Wasser oder verdünnte Mineralsäuren.

0.0540 g Sbst.: 0.0654 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. S 16.98. Gef. S 16.63.

$\beta, \beta_1$ -Dicarboxäthyl-thio- $\gamma$ -pyron- $\alpha, \alpha_1$ -dithiophenylurethan, C<sub>5</sub>OS(COO C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(S.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, wurde in einer Ausbeute von 1.69 g

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2030 [1886].

aus 1 g Thiophenol und 0.74 g Phenylisocyanat in 3 ccm Benzol erhalten. Aus gleichen Teilen Aceton und Essigäther unter Zusatz von Petroläther vorsichtig umkrystallisiert, färbt es sich bei 120° rot und schmilzt bei 140°.

Es bildet kleine, gelbliche, wetzsteinförmige Kryställchen, die in Alkohol, Aceton, Essigäther leicht, in Benzol schwer und in Petroläther nicht löslich sind. Die Substanz wird schon durch Einwirkung feuchter Luft gespalten.

0.2228 g Sbst.: 0.4392 g CO<sub>2</sub>, 0.0847 g H<sub>2</sub>O. — 0.2530 g Sbst.: 0.3188 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2445 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 721 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 53.72, H 3.98, S 17.23, N 5.03.

Gef. » 53.76, » 4.25, » 17.30, » 5.33.

### 629. H. Apitzsch: Über die Kondensation von $\alpha, \alpha_1$ -Disulfhydryl-thio- $\gamma$ -pyron- $\beta, \beta_1$ -dicarbonsäureester mit Chlor-essigestern.

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

Ist die Annahme richtig, daß die aus Acetondicarbonsäureester, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali dargestellte Verbindung (Formel I auf S, 4048) 2 Paare benachbarter Sulfhydryl- und Carboxäthylgruppen enthält, so sollte nach der bekannten Friedländerschen<sup>1)</sup> Reaktion durch Kondensation ihres Natriumsalzes mit 2 Mol. Chloressigestern ein *o*-Dicarboxäthyl-thio- $\gamma$ -pyronylen-*bis*-(thioglykolsäureester) (II), aus diesen durch Abspaltung zweier Moleküle Alkohol und Ringschluß ein  $\beta, \beta_1$ -Dioxy-thio- $\gamma$ -pyron-dithiophen- $\alpha, \alpha_1$ -dicarbonsäureester (III) entstehen. Nach Abspaltung der beiden Carboxäthylgruppen und geeigneter Oxydation war ein dem Thioindigo analoger Körper zu erwarten, über dessen Molekulargröße zunächst nichts bestimmtes vorausgesagt werden konnte.

Die Reaktion läßt sich in der Tat leicht durchführen.

Versucht man dagegen, das Natriumsalz des  $\alpha, \alpha_1$ -Disulfhydryl-thio- $\gamma$ -pyron- $\beta, \beta_1$ -dicarbonsäureesters mit chloressigsäurem Natrium zu kondensieren, so finden unter Umständen kompliziertere Reaktionen statt, die noch nicht untersucht wurden.

Die Verwendung von Chloressigestern bietet aber, abgesehen davon, daß man die Reaktion in ihren einzelnen Phasen verfolgen kann, den Vorteil, daß man je nach dem Alkoholrest des angewandten Esters verschiedene  $\beta, \beta_1$ -Dioxythio- $\gamma$ -pyrondithiophen- $\alpha, \alpha_1$ -di-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 351, 395 [1907].