

scheinlichste angegeben habe, bevor die Sache eingehender untersucht war.

Man erhält aus den Mutterlaugen der schwefelsauren Verseifung durch Konzentration *m*-Nitro-benzoesäure, was die am Anfang angegebene Formel für das Trinitro-nitrobenzoyl-*p*-anisidin rechtfertigt.

Was den Körper anbetrifft, der durch eine Nebenreaktion bei der Nitrierung des Benzoyl-*p*-anisidins sich bildet und bei 259° schmilzt, so krystallisiert er gut in blaßgelben seidigen Nadeln aus Nitrobenzol, in welchem er, wie auch in Essigsäureanhydrid, löslicher ist als das Derivat vom Schmp. 247°. Ich erhielt ihn auch in schönen prismatischen, schwefelgelben Nadeln, wenn ich ihn aus Aceton krystallisieren ließ, in welchem er übrigens wenig löslich ist. Er ist unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Er unterscheidet sich von der bei 247° schmelzenden Substanz durch seine Färbung, seinen geringeren Stickstoffgehalt und auch dadurch, daß er in keiner Weise von Schwefelsäure im Wasserbad angegriffen wird. Seine Analyse ergab folgende Resultate:

0.1180 g Sbst.: 0.1937 g CO<sub>2</sub>, 0.0254 g H<sub>2</sub>O. — 0.1246 g Sbst.: 18.1 ccm N (14°, 705 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 46.61, H 2.49, N 15.51.

Gef. » 46.75, » 2.76, » 15.47.

Diese Zahlen nähern sich ziemlich denjenigen, welche von der Formel für ein Trinitro-benzoyl-anisidin oder ein Dinitro-nitrobenzoyl-anisidin verlangt würden.

Wir behalten uns die nähere Untersuchung dieser neuen Verbindung vor, sowie auch die Darstellung anderer Derivate des neuen Trinitro-*p*-anisidins.

Genf. Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

### 289. O. Billeter: Über die Autoxydation der Dialkylthiocarbaminsäure-ester.

(Eingeg. am 6. Juni 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Eine kürzlich erschienene Mitteilung von Marcel Delépine an die Académie des sciences, die den in der Überschrift genannten Gegenstand behandelt<sup>1)</sup>, veranlaßt mich, über eine schon vor Jahren unternommene Untersuchung zu berichten, auf die ich früher hingewiesen hatte<sup>2)</sup>, deren Veröffentlichung an leicht zugänglicher Stelle

<sup>1)</sup> Compt. rend. 150, 876.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 4325 [1904].

aber bisher unterblieben war wegen wiederholter Unterbrechung der Arbeit.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über persubstituierte Dithio-biurete war eine Substanz isoliert worden, die meine Aufmerksamkeit erregt hatte durch die Eigenschaft, in den kleinsten Mengen an der Luft zu rauchen unter Verbreitung eines eigentümlichen Geruchs; sie entpuppte sich als Dimethyl-xanthogenamid,  $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , entstanden durch Einwirkung von Dimethylthiocarbaminchlorid auf im Chloroform des Handels enthaltenen Alkohol. Die Erscheinung wurde, experimentell im wesentlichen durch Hrn. H. Berthoud<sup>1)</sup>, weiter verfolgt und hat seither zu den im Folgenden resumierten Ergebnissen geführt.

Dimethylxanthogenamid,  $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , und auch seine nächsten Homologen, rauchen in Berührung mit Luftsauerstoff mehr oder weniger stark unter Verbreitung eines eigentümlichen Geruchs, der an den bei der Autoxydation des Phosphors auftretenden erinnert. In geschlossenen Gefäßen und bei Ausschluß alkalisch reagierender Stoffe hört die Erscheinung sehr bald auf; umgekehrt erreicht ihre Intensität den höchsten Grad, wenn mit reinem Sauerstoff von Atmosphärendruck in Gegenwart von Hydroxylionen (Magnesia, Kalk, Natron, Soda) operiert wird. Mit Ammoniak tritt sie nur vorübergehend auf. Bei höherem Druck — es wurde bei 5–10 Atmosphären operiert — ist die Einwirkung fast gleich Null.

Phosphoreszenz konnte ich früher, trotz wiederholter Bemühungen, nicht beobachten, offenbar aus mangelhafter Empfindlichkeit. Ich habe sie nachträglich ebenfalls konstatiert. Es ließen sich weder Wasserstoffsuperoxyd noch Ozon nachweisen.

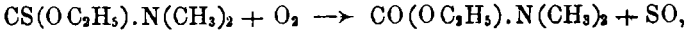
Unter günstigen Bedingungen schreitet der Prozeß bis zum vollständigen Verbrauch der angewandten Substanz fort. Wenn in geschlossenen Behältern operiert wird, hört jedoch die Erscheinung aus noch unbekanntem Ursachen stets auf vor dem völligen Verschwinden des autoxydablen Stoffes, um wieder zu beginnen, wenn geöffnet und mit der freien Luft oder frischem Sauerstoff in Berührung gebracht wird. Dimethylxanthogenamid konnte, in abgeschlossenem Raume, höchstens zu ca. 95 %, Dimethylthiocarbaminsäurepropylester nur zu 31.7 (kalt) bis 49 % (warm) verbraucht werden.

Die in einigen Versuchen gemessene Geschwindigkeit der Sauerstoff-Absorption bleibt, bei konstantem Sauerstoff-Druck und gleichmäßigem Schütteln, ebenfalls konstant bis gegen das Ende der Operation, wo sie plötzlich abnimmt, um bald einem neuen, anscheinend

<sup>1)</sup> H. Berthoud, Thèse 1905, Neuchâtel.

ebenfalls konstanten, etwa 100-mal schwächeren Tempo Platz zu machen.

Die Autoxydation von Dimethylxanthogenamid spielt sich in der Hauptsache nach dem durch folgende Gleichung wiedergegebenen Schema ab:

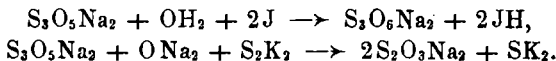


d. h. unter Einwirkung von 1 Mol. Sauerstoff wird der Schwefel von 1 Mol. Dimethylxanthogenamid glatt durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt; daneben entsteht wesentlich Thiosulfat, das sich hiernach als Salz des dem hypothetischen Schwefelmonoxyd entsprechenden Hydrats darstellt.

Urethan und Schwefelmonoxyd sind zweifellos als Zerfallsprodukte eines labilen Superoxyds aufzufassen, das, der Regel gemäß, durch Anlagerung von 1 Mol. Sauerstoff an das Thiourethan zunächst gebildet wird, Das Superoxyd zu fassen, gelang nicht.

Es wird indes stets mehr als 1 Mol. Sauerstoff aufgenommen; im günstigsten Fall, d. h. bei sehr energischem Schütteln, konnte der Mehrverbrauch auf etwas mehr als  $\frac{1}{2}$  Atom Sauerstoff pro 1 Mol. autoxydierten Thiourethans herabgedrückt werden. Der Überschuß dient ausschließlich der Bildung höherer Oxydationsstufen des Schwefels; qualitativ fanden sich als solche nur Sulfat und Sulfit vor. Dieser Teil des Gesamtvorganges beansprucht ebenfalls theoretisches Interesse. Das Studium desselben bedarf indessen der Ergänzung, es ist eben erst wieder aufgenommen worden. Ich beschränke mich deshalb hier auf eine unter allem Vorbehalt gemachte Wiedergabe der früher gewonnenen Ergebnisse.

Die zweifellos durch Oxydation von nascierendem Monoxyd entstandene Schwefeldioxyd-Stufe findet sich zum größten Teil nicht als Sulfit vor, sondern in Gestalt einer Säure von der Formel  $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$ , die als ein gemischtes Anhydrid der Thioschwefelsäure und der schwefligen Säure aufgefaßt werden kann, und deren Natriumsalz in Krystallen von der Zusammensetzung  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  isoliert wurde. Jodlösung oxydiert das Salz zu Trithionat; Kaliumbisulfid führt es in Thiosulfat über, gemäß den Gleichungen:



Die Versuche wurden gewöhnlich wie folgt angestellt:

Die in einem dünnwandigen, zugeschmolzenen Gläschen abgewogene Substanz wurde mit 2 Mol. Soda in 20-prozentiger Lösung (auf krystallisiertes Salz berechnet) in eine an den Schüttelapparat befestigte Flasche gebracht; die Flasche kommunizierte mit einem

Meßzylinder, den andererseits ein Heber mit einem großen Wasserreservoir verband. Nachdem Flasche und Zylinder mit Sauerstoff gefüllt waren, wurde der Schüttelapparat in Bewegung gesetzt; das Gläschen zerbrach und dichter Rauch kündete den Beginn der Autoxydation an. Nach Beendigung des Versuches, der im Mittel, unter gewöhnlichen Bedingungen, 50 Minuten pro 1 g Substanz beanspruchte, wurde mit Chloroform ausgeschüttelt; aus der getrockneten Lösung konnte das gebildete Urethan leicht durch fraktionierte Destillation isoliert werden.

Die Verarbeitung der wäßrigen Lösung wird später besprochen werden.

Die nachstehend beschriebenen Thiurethane wurden dargestellt sowohl nach der von Billeter und Strohl<sup>1)</sup> auf aromatische Repräsentanten angewandten Methode, aus Dialkylthiocarbaminchlorid und Natriumalkoholat, als auch durch Umsetzung von Xanthogensäureester mit Dialkylamin. Letztere Methode ist die vorteilhaftere.

Methyl-*N*-dimethyl-thiocarbamat,  $\text{CS}(\text{OCH}_3).\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Farblose Flüssigkeit;  $D_4^{15}$ . 1.0773. Siedepunkt bei 10 mm 68.2°. Schmp. 3.2°. Ber. S 26.85. Gef. S 26.79, 26.82.

Äthylester (Dimethyl-xanthogenamid),  $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Farblose Flüssigkeit;  $D_4^{15}$ . 1.0343. Siedepunkt bei 10 mm 82.6°. Schmp. 14.3°. Ber. S 24.07. Gef. S 23.95, 24.05.

Die vollständige Analyse des in der oben zitierten Abhandlung als Nebenprodukt erwähnten Körpers hatte ergeben:

Ber. C 45.06, II 8.32, S 24.07, N 10.54.  
Gef. » 44.50, 44.70, » 8.40, 8.56, » 23.64, 23.60, » 10.39, 10.37.

Propylester,  $\text{CS}(\text{OC}_3\text{H}_7).\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Farblose Flüssigkeit;  $D_4^{15}$ . 1.0160. Siedepunkt bei 12 mm 96.5—97.5°. Erstarrte nicht bei  $-20^\circ$ . Ber. S 21.78. Gef. S 21.95, 21.98.

Isobutylester,  $\text{CS}(\text{OC}_4\text{H}_9).\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Weiße, undurchsichtige Krystalle. Schmp. 28.8°.

Ber. S 19.85. Gef. S 19.64, 19.69.

Isoamylester,  $\text{CS}(\text{OC}_5\text{H}_{11}).\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Farblose Flüssigkeit;  $D_4^{15}$ . 0.9688. Siedepunkt bei 10 mm 119—119.5°.

Ber. S 18.23. Gef. S 18.18, 18.35.

Methyl-*N*-diäthyl-thiocarbamat,  $\text{CS}(\text{OCH}_3).\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Farblose Flüssigkeit.  $D_4^{15}$ . 1.0078. Siedepunkt bei 10 mm 105.2—105.6°.

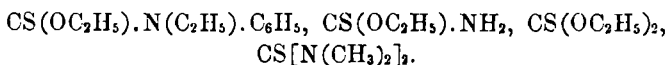
Ber. S 21.78. Gef. S 21.68, 21.60.

Bei den ersten, sehr stark rauchenden Verbindungen dieser Art überwiegt der durch die Autoxydationserscheinung bedingte eigentümliche

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1011 [1888].

Geruch. Die übrigen, die um so schwächer reagieren, je größer das Molekulargewicht ist, riechen angenehm ätherisch.

Unter den oben beschriebenen Bedingungen, die sich für die Autoxydation der Dialkylxanthogenamide als die vorteilhaftesten erwiesen hatten, wurden noch eine Anzahl anderer Thiocarbonylverbindungen auf ihre Fähigkeit, Sauerstoff zu absorbieren, geprüft. Es konnte jedoch in keinem Fall eine nachweisbare Absorption beobachtet werden. Untersucht wurden:



Tetramethyl-thioharnstoff, dargestellt aus Thiophosgen und Dimethylamin, bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in Äther wenig lösliche Krystalle vom Schmp. 73.8°.

Unter den genannten Substanzen wird von Hrn. Delépine nur Diäthylthiocarbonat als sehr schwach rauchend und phosphoreszierend beschrieben.

Neuchâtel, Chem. Laboratorium der Universität.

## 290. K. Langheld: Über Metaphosphorsäure-äthylester und dessen Anwendung in der organischen Chemie.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. Juni 1910.)

Die Auffindung eines Phosphorsäureesters der Cholsäure in der Rindergalle<sup>1)</sup> veranlaßte mich, Versuche zu seiner synthetischen Darstellung anzustellen. Da sich die bekannten Methoden<sup>2)</sup> als für meine Zwecke nicht brauchbar erwiesen, habe ich nach einem neuen Hilfsmittel zur Darstellung von organischen Orthophosphorsäureestern Umschau gehalten und glaube, in dem Äthylester der Metaphosphorsäure ein solches gefunden zu haben. Wenn sich die Versuche zurzeit auch noch in den Anfängen befinden, so möchte ich doch schon jetzt besonders mit Rücksicht auf Wahrung der Priorität darüber Mitteilung machen.

<sup>1)</sup> Über die neueren Resultate meiner Gallen-Forschung werde ich demnächst berichten. S. auch diese Berichte 41, 378 [1908].

<sup>2)</sup> Literatur s. Victor Meyer und Paul Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, II. Aufl., Alkylester B. I. I. 312; Glycerinphosphorsäuren B. I. II. 131 und 154. S. auch über Rohrucker-phosphorsäure, C. Neuberg, Biochem. Ztschr. 23, 515 [1910].