

Auch hier konnte ich, ebenso wie im ersten Falle, geringe Spuren von *o*-Oxyazobenzol isolieren.

Azobenzol ist auch dargestellt worden durch Einwirkung von KMnO_4 auf Anilin von Glaser¹⁾, oder durch Oxydation von Anilin mittels Hypochlorit in alkalischer Lösung und Ozon nach Schmitt und Otto²⁾.

Haber und Schmitt³⁾ haben es auch dargestellt durch Destillation von Bleioxyd mit Anilin und durch Oxydation von Hydrazobenzol in alkalischer Lösung mit Nitrobenzol.

Aller Wahrscheinlichkeit nach findet auch in meinem Falle eine Oxydation statt, bei der die atmosphärische Luft das Oxydatiousagens abgibt und das Ätzkali nur die Reaktion begünstigt.

Was aber die Bildung der Phenolfunktion in dem Derivate *o*-Oxyazobenzol anbelangt, so glaube ich, daß diese ebenso wie bei der Bildung des *o*-Nitrophenols aus Nitrobenzol, durch direkte Einwirkung von Ätzkali auf Azobenzol ohne Mitwirkung der atmosphärischen Luft erfolgt.

435. H. Apitzsch und C. Kelber: Über Sulfide aus α, α_1 -Disulphydryl-thio- γ -pyron- β, β_1 -dicarbonsäureester.

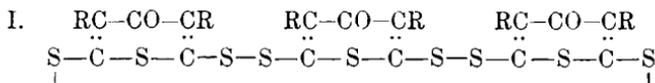
(VI. Mitteilung über Thio- γ -pyronderivate.)

[Aus dem Pharm.-chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 31. Juli 1909.)

I. Trimolekulares Sulfid, $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_{15}\text{S}_9$.

Bei der Oxydation des α, α_1 -Dithiol-thio- γ -pyrondicarbonsäureesters¹⁾ entsteht unter geeigneten Bedingungen²⁾ ein trimolekulares Sulfid. Die Frage, ob diesem die Zusammensetzung $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_{15}\text{S}_9$ und die ringförmige Konstitution⁶⁾ (I)



oder die Formel $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_{15}\text{S}_9$ mit zwei Sulphydrylen zukommt, konnte die Analyse allein nicht entscheiden.

¹⁾ Ann. d. Chem. **142**, 364.

²⁾ Ann. chim. phys. [7] **13**, 139.

³⁾ Ztschr. f. Phys. Chem. **32**, 280.

⁴⁾ Diese Berichte **41**, 4031 [1908].

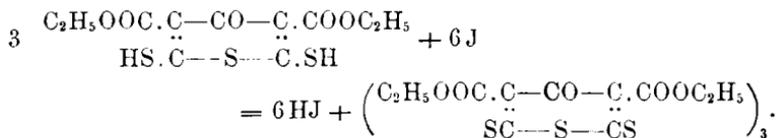
⁵⁾ Diese Berichte **41**, 4028 [1908].

⁶⁾ R = COOC_2H_5 .

Nach dem Vorgang Fromms¹⁾ haben wir durch titrimetrische Oxydation des Ausgangsmaterials mit Jod jetzt die ringförmige Konstitution bewiesen.

Die mit Wasser auf 200 ccm verdünnte Lösung von 0.3203 g (0.001 Mol) Dithiolthio- γ -pyrondicarbonsäureester in 20 ccm Alkohol wurde mit einer Jodlösung, die 12.571 g Jod im Liter enthielt, bei Gegenwart löslicher Stärke titriert. Um den Endpunkt besser erkennen zu können, wurde zum Schluß der Titration etwas Chloroform zugesetzt, in dem das ausgeschiedene Oxydationsprodukt spielend leicht löslich ist. Verbraucht wurden 19.7 ccm Jodlösung, entsprechend 0.247649 g oder 0.00193 Mol Jod.

Da das Molekulargewicht des Oxydationsprodukts aber dreimal so groß als das des Ausgangsmaterials gefunden wurde²⁾, verläuft die Oxydation mittels Jod nach folgender Gleichung:



Bei einem zweiten Versuch wurden auf 0.3203 g (0.001 Mol) Ester 0.25266 g oder 0.00199 Mol Jod verbraucht.

Das so erhaltene trimolekulare Sulfid wird von Alkalien äußerst leicht unter Rückbildung des ursprünglichen monomolekularen Mercaptans gespalten, eine Eigenschaft, die es mit den von M. Busch³⁾ beschriebenen Dithiobiazolon-disulfiden und Fromms Sulfiden des Phenyl-dithiotriazols (l. c.) teilt. Nach Schiller und Otto⁴⁾ wird Phenyldisulfid durch Alkali in Phenylmercaptan und Benzolsulfinsäure gespalten. Die Richtigkeit unserer bereits früher mitgeteilten Annahme (l. c.), daß auch im vorliegenden Fall bei der reduktiven Spaltung des Sulfids eine Sulfinsäure entsteht, wird, trotz der vergeblichen Versuche, eine solche zu isolieren, dadurch bewiesen, daß, sobald man die alkalische Lösung des Oxydationsprodukts zur Abscheidung des Mercaptans mit verdünnten Mineralsäuren versetzt, deutlich der Geruch nach schwefliger Säure auftritt, die sicherlich nur von einer leicht zersetzlichen Sulfinsäure herrühren kann.

Leider war eine quantitative Bestimmung der schwefligen Säure wegen der geringen, mit Schwefelwasserstoff-Entwicklung verbundenen, bei Gegeuwart von Säuren aber nicht völlig zu vermeidenden Zersetzung des anwesenden Mercaptans unmöglich.

¹⁾ Ann. d. Chem. **361**, 340 [1908].

²⁾ Diese Berichte **41**, 4039 [1908].

³⁾ Diese Berichte **29**, 2150 [1896].

⁴⁾ Diese Berichte **9**, 1637 [1876].

II. Dimolekulares Sulfid, $C_{22}H_{20}O_{10}S_4(SH)_2$.

Salpetersäure ruft in der anfangs orangeroten Eisessiglösung des Dithiolthio- γ -pyrondicarbonsäureesters zunächst eine dunkelrote Färbung hervor, die mit der Bildung des trimolekularen Sulfids plötzlich verschwindet. Veranlaßt wird diese Rotfärbung durch ein Zwischenprodukt, ein Disulfid, das wir bei gemäßigter Oxydation mit Amylnitrit isolieren konnten.

Eine Lösung von 1.6 g des Dithiols $C_5OS(COOC_2H_5)_2(SH)_2$ in 25 ccm Benzol wurde in der Kälte allmählich mit einem kleinen Überschuß von Amylnitrit versetzt, worauf bald Abscheidung von dunkelorange-roten Kristallnadelchen (1.16 g) erfolgte, die schnell abgenutscht, mit kaltem Benzol gewaschen und aus Chloroform-Äther umkristallisiert wurden (1 g).

Die Substanz bildet prächtig orangerote, oft zu radial angeordneten Büscheln oder Doppelbüscheln vereinigte, dünne Nadeln vom Schmp. 158—159°, die sich leicht in Chloroform, Bromoform, warmem Äthylenbromid, schwer in Alkohol, Eisessig, Aceton, Essigäther, Benzol und nicht in Wasser, Äther und Petroläther lösen.

0.1074 g Sbst.: 0.1620 g CO_2 , 0.0350 g H_2O . — 0.1155 g Sbst.: 0.2520 g $BaSO_4$.

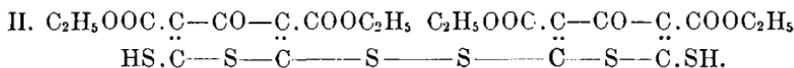
$C_{22}H_{22}O_{10}S_4$. Ber. C 41.34, H 3.47, S 30.13.
Gef. » 41.14, » 3.64, » 29.96.

Mol.-Gew., bestimmt in Bromoform:

0.1518 g Sbst., 38.12 g Bromoform: 0.09° Depression. — 0.3643 g Sbst., 38.12 g Bromoform: 0.209° Depression.

$C_{22}H_{22}O_{10}S_6$. Ber. 638.6. Gef. 637, 658.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung stimmen also mit der Formel II überein:



Sie wurde bestätigt durch die titrimetrische Bestimmung der Menge Jod, die zur Oxydation der Substanz zum trimolekularen Sulfid $C_{33}H_{30}O_{15}S_9$ verbraucht wird, und zweitens dadurch, daß bei Oxydation des Dithiols $C_5OS(COOC_2H_5)_2(SH)_2$ mit der für die Bildung des dimolekularen Sulfids $C_{22}H_{20}O_{10}S_4(SH)_2$ berechneten Menge Jod neben Spuren unveränderten Ausgangsmaterials und trimolekularen Sulfids hauptsächlich das dimolekulare entsteht.

0.0818 g dimolekulares Sulfid verbrauchten 0.032 g Jod zur Bildung des trimolekularen, berechnet sind 0.0325 g Jod.

Durch Alkalihydroxyd wird das dimolekulare Sulfid schon in der Kälte, durch Alkalicarbonat in der Wärme unter Rückbildung des Disulfhydril-thio- γ -pyron-dicarbonsäureesters aufgespalten. Beim Auf-

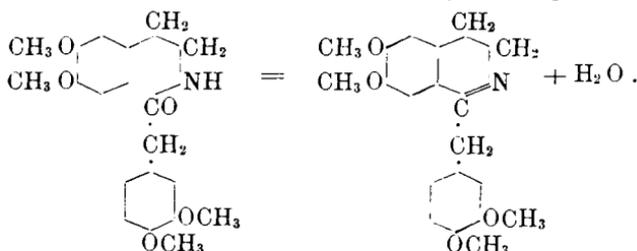
arbeiten¹⁾ der bei der Darstellung dieses Esters verbleibenden Mutterlaugen konnte das dimolekulare Sulfid nachgewiesen werden, das an seinen in charakteristischer Weise an einander gelagerten Krystallnadeln, seiner geringen Löslichkeit und seinem Schmelzpunkt leicht erkannt werden kann. Es entsteht aus dem ursprünglichen Dithiol durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs, langsam schon im Dunkeln, schneller im direkten Sonnenlicht. Das trimolekulare Sulfid wurde hierbei nicht angetroffen, während unter denselben Bedingungen aus α, α_1 -Disulfhydryl- β, β_1 -diphenyl-thio- γ -pyron²⁾ nur das entsprechende trimolekulare Sulfid gebildet zu werden scheint.

Es sei erwähnt, daß der Disulfhydrylthiopyrondicarbonsäureester in Benzollösung durch Phosphorpentachlorid schon in der Kälte, je nach der Menge des Chlorids und der Dauer der Einwirkung, zu di- bzw. trimolekularem Sulfid oxydiert wird.

436. Amé Pictet und Alfons Gams: Synthese des Papaverins.

(Eingegangen am 22. Juli 1909; mitgeteilt i. d. Sitzung v. Hrn. R. Pschorr.)

Wie der eine von uns in Gemeinschaft mit Fräulein M. Finkelstein kürzlich gezeigt hat³⁾, geht das Homoveratroyl-homoveratrylamin, wenn man es in kochender Xylollösung mit Phosphorpentoxyd behandelt, nach folgender Gleichung in Dihydro-papaverin über:



Diese Reaktion wurde ursprünglich in der Absicht ausgeführt, durch gemäßigte Oxydation des entstandenen Produkts zum Papaverin zu gelangen. Es stellte sich aber heraus, daß diese Oxydation schwer zu bewerkstelligen ist, und zwar konnte bis jetzt auf diesem Wege das Papaverin nicht erhalten werden. Obgleich weitere Versuche in dieser Richtung noch im Gange sind, suchten wir unter-

¹⁾ Diese Berichte **41**, 4032 [1908]. ²⁾ Diese Berichte **38**, 2890 [1905].

³⁾ Diese Berichte **42**, 1979 [1909].