

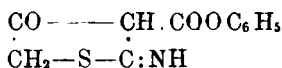
306. Erich Benary: Über schwefelhaltige Derivate des Chloracetyl-cyanessigesters.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Betlin.]

(Eingegangen am 13. Juni 1910.)

Der Chloracetyl-cyanessigester, $\text{ClCH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, hat sich bereits früher vermöge der leichten Austauschbarkeit des Chloratoms als ein geeignetes Material zur Darstellung verschiedener, teilweise cyclischer Verbindungen erwiesen¹⁾. Bei der Untersuchung schwefelhaltiger Abkömmlinge des Esters waren ähnliche, einfach konstituierte, z. T. ringförmige Substanzen zu erwarten, wie sie früher beschrieben worden sind.

Bei der Umsetzung des Chloracetyl-cyanessigesters mit Kaliumsulfhydrat entstehen in analoger Weise, wie bei der Chloressigsäure, zwei Verbindungen. Die eine hat die Zusammensetzung des Mercaptans, $\text{HS}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, und krystallisiert beim Behandeln der Chlorverbindung mit überschüssiger Kaliumsulfhydratlösung direkt aus, die andere ist durch Vereinigung von einem Mol. Kaliumsulfhydrat mit zwei Mol. des Esters entstanden und hat die Formel: $\text{S}[\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$. Dieser Thio-bis-acetylcyaneessigester bleibt in der alkalischen Flüssigkeit gelöst und fällt erst beim Ansäuern aus; die Säurenatur wird, wie beim Chloracetylcyaneessigester, durch die Anhäufung negativer Radikale an einem Kohlenstoffatom hervorgerufen. Der erstgenannten Verbindung von der Zusammensetzung des Mercaptans kann nicht die Formel eines solchen zugeschrieben werden, denn sie reagiert nicht sauer und löst sich nicht in Soda, wie es dieses Mercaptan tun müßte; außerdem besitzt sie schwach basische Eigenschaften. Um dieses Verhalten zu erklären, muß man annehmen, daß der Mercaptanrest mit der Cyanogruppe unter Ringschluß in Reaktion tritt, wie ja allgemein Nitrile mit Mercaptanen zu Iminothioäthern²⁾ sich vereinigen; die Struktur der Substanz wird demnach durch die Formel repräsentiert:



Der Körper gibt keine Eisenchlorid-Reaktion mehr, liegt demnach in der Ketoform vor. Mit Acetylchlorid liefert die Verbindung ein Diacetylderivat; seine Konstitution bleibt unbestimmt, der eine Acetylrest ersetzt jedenfalls das zur Estergruppe α -ständige Wasserstoffatom

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2399 [1908].

²⁾ Autenrieth, diese Berichte **36**, 3464 [1903].

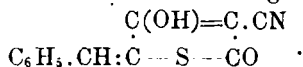
unter Bildung eines *C*- oder *O*-Derivats, der zweite geht an den Stickstoff der Imidogruppe oder aber an den Schwefel unter Aufspaltung des Ringes zum Mercaptan. Daß der Ring des cyclischen Esters nicht fest geschlossen ist, geht aus seinem Verhalten bei der Verseifung hervor. Beim Behandeln mit kalter Natronlauge wird der Thioimidoester verändert und in eine einbasische Säure $C_6H_5O_2SN$ verwandelt, ein Enol, da ihre alkoholische Lösung durch Eisenchlorid rot gefärbt wird. Die Verbindung entsteht aus dem Ester unter Alkohol-Verlust; ihre Bildung erklärt sich so, daß das Alkali zunächst Aufspaltung des Ringes zum Mercaptan bewirkt und dann die Mercaptan- mit der Estergruppe unter Schließung eines neuen Ringes in Reaktion tritt. Die entstandene Säure hat demnach die Konstitution:

$$\begin{array}{c} \text{C(OH)}=\text{C.CN} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{S}-\text{CO} \end{array}$$

Da sie die Cyangruppe enthält, ergibt sich daraus, daß sie unter Wasser-Aufnahme in ein Amid überführbar ist. In diesem Nitril ist der Ring recht beständig; durch siedende Barytlösung wird er nicht gesprengt, dabei geht aber die Substanz in eine bimolekulare Form über. Durch heiße Natronlauge wird die Verbindung weitgehend zersetzt, so daß es nicht gelingt, die Cyangruppe unter Erhaltung des Ringes abzuspalten. Ebenso wenig läßt sich aus dem Amid die Carbamidogruppe eliminieren; in saurer Lösung ist es nicht verseifbar, und durch Natronlauge wird es wie das Nitril unter Ringsprengung zersetzt. Das Cyanid vermag mit Acetylchlorid ein Diacetylderivat zu liefern, aus dem es schon durch kalte Alkalien regeneriert wird. Wahrscheinlich geht bei der Reaktion der eine Acetylrest an den Sauerstoff der Hydroxylgruppe, und der andere greift die Methylengruppe an, der ja in dem Molekül eine gewisse Beweglichkeit zukommt. Denkbar wäre auch eine Umlagerung des Nitrils bei der Acetylierung des hydrierten in ein echtes Thiophenderivat der Formel:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO.O.C} \cdots \cdots \text{C.CN} \\ | \\ \text{HC}-\text{S}-\text{C.O.COCH}_3 \end{array}$$

jedenfalls ist aber die Auffassung des Nitrils selbst als Dioxythiophenkörper unberechtigt, denn es ist eine einbasische Säure, und zudem läßt sich eine Methylengruppe in dem Cyanid mit Benzaldehyd nachweisen; es liefert eine Benzalverbindung der Formel:



Anders wie bei der Verseifung mit Alkalien verhält sich der vorher erwähnte Imidothioester gegenüber Säuren. Mit rauchender Salzsäure läßt sich die Ketonspaltung dieses β -Ketonsäureesters durchführen; es gelingt, die Estergruppe abzuspalten und zu einer Substanz von der Formel:

$$\begin{array}{c} \text{C(OH)}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{S}-\text{C}:\text{NH} \end{array}$$

zu gelangen. Die Verbindung hat

in Verhalten und Konstitution eine gewisse Ähnlichkeit mit der Tetron-

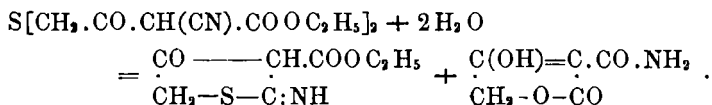
säure: $\begin{array}{c} \text{C(OH)=CH} \\ \text{CH}_2\text{-O-CO} \end{array}$. Mit dieser teilt sie die Beweglichkeit des Wasser-

stoffatoms der Methingruppe, dagegen reagiert sie nicht sauer, wie diese und ist unlöslich in Soda, weil die Säurenatur durch die basischen Eigenschaften der Imidogruppe abgeschwächt wird. Die Verbindung zeigt amphoteren Charakter, löst sich in verdünntem Alkali und bildet ein durch Soda zerlegbares salzsaures Salz. Die Imidogruppe ist in dem Molekül sehr fest gebunden und läßt sich gegen Sauerstoff nicht austauschen. Mit Natriumnitrit gibt die Substanz schon in starker Verdünnung bei Gegenwart von etwas Säure eine charakteristische, violette Färbung, die auf der Bildung einer Isonitrosoverbindung:

$\begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{---} \text{C:N.OH} \\ \text{CH}_2\text{---S---C:NH} \end{array}$ beruht¹⁾; diese läßt sich leicht zum

Amin reduzieren. Das reaktive Wasserstoffatom der Imidothioverbindung ist ferner leicht durch Brom ersetzbar. Schließlich tritt sehr leicht Kondensation mit Formaldehyd ein, indem wie bei der Tetronsäure sich zwei Mol. der Substanz mit einem Mol. Aldehyd vereinigen.

Bei der Reaktion zwischen Kaliumsulfhydrat und Chloracetyl-cyanessigester tritt, wie erwähnt, außer dem Thioimidoester der Thio-bis-acetylcyanessigester als Nebenprodukt auf. Dessen Bildung läßt sich nicht vermeiden und beeinträchtigt die Ausbeute an erstgenannter Verbindung. Aus diesem Grunde wurde auch die Darstellung der Substanz aus der Rhodanverbindung: $\text{NCS} \cdot \text{CH}_2 \text{C(OH):C(CN) \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5$, versucht; diese geht beim Stehen mit konzentrierter Salzsäure in den Thioimidoester über; doch war die Ausbeute keine günstigere, als nach dem ersten Verfahren. Danach gelang noch, die Substanz teilweise durch Spaltung des Thio-bis-acetylcyanessigesters zu gewinnen, die dieser beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure erleidet:



¹⁾ Es ist von vornherein nicht ausgeschlossen, daß die salpetrige Säure nicht den Methinwasserstoff, sondern die dem Schwefelatom benachbarte CH_2 -Gruppe angreift, und daß auch die andern Derivate der Thioimidoverbindung nicht 3-, sondern 5-Derivate dieser Substanz sind. Dagegen scheint zu sprechen, daß der oben erwähnte Thioimidoester mit Natriumnitrit keine Farbenreaktion gibt; allerdings reagiert der Ester gleichfalls mit salpetriger Säure. Die für die Isonitrosoverbindung und die übrigen Derivate angenommenen Formeln bedürfen daher noch der Bestätigung.

Den Ester kann man sich primär in Mercaptan und Glykol hydrolytisch zerfallen denken; letzteres geht unter Ringschluß und Alkoholverlust in die α -Cyan-tetrone Säure über, die unter den Versuchsbedingungen in die α -Carbamido-tetrone Säure unter Wasser-Aufnahme verwandelt wird.

Experimentelles.

4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen-3-carbonsäureäthylester,

$$\begin{array}{c} \text{CO} \text{-----} \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2 \text{---S---C:NH} \end{array}$$

50 g Chloracetyl-cyanessigester werden allmählich in 450 ccm einer 15-prozentigen Kaliumsulfhydratlösung eingetragen, wobei unter lebhafter Schwefelwasserstoff-Entwicklung fast völlig Lösung eintritt. Man erwärmt sodann die Flüssigkeit schwach auf dem Wasserbade, bis nach kurzer Zeit die Umsetzung sich unter Ausscheidung silberglänzender Blättchen bemerkbar macht. Man unterbricht sodann die Wärmezufuhr und vermeidet eventuell durch Kühlung eine Handwärme überschreitende Erhitzung. Binnen kurzem ist die Reaktion beendet; die reichlich ausgeschiedene Krystallmasse wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und ist für weitere Umsetzungen hinreichend rein. Zur Analyse wurde sie aus Alkohol umkrystallisiert; daraus schießt der Ester in langen, silberglänzenden, flachen Nadeln an. Im Capillarrohr beginnt die Substanz gegen 200° sich zu bräunen, sie schmilzt völlig unter lebhafter Zersetzung bei 219—220°. Ausbeute etwa 23 g Rohprodukt.

0.1704 g Sbst.: 0.2800 g CO₂, 0.0724 g H₂O. — 0.1944 g Sbst.: 11.9 ccm N (19°, 768 mm). — 0.1672 g Sbst.: 0.2046 g BaSO₄.

C₇H₉O₃SN. Ber. C 44.88, H 4.86, S 17.13, N 7.49.
 Gef. » 44.81, » 4.75, » 16.80, » 7.23.

Die Substanz ist schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther Benzol und Chloroform, leichter in Eisessig. Sie löst sich in starker Salzsäure, wird aber auf Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Von Soda wird sie nicht aufgenommen, dagegen von verdünnter Natronlauge, die die Verbindung rasch verändert. Säuert man sofort nach Bereitung der Lösung an, so wird die Substanz unverändert wieder ausgefällt. Sie besitzt demnach auch schwach saure Natur; wahrscheinlich ist sie in der Lösung als Mercaptan enthalten.

Diacetylderivat.

Erhitzt man den 4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen-3-carbonsäureester mit der 25-fachen Menge Acetylchlorid zum Sieden, so geht die Substanz allmählich unter Salzsäure-Entwicklung in Lösung. Nach etwa 2 Stunden wurde die

klare, gelb gefärbte Flüssigkeit im Vakuum zur Trockne gedampft, der Rückstand erstarrte krystallinisch und wurde aus Äther umkrystallisiert; daraus scheidet sich das Diacetylderivat in harten Lamellen ab, die bei 108—109° schmelzen. Die Verbindung ist in Äther und Alkohol mäßig löslich, leichter in Benzol und Chloroform, nicht merklich in Wasser.

0.1785 g Sbst.: 0.3187 g CO₂, 0.0699 g H₂O. — 0.1947 g Sbst.: 9.1 ccm N (21°, 758 mm). — 0.2008 g Sbst.: 0.1710 g BaSO₄.

C₁₁H₁₃O₅SN. Ber. C 48.67, H 4.84, S 11.82, N 5.16.
Gef. • 48.69, » 4.38, » 11.70, » 5.41.

Thio-bis-acetyl-cyanessigsäureäthylester,
S[CH₂.CO.CH(CN).COOC₂H₅]₂.

Diese Verbindung entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des vorher beschriebenen cyclischen Esters und scheidet sich im Gegensatz zu diesem aus der alkalischen Flüssigkeit nicht ab. Beim Ansäuern dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fällt sie als schwer löslicher Niederschlag krystallinisch aus. Die Substanz läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und bildet dann glänzende Blättchen, die bei 98—99° schmelzen. Ausbeute etwa 20 g. Der Ester entsteht als einziges Reaktionsprodukt, wenn man Schwefelwasserstoff in die alkalische Lösung des Chloracetyl-cyanessigesters einleitet.

0.1554 g Sbst.: 0.2798 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.1774 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 764 mm). — 0.1666 g Sbst.: 0.1194 g BaSO₄.

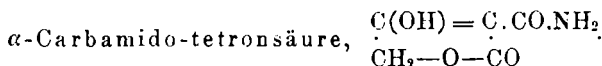
C₁₄H₁₆O₆N₂S. Ber. C 49.38, H 4.75, N 8.24, S 9.42.
Gef. » 49.11, » 4.91, » 8.06, » 9.85.

Der Ester löst sich mäßig in Alkohol, Äther und Benzol; von Soda wird er leicht aufgenommen, von kaltem Wasser nicht merklich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt; mit Kupferacetat gibt die in Eisessig gelöste Substanz einen grünen Niederschlag. Durch kalte Alkalilauge wird der Ester nicht verseift.

Spaltung des Thio-bis-acetylcyanessigesters.

Man trägt Thio-bis-acetylcyanessigester in die 3-fache Gewichtsmenge kalter konzentrierter Schwefelsäure ein, wobei fast alles unter Erwärmung in Lösung geht. Nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit auf zerkleinertes Eis gegossen, dabei scheidet sich der gebildete 4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen-3-carbonsäureester als lockeres Krystallpulver ab und ist mit Sodalösung ausgewaschen rein. Die Ausbeute entspricht der Theorie und beträgt die Hälfte des zur Reaktion gebrachten Esters. Versetzt man die bei der Isolierung des Iminothioesters erhaltenen, vereinigten Filtrate mit Kupferacetatlösung, so entsteht ein grüner Niederschlag eines Kupfersalzes. Das Salz wurde in

Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die filtrierte wäßrige Lösung im Vakuum eingedampft. Der krystallinische Rückstand schied sich aus wenig heißem Wasser in kleinen Nadeln ab, die bei 182—183° unter lebhafter Zersetzung schmolzen. Die Verbindung ist auf Grund der Analyse und Entstehungsweise aufzufassen als:



0.1663 g Sbst.: 0.2544 g CO₂, 0.0562 g H₂O. — 0.1620 g Sbst.: 13.6 ccm N (18°, 741 mm).

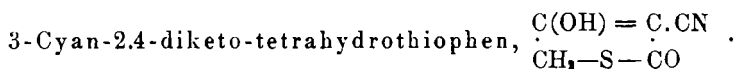
C₅H₅O₄N. Ber. C 41.94, H 3.55, N 9.79.
Gef. » 41.72, » 3.78, » 9.61.

Mit Kupferacetat gibt die Säure, wie erwähnt, ein schwer lösliches grünes Salz, das exsiccator-trocken analysiert wurde.

0.2130 g Sbst.: 0.0490 g CuO.

(C₅H₄O₄N)₂Cu. Ber. Cu 18.29. Gef. Cu 18.38.

Die α -Carbamido-tetrone Säure löst sich mäßig in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr schwer in Äther, Alkohol und Benzol. Ihre wäßrige oder alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme leicht reduziert. Als Tetrone Säure-Derivat wird die Substanz bei der Verseifung der Carbamidogruppe nach Bouveault gekennzeichnet. Läßt man auf die in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Säure Natriumnitrit einwirken, so tritt lebhafte Reaktion unter Gasentwicklung ein. Die gelb gefärbte Lösung gab auf Zusatz von Alkali eine violette Färbung, die für die Tetrone Säure bei der Umsetzung mit salpetriger Säure charakteristisch ist.



Läßt man den 4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen-3-carbonsäureester mit der 5-fachen Menge 10-prozentiger Natronlauge 24 Stunden stehen, so bildet sich eine gelb gefärbte, klare Lösung, aus der beim Ansäuern sich nichts abscheidet. Man neutralisiert daher mit Salzsäure, dampft im Vakuum ein und nach Zusatz überschüssiger Säure zur Trockne. Der krystallinische Rückstand wird mit Alkohol in der Kälte extrahiert und das Lösungsmittel unter Anwendung des Vakuums verdampft, das hinterbleibende Rohprodukt aus wenig warmem Wasser gereinigt. Dabei gewinnt man das Nitril ziemlich rein in braun gefärbten, harten, körnigen Krystallen, die Krystallwasser enthalten. Da die so bereitete Substanz noch nicht ganz rein war, wurde sie zur Analyse in das unten beschriebene Diacetylderivat übergeführt. 2 g Diacetylderivat

wurden mit 40 ccm kalter Normalnatronlauge verseift, wobei allmählich völlige Lösung eintritt; die farblose Flüssigkeit wurde mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert, mit Silbernitrat das schwer lösliche Silber-salz gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff in wäßriger Suspension zerlegt und die filtrierte, wäßrige Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Die so gewonnene Substanz war fast rein weiß; nach dem Trocknen schmolz sie im Capillarrohr bei 181—182° unter lebhafter Zersetzung und vorübergehendem Erweichen. Aus wäßriger Lösung abgeschieden, enthält das Nitril 1 Molekül Krystallwasser, das im Exsiccator ziemlich langsam abgegeben wird.

1.1024 g lufttrockne Sbst. verloren 0.1244 g H₂O.

C₅H₃O₂NS + 1 H₂O. Ber. H₂O 11.32. Gef. H₂O 11.28.

Die trockne Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1664 g Sbst.: 0.2592 g CO₂, 0.0340 g H₂O. — 0.1742 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 758 mm). -- 0.1638 g Sbst.: 0.2262 g BaSO₄.

C₅H₃O₂NS. Ber. C 42.52, H 2.15, S 22.72, N 9.93.

Gef. » 42.48, » 2.29, » 22.32, » 9.84.

Das Silbersalz scheidet sich aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung auf Zusatz von Silbernitrat in kleinen Nadeln aus. Es wurde im Exsiccator getrocknet.

0.2456 g Sbst.: 0.1072 g Ag.

C₅H₃O₂NSAg. Ber. Ag 43.52. Gef. Ag 43.65.

Das Nitril löst sich in Wasser ziemlich leicht, spielend in Alkohol, schwer in Äther und Benzol. Die wäßrige oder alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Die Substanz zerlegt Soda unter Kohlensäure-Entwicklung und reagiert sauer. Beim Kochen mit Natronlauge zerfällt das Nitril unter Ammoniak-Abspaltung; die Lösung entwickelte beim Ansäuern etwas Schwefelwasserstoff; auf Zusatz von Bleiacetat entstand ein Niederschlag eines Bleisalzes, das 66.25 % Blei enthielt und beim Zerlegen mit Schwefelwasserstoff eine in Wasser leicht lösliche, ölige Säure von widrigem Geruch lieferte. Sie gab keine Eisenchlorid-Reaktion und war zur näheren Untersuchung nicht in ausreichender Menge vorhanden. Beim Kochen mit Barytwasser geht das Nitril in eine bimolekulare Form über.

Bis-3-Cyan-2.4-diketo-tetrahydrothiophen.

Erhitzt man das vorher beschriebene Nitril mit überschüssigem Barytwasser eine halbe Stunde zum Sieden, so entsteht eine bräunlich gefärbte Lösung. Der überschüssige Baryt wurde mit Kohlendioxyd gefällt, das Filtrat mit Bleiacetat bis zur Abscheidung einer geringen Menge eines gelbbraun gefärbten Bleisalzes versetzt und nach dem Filtrieren mit Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei niederge-

schlagen. Das farblose Filtrat lieferte nach dem Eindampfen im Vakuum auf Zusatz von Salzsäure eine in weißen Nadelchen kristallisierende Säure. Aus Methylalkohol, worin sie sich mäßig löst, ließ sie sich reinigen. Von dem Ausgangsprodukt unterscheidet sie sich durch geringere Löslichkeit in Wasser und Alkohol, zudem enthält die Substanz kein Krystallwasser. Im Capillarrohr beginnt sie gegen 180° sich zu bräunen und schmilzt völlig bei 198° unter lebhafter Zersetzung. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme reduziert.

0.1572 g Sbst.: 0.2434 g CO_2 , 0.0324 g H_2O . — 0.1400 g Sbst.: 0.2350 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. C 42.52, H 2.15, S 22.72.

Gef. » 42.23, » 2.31, » 23.05.

Die Verbindung ist isomer mit dem Nitril; daß sie bimolekular ist, ergab sich aus der Salzbildung bei der Titration und aus der Analyse des Bariumsalses. Sie ist ein Enol, denn die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt.

Das Bariumsalsz wurde durch Lösen der Substanz in Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats gewonnen. Es bildete einen zähen in Alkohol löslichen Sirup, der im Exsiccator zu einer spröden, glasartigen Masse erstarrte.

0.1830 g Sbst.: 0.0616 g BaSO_4 .

$(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2)_2\text{Ba}$. Ber. Ba 19.63. Gef. Ba 19.36.

Diacetylderivat des 3-Cyan-2,4-diketo-tetrahydrothiophens.

Kocht man das rohe 3-Cyan-2,4-diketo-tetrahydrothiophen mit der 20-fachen Menge Acetylchlorid, so tritt allmählich unter Salzsäure-Entwicklung Lösung ein. Nach einstündigem Sieden wurde die rotgefärbte Flüssigkeit im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Soda behandelt, dabei bleibt das Diacetylderivat ungelöst. Beim Kochen mit Äther wird das Produkt von dunkelgefärbten, sich nicht lösenden Verunreinigungen befreit. Der Rückstand der Ätherlösung bildet, aus Alkohol mehrmals umkristallisiert, farblose Nadeln, die bei 63 – 64° schmelzen.

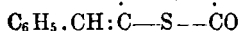
0.1544 g Sbst.: 0.2716 g CO_2 , 0.0457 g H_2O . — 0.1942 g Sbst.: 11.0 ccm N (17° , 764 mm). — 0.1804 g Sbst.: 0.1902 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}$. Ber. C 47.97, H 3.15, S 14.24, N 6.22.

Gef. » 47.98, » 3.31, » 14.48, » 6.09.

Die Substanz ist in organischen Solvenzien außer Petroläther leicht löslich, nicht in kaltem Wasser. Von Soda wird sie nicht aufgenommen, von verdünnter Natronlauge allmählich unter Abspaltung der Acetylgruppen und Rückbildung des Ausgangsproduktes gelöst.

5-Benzal-3-cyan-2.4-diketo-tetrahydrothiophen,
 $C(OH)=C.CN$



3-Cyan-2.4-diketo-tetrahydrothiophen wird in überschüssiger Natriumäthylatlösung aufgenommen und die gleiche Gewichtsmenge Benzaldehyd zugegeben. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung eines Natriumsalzes; dieses wird nach 24-stündigem Stehen filtriert und mit Alkohol ausgewaschen. Löst man das Salz in warmem Wasser und fügt Säure hinzu, so fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Aus wenig Holzgeist scheidet sich die Substanz in hellgelben Nadelchen ab, die im Capillarrohr bei 200° sich bräunen und bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

0.1544 g Sbst.: 0.3546 g CO₂, 0.0458 g H₂O.

C₁₂H₇O₂NS. Ber. C 62.84, H 3.09.

Gef. » 62.63, » 3.32.

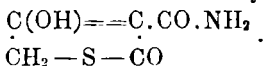
Das Natriumsalz der Benzalverbindung scheidet sich als farbloses Krystallpulver ab, wenn man die alkoholische Lösung mit Natriumäthylat versetzt. Es wurde im Exsiccator getrocknet.

0.1482 g Sbst.: 0.0410 g Na₂SO₄.

C₁₂H₆O₂NSNa. Ber. Na 9.18. Gef. Na 8.97.

Die Benzalverbindung ist mäßig löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Petroläther, nicht in Wasser, dagegen leicht in Soda. Die konzentrierte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt.

3-Carbamido-2.4-diketo-tetrahydrothiophen,



3-Cyan-2.4-diketo-tetrahydrothiophen wird mit der 5-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die braun gefärbte Lösung auf zerkleinertes Eis gegossen. Dabei scheidet sich das Amid als schwer lösliches Krystallpulver ab. Aus absolutem Alkohol läßt es sich reinigen und schmilzt dann im Capillarrohr bei 177—178° unter lebhafter Zersetzung.

0.1782 g Sbst.: 0.2465 g CO₂, 0.0515 g H₂O. — 0.1630 g Sbst.: 0.2422 g BaSO₄.

C₅H₅O₃NS. Ber. C 37.72, H 3.17, S 20.15.

Gef. » 37.73, » 3.23, » 20.40.

Das Kaliumsalz ist in Alkohol schwer löslich und scheidet sich aus, wenn man die heiße, alkoholische Lösung des Amids mit alkoholischem Kali versetzt.

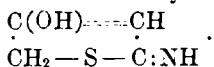
0.1870 g Sbst.: 0.0826 g K₂SO₄.

C₅H₄O₃SNK. Ber. K 19.85. Gef. K 19.83.

Das Amid löst sich mäßig in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, Äther, Chloroform und Wasser; von Soda wird es leicht auf-

genommen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt. Beim Kochen mit Baryt wird die Substanz nicht verändert, von heißer Natronlauge unter Ammoniak-Abspaltung weitgehend zersetzt. In saurer Lösung ist sie nach den verschiedenen bekannten Methoden nicht verseifbar.

4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen,



Zur Darstellung dieser Verbindung dient der eingangs beschriebene 4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen-3-carbonsäureester. Erhitzt man diesen Ester 1 Stunde lang mit der 20-fachen Menge rauchender Salzsäure am Steigrohr, so erhält man eine gelb gefärbte Lösung, die im Vakuum zur Trockne gedampft wird. Dabei hinterbleibt das salzsaure Salz des 4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophens als braun gefärbte, krystallinische Masse, aus der beim Verreiben mit Soda die freie Verbindung als bräunlich gefärbtes Pulver abgeschieden wird. Um die Substanz rein zu gewinnen, löst man am besten das salzsaure Salz in Wasser, versetzt mit Bleiacetat und zerlegt im Filtrat das überschüssige Bleiacetat mit Schwefelwasserstoff. Die so gewonnene Lösung wird im Vakuum eingedampft und der gelblich gefärbte Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Dabei erhält man die Imidothioverbindung als gelblich gefärbtes Krystallpulver. Aus siedendem Wasser, unter Zusatz von Tierkohle gereinigt, scheidet sich die Substanz in farblosen Nadelchen ab. Die Substanz beginnt im Capillarrohr bei 190° sich zu bräunen; sie zersetzt sich unter Verkohlung gegen 215°.

0.1466 g Sbst.: 0.2938 g BaSO₄. — 0.1482 g Sbst.: 15.0 ccm N (17°, 753 mm). — 0.1788 g Sbst.: 0.2728 g CO₂, 0.0730 g H₂O.

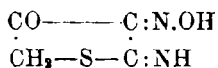
C₄H₅OSN. Ber. C 41.70, H 4.39, S 27.85, N 12.17.

Gef. » 41.61, » 4.57, » 27.52, » 11.81.

Die Substanz löst sich mäßig in Alkohol und kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr schwer in Äther, Benzol, Essigäther oder Aceton. Von verdünnter Natronlauge und von Salzsäure wird sie leicht aufgenommen, die wäßrige Lösung reagiert neutral. Auf Zusatz von etwas Säure und Natriumnitrit zu der Lösung entsteht noch in starker Verdünnung eine violette Färbung. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische oder wäßrige Lösung der Verbindung rot gefärbt. Beim Kochen mit Barytwasser oder verdünnter Natronlauge wird Ammoniak abgespalten. Die dabei erhaltenen, braun gefärbten Lösungen lieferten beim Ansäuern Schwefelwasserstoff; sie enthielten eine in Wasser leicht lösliche, schwefelhaltige, ölige Säure, die ein

schwer lösliches Bleisalz lieferte, aber keine Eisenchlorid-Reaktion mehr gab. Sie konnte der geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden, war aber jedenfalls unter Aufspaltung des Ringes entstanden.

4-Keto-3-isonitroso-2-imino-tetrahydrothiophen,



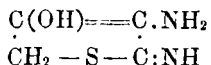
Die violette Färbung der vorher beschriebenen Verbindung in saurer Lösung mit Natriumnitrit beruht auf der Bildung einer Isonitrosoverbindung. Zu deren Isolierung löst man das salzsaure Salz des 4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophens in wenig Wasser und fügt unter Eiskühlung 1 Mol. Natriumnitrit in konzentrierter Lösung hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich sofort rotviolett, und es scheidet sich eine reichliche Menge kleiner, violetter Nadelchen aus (etwa 1.7 g aus 2 g rohem Salz). Sie sind, mit wenig Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, direkt rein. Umkrystallisieren läßt sich die Substanz nicht, da sie nicht sehr beständig ist.

0.1622 g Sbst.: 0.1978 g CO₂, 0.0448 g H₂O. — 0.1586 g Sbst.: 26.0 ccm N (17°, 758 mm).

C₄H₄O₂SN₂. Ber. C 33.31, H 2.80, N 19.44.
Gef. » 33.26, » 3.09, » 19.25.

Die Isonitrosoverbindung verpufft im Capillarrohr gegen 175° unter Verkohlung. In kaltem Wasser ist sie mäßig, in warmem leichter löslich, von heißem wird sie unter Schwarzfärbung zersetzt. Von den gebräuchlichen organischen Solvenzien wird sie schwer aufgenommen und beim Erwärmen verändert. Die Substanz besitzt saure Eigenschaften, von Soda wird sie leicht mit weinroter Farbe gelöst, durch Natronlauge wird sie zerstört.

4-Keto-3-amino-2-imino-tetrahydrothiophen,



Durch Reduktionsmittel wird die eben beschriebene Isonitrosoverbindung leicht reduziert. Um das Amin zu isolieren, habe ich die Substanz in verdünnter Essigsäure gelöst und unter Eiskühlung Zinkstaub eingetragen; dabei schlägt die violette Farbe der Flüssigkeit in eine braune um. Nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde die filtrierte Lösung im Vakuum zur Trockne gedampft. Der braune zähflüssige Rückstand erstarrte bei wiederholtem Übergießen mit Alkohol und Verdampfen des Lösungsmittels teilweise krystallinisch. Mit Methylalkohol wurde die ausgeschiedene blättrige Krystallmasse

mehrmals gewaschen, sie bildet das Amin. Seine wäßrige Lösung reagiert neutral. Gegen Luftsauerstoff ist es empfindlich und färbt sich leicht braun. Im Capillarrohr beginnt es bei 140° sich zu bräunen und zersetzt sich völlig bei 174—175°. Es löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte stark reduziert. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung eine blutrote Färbung.

0.1644 g Subst.: 29.0 ccm N (16°, 772 mm).

$C_4H_6OSN_2$. Ber. N 21.21. Gef. N 21.18.

Die Benzalverbindung desamins entsteht beim Schütteln seiner essigsäuren Lösung, am einfachsten der bei der Reduktion der Isonitrosoverbindung erhaltenen Flüssigkeit, mit Benzaldehyd als gelbbraune Krystallmasse. Aus Holzgeist scheidet sie sich in kleinen, harten, schief abgeschnittenen Krystallen ab, die bei 181° unter Verkohlungscheinung sich zersetzen. Sie löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. Die alkoholische Lösung zeigt auf Zusatz von Eisenchlorid eine olivengrüne Farbe.

0.1669 g Subst.: 0.3696 g CO_2 , 0.0711 g H_2O .

$C_{11}H_{10}OSN_2$. Ber. C 60.50, H 4.63.

Gef. » 60.40, » 4.76.

Versetzt man die bei der Reduktion der Isonitrosoverbindung gewonnene Lösung mit Natriumnitrit, so scheidet sich ein braungefärbtes Zinksalz nach kurzer Zeit aus. Bei wiederholtem Verreiben mit Salzsäure wurde eine in Wasser schwer lösliche, dunkelbraun gefärbte Säure in Freiheit gesetzt, die von Alkohol leicht, von Äther kaum aufgenommen wurde. Die Substanz verpuffte auf dem Platinblech, einen Schmelzpunkt hatte sie nicht, im Capillarrohr verkohlte sie allmählich über 200°. Die Analysen stimmten annähernd auf die Formel $C_4H_5O_2SN_3$.

0.1630 g Subst.: 0.1771 g CO_2 , 0.0359 g H_2O . — 0.1262 g Subst.: 28.6 ccm N (17°, 743 mm). — 0.1388 g Subst.: 0.1971 g $BaSO_4$.

$C_4H_5O_2SN_3$. Ber. C 30.16, H 3.17, S 20.15, N 26.41.

Gef. » 29.63, » 2.46, » 19.50, » 26.09.

Mit Bleiacetat gab die Ammoniumsalzlösung der Säure einen braunen Niederschlag, der im Exsiccator getrocknet wurde. Beim Versuch, das Bleisalz direkt mit konzentrierter Schwefelsäure abzurauchen, trat Explosion ein. Es gelang aber durch vorsichtiges, wiederholtes Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure, das Salz zu analysieren.

0.1240 g Subst.: 0.0932 g $PbSO_4$.

$C_4H_5O_2SN_3Pb + 2H_2O$. Ber. Pb 51.72. Gef. Pb 51.33.

Die Säure ist demnach zweibasisch. Ihre Konstitution bleibt unbestimmt.

4-Keto-3-brom-2-imino-tetrahydrothiophen, $\begin{array}{c} \text{C(OH)} \cdot \cdot \text{C.Br} \\ \text{CH}_2 - \text{S} - \text{C:NH} \end{array}$

1 g 4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen wird in 20 ccm Chloroform suspendiert und 1 g Brom unter Kühlung zugegeben. Zuerst ballt sich die Substanz zu einer zähen Masse zusammen, die aber allmählich krystallinisch erstarrt. Das so gewonnene bromwasserstoffsaurer Salz der Bromverbindung wurde beim Verreiben mit Sodalösung zerlegt. Das Bromid bildete, durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Äther gereinigt, kleine, verzweigte, etwas braun gefärbte Nadelchen, die sich bei 157° zersetzen.

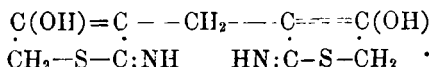
0.1550 g Sbst.: 0.1494 g AgBr. — 0.1578 g Sbst.: 0.1918 g BaSO₄.

C₄H₄OSNBr. Ber. Br 41.20, S 16.52.

Gef. » 41.02, » 16.69.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform, Äther und Benzol. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung rot gefärbt.

Methylen-bis-4-keto-2-imino-tetrahydrothiophen,



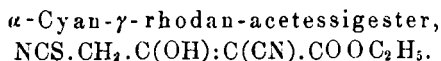
4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen wird in warmem Wasser gelöst und Formaldehydlösung zugefügt. Nach kurzer Zeit erfolgt die Ausscheidung gelblich gefärbter Nadeln, die im Laufe von 24 Stunden noch zunimmt. Aus viel Alkohol krystallisiert das Kondensationsprodukt in farblosen, weichen, verfilzten Nadeln, die im Capillarrohr gegen 260° sich dunkel färben und gegen 275° völlig verkohlen. Der Körper löst sich in organischen Solvenzien, außer in Eisessig, schwer, nicht in kaltem Wasser und Soda, schwer in Salzsäure. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung intensiv gerötet.

0.1548 g Sbst.: 0.2527 g CO₂, 0.0599 g H₂O. — 0.1712 g Sbst.: 16.1 ccm N (13°, 767 mm). — 0.1304 g Sbst.: 0.2496 g BaSO₄.

C₉H₁₀O₂N₂S₂. Ber. C 44.58, H 4.17, N 11.57, S 26.46.

Gef. » 44.52, » 4.33, » 11.33, » 26.29.

Zum Schluß sei die Umsetzung des Chloracetyl-cyan-essigesters mit Rhodankalium beschrieben.



Chloracetyl-cyanessigester wird in Soda aufgenommen und eine dem Ester gleiche Gewichtsmenge Rhodankalium, in Wasser gelöst, zugegeben. Nach 24-stündigem Stehen fällt beim Ansäuern die Rhodan-

verbindung in kleinen Nadeln aus. Das Rohprodukt verändert sich beim Liegen an der Luft leicht. Aus Äther krystallisiert die Substanz in weichen Nadeln, die bei 82—84° schmelzen.

0.1735 g Sbst.: 0.2874 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.1950 g Sbst.: 22.2 ccm N (20°, 758 mm).

C₈H₈O₃N₂S. Ber. C 45.23, H 3.82, N 13.22.

Gef. » 45.17, » 3.52, » 13.23.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Äther und Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Die Rhodanverbindung reagiert sauer, löst sich leicht in Soda und läßt sich als einbasische Säure titrieren.

Läßt man die Verbindung mit überschüssiger, rauchender Salzsäure stehen, so tritt Gasentwicklung ein. Gießt man nach 24 Stunden die erhaltene Lösung in Soda, so entsteht ein Niederschlag, der gereinigt sich als identisch mit dem oben beschriebenen 4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen-3-carbonsäureester erwies. Es wird also primär die Rhodangruppe in den Mercaptanrest übergeführt. Versucht man, die Rhodanverbindung mit konzentrierter Schwefelsäure zu behandeln, so entsteht ein Zwischenprodukt.

α -Cyan- γ -carbaminthio-acetessigester,

H₂N.CO.S.CH₂.C(OH):C(CN).COOC₂H₅.

2 g γ -Rhodan- α -cyan-acetessigester wurden in 10 g kalte, konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und nach kurzem Stehen die bräunlich gefärbte Lösung auf zerkleinertes Eis gegossen. Dabei entsteht ein schwer löslicher Niederschlag, der aus Alkohol in weichen Nadeln krystallisiert. Schmp. 155—156°.

0.1663 g Sbst.: 17.2 ccm N (17°, 763 mm). — 0.1514 g Sbst.: 0.2308 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1974 g Sbst.: 0.1996 g BaSO₄.

C₉H₁₀O₄N₂S. Ber. C 41.70, H 4.38, S 13.93, N 12.17.

Gef. » 41.58, » 4.84, » 13.89, » 12.21.

Die Substanz löst sich mäßig in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, nicht merklich in kaltem Wasser. Sie reagiert sauer und wird von Soda leicht aufgenommen. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung rot gefärbt. Daß die Verbindung aus dem α -Cyan- γ -rhodan-acetessigester unter Veränderung der Rhodangruppe hervorgeht, ergibt sich daraus, daß sie beim Stehen mit rauchender Salzsäure, wie dieser in den 4-Keto-2-imino-tetrahydrothiophen-3-carbonsäureester verwandelt wird.