

ziehen, daß der Wasserstoff bei der Spaltung der quartären Cinnamylammonium-Verbindungen durch Natriumamalgam nicht in 1.4-Stellung addiert wird. Denn es ist bekannt, daß Allyl-benzol und seine Abkömmlinge durch Alkalilauge leicht und quantitativ zu den entsprechenden Propenyl-Verbindungen umgelagert werden. Zu beweisen bleibt, ob in den Cinnamyl-aminen die Äthylenbindung die bisher angenommene α , β -Stellung zum Benzolkerne einnimmt oder aber die β , γ -Stellung.

**431. J. Houben und Karl M. L. Schultze:
Über Carbithiosäuren. V. Darstellung neuer Carbithiosäure-
ester und von Chlor-carbithiosäure-äthylester:**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. November 1911.)

Seit unserer letzten Mitteilung über einige Ester der Carbithiosäuren hat das Gebiet dieser Körperklasse, deren Vertreter vor einigen Jahren fast völlig unbekannt waren, eine wesentliche Bereicherung erfahren. I. Bloch, F. Höhn und G. Bugge¹⁾ bzw. Höhn und Bloch²⁾ veröffentlichten eine neue Methode zur Darstellung von Carbithiosäuren, die darin besteht, daß man Aldehyde mit Wasserstoffpersulfid kondensiert und das Kondensationsprodukt mit alkoholischem Kali behandelt. Sie bildet zu der von Houben und Pohl³⁾ angegebenen Methode — Addition von Schwefelkohlenstoff an Organomagnesiumhaloide — eine sehr wertvolle Ergänzung, indem sie gestattet, gerade solche Säuren zu gewinnen, die auf dem Wege über die Magnesiumverbindungen nicht oder schwer zugänglich sind. So gewannen Bloch und seine Mitarbeiter außer der bereits von Houben und Pohl beschriebenen Phenyl-carbithiosäure die *o*-Oxyphenyl-carbithio- oder Dithio-salicylsäure und die *p*-Methoxyphenyl-carbithio- oder Dithio-anissäure und geben im übrigen eine Reihe wichtiger Beobachtungen an, die sie an diesen Verbindungen und ihren Abkömmlingen gemacht haben.

Wir haben uns in Anbetracht der Empfindlichkeit der Carbithiosäuren eingehend vor allem mit ihren Estern befaßt und können im Folgenden über eine Anzahl neuer Carbithiosäureester sowohl der

¹⁾ I. Bloch, F. Höhn und G. Bugge, J. pr. [2] 82, 473 [1910].

²⁾ F. Höhn und I. Bloch, J. pr. [2] 82, 486 [1910].

³⁾ J. Houben und H. Pohl, B. 39, 3219 [1906].

aromatischen wie der aliphatischen Reihe berichten. Unter anderem gewannen wir das Seitenstück zum Essigester, den Dithioessigester, sowie den Dithiopropionsäure-äthylester.

Die Äthylester stellten wir im allgemeinen analog den Methyl-estern her, indem wir wäßrige Lösungen von alkyl- oder aryl-carbithiosäuren Salzen mit Diäthylsulfat behandelten. Indessen tritt hier die Veresterung nicht mit der auffallenden Schnelligkeit ein, die wir bei Anwendung des Dimethylsulfats beobachteten. Es muß deshalb meistens einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt werden. Andererseits wirkt überschüssiges Diäthylsulfat nicht in dem Maße zersetzend ein wie Dimethylsulfat, und es ist gewöhnlich nicht nötig, durch Destillation des Carbithiosäureesters mit Wasserdampf das überschüssige Diäthylsulfat zu zerstören. In manchen Fällen kann es mit extrahiert und bei der nachfolgenden Destillation, ohne wesentlichen Schaden zu verursachen, vom Carbithiosäureester getrennt werden, in anderen leitet man nur kurze Zeit Wasserdampf ein, ohne wesentliche Ester Mengen überzutreiben, jedoch derart, daß das überschüssige Äthylierungsmittel zerstört wird.

Trotz aller Vorsichtsmaßregeln erhielten wir namentlich die empfindlichen aliphatischen Carbithiosäureester nur in geringer Ausbeute. Dagegen lassen sich die Dithio-naphthoesäureester rasch und bequem in beträchtlichen Mengen darstellen, d. h. in Ausbeuten von 40—43 % der theoretischen, was in Anbetracht des Umstandes, daß man, vom Brom-naphthalin ausgehend, bis zum Naphthyl-carbithiosäureester sowohl die Synthese der Säure wie deren Veresterung vornehmen muß, als günstig bezeichnet und nicht mit den Zahlen in Vergleich gezogen werden darf, die man bei Veresterung bereits fertig gebildeter Säuren erwartet.

Die verhältnismäßig guten Ausbeuten bei der Darstellung der Dithio-naphthoesäureester sind zum großen Teil dem Umstande zuzuschreiben, daß diese Ester krystallisieren und im Gegensatz zu den flüssigen völlig luftbeständig sind.

Hauptsächlich mußten wir die Eigenschaften der aliphatischen Carbithiosäureester studieren, da wir das Ziel verfolgten, bis zum Anfangsglied der Reihe, dem Hydrocarbithio- oder Dithio-ameisensäureester vorzudringen.

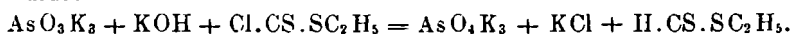
Über das Chlorderivat dieses Esters, den Chlor-dithioameisensäureester, fanden wir in der Literatur bereits Angaben vor, wonach er sich aus Thio-carbonylchlorid und Mercaptan bildet:



Doch ergab sich, daß ganz bestimmte Bedingungen bei Vornahme dieser Operation einzuhalten sind, um einigermaßen befriedigende

Ausbeuten zu erhalten, und daß die als Chlor-dithio-ameisensäureester beschriebene Substanz, von der übrigens Analysen nicht angegeben sind, ganz andere Eigenschaften als die dem reinen Ester zukommenden besaß, so daß wir den Ester zuerst rein erhalten haben.

Um den gechlorten Ester zum Dithio-ameisensäureester zu reduzieren, wandten wir als Reduktionsmittel alkalisches Kaliumarsenit an, das schon von Sandmeyer¹⁾ in ähnlichem Falle und von Klinger²⁾ zur Überführung von Jodoform in Methylenjodid benutzt wurde:



An Stelle des Dithio-ameisensäureesters erhielten wir aber anscheinend eine dimere Verbindung, was wir der Wirkung des Alkalie zuschreiben.

Experimentelles.

Methyl-carbithiosäure-äthylester (Dithio-essigester), $\text{CH}_3.\text{CS.SC}_2\text{H}_5.$

Aus 100 g Methyljodid, 17.2 g Magnesiumspänen und ca. 300 ccm absoluten Äthers wird in der üblichen Weise eine Methylmagnesiumjodid-Lösung und daraus durch Zugabe von 63.4 g Schwefelkohlenstoff, wie schon beschrieben, eine Lösung von methyl-carbithiosauerm Magnesiumjodid erzeugt. Man gießt die eiskalt gehaltene Lösung auf kleinstückiges Eis und setzt soviel Salmiak-Lösung zu, daß alle Magnesia in Lösung geht, filtriert die aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit schnell durch Glaswolle, nimmt die obere Schicht ab und äthert die untere zur Entfernung von Nebenprodukten 2—3-mal aus, am besten mit Äthylperoxyd-freiem Äther. Die wäßrige, rotgelbe Schicht wird mit der Hälfte der berechneten Menge Diäthylsulfat, nämlich mit 54.3 g versetzt und auf dem Wasserbade etwa 2 Stunden erwärmt. Allmählich entfärbt sich die wäßrige Flüssigkeit, während das Diäthylsulfat sich schwärzlich rot färbt. Dann wird unter möglichstem Abschluß der Luft abgekühlt und mit Äthylperoxyd-freiem Äther dreimal ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther abgedampft und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Mehrmalige Fraktionierung, bei welcher viel Material als Vor- und Nachläufe sowie Rückstand verloren geht, liefert 5 g analysenreinen Dithio-essigester vom Sdp. 42—43° bei 11 mm und vom spezifischen Gewicht $d_4^{16} = 1.036.$

¹⁾ T. Sandmeyer, B. 19, 864 [1886].

²⁾ Nach Angabe im Richter-Anschützchen Lehrbuch der organ. Chemie, Band I (9. Aufl.), S. 221.

0.1245 g Sbst.: 0.1814 g CO₂, 0.0763 g H₂O. — 0.1909 g Sbst.: 0.7448 g SO₄Ba.

C₄H₈S₂. Ber. C 39.94, H 6.71, S 53.35.
Gef. » 39.74, » 6.81, » 53.51.

Theoretisch könnten aus 100 g Methyljodid etwa 86 g Dithio-essigester und da nur die Hälfte des berechneten Diäthylsulfats angewandt wurde, wenigstens 43 g entstanden sein. Es wurden also nur 6% des Maximalwertes an analysenreiner Substanz gewonnen. Eine ansehnliche, bei 88° unter 10 mm übergende Fraktion erwies sich als unreines Diäthylsulfat. Zweifellos entsteht aber der Dithio-essigester in weitaus größerer als der gewonnenen Menge. Zur Erzielung eines analysenreinen Präparates ist es aber nötig, reichliche Vor- und Nachläufe abzuschneiden.

Der Dithio-essigester ist intensiv gelb gefärbt und von einem deutlich an Essigester erinnernden Geruch. Im Eis-Kochsalz-Gemisch erstarrt der Ester nicht, wohl aber bei der Temperatur der flüssigen Luft. In allen organischen Lösungsmitteln löst er sich leicht mit gelber Farbe. Luft und oxydierende Agenzien greifen ihn rasch an. Deshalb wurde die zur Analyse bestimmte Substanz unmittelbar nach der Destillation in Glaskügelchen eingeschmolzen. Auf diese Weise läßt sich der Ester anscheinend dauernd unzersetzt erhalten.

Kocht man ihn mit wäßrigen Mineralsäuren oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge, so erhält man Essigsäure und Mercaptan.

Äthyl-carbithiosäure-äthylester (Dithio-propionsäure-äthylester), C₂H₅.CS.SC₂H₅.

Es wurde ausgegangen von 100 g Äthylbromid, 22.4 g Magnesiumspänen, 400 ccm absolutem Äther, 70 g Schwefelkohlenstoff, und die Veresterung mit 70.7 g Diäthylsulfat, der Hälfte der berechneten Menge, genau in der oben beschriebenen Menge ausgeführt. So wurden nach mehrmaliger Fraktionierung unter vermindertem Druck 4.5 g, d. h. 3.7% der theoretischen Menge, an Dithio-propionsäureester gewonnen. Der Siedepunkt lag unter 10 mm Druck bei 60—61°.

0.1623 g Sbst.: 0.2650 g CO₂, 0.1100 g H₂O. — 0.2304 g Sbst.: 0.8034 g SO₄Ba.

C₅H₁₀S₂. Ber. C 44.71, H 7.51, S 47.78.
Gef. » 44.53, » 7.53, » 47.88.

Auch dieser Ester ist intensiv gelb gefärbt, in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich und von starkem, charakteristischem Geruch.

Phenyl-carbithiosäure-methylester (Dithio-benzoessäure-methylester), $C_6H_5.CS.SCH_3$.

Diesen Ester haben bereits F. Höhn und I. Bloch¹⁾ aus Benzaldehyd und Wasserstoffsulfid hergestellt, indem sie das primär entstehende Kondensationsprodukt mit alkoholischem Kali in ein dithio-benzoesaures Salz überführten und dieses mit Dimethylsulfat behandelten. Ihrer treffenden Beschreibung haben wir nichts hinzuzufügen.

Wir gingen von 7.7 g Magnesium, 50 g Brombenzol, 150 ccm absolutem Äther, 24.1 g Schwefelkohlenstoff und 30.5 g Dimethylsulfat aus und arbeiteten nach der bei Darstellung des Dithio-essigesters eingehaltenen Vorschrift mit der Abänderung, daß wir das Reaktionsprodukt vor der Fraktionierung mit Wasserdampf behandelten. Es wurde indessen nur solange Wasserdampf eingeleitet, bis das Dimethylsulfat zerstört war, wobei nur eine kleine Menge Ester mit den Wasserdämpfen überging. Die Hauptmenge wurde aus dem Rückstande durch Ausäthern und Fraktionierung im Vakuum gewonnen, nämlich 10 g vom Sdp. 149—154° bei 18 mm. Die zweite Fraktionierung ergab 7 g reinen Esters vom Sdp. 141—142° bei 12 mm. Höhn und Bloch fanden den Sdp. 154—157° bei 22 mm.

Wie die Analysen ergaben, gelingt es nach unserer Methode, den Ester ein wenig reiner zu erhalten, als dies Höhn und Bloch möglich war.

0.1468 g Sbst.: 0.3066 g CO_2 , 0.0637 g H_2O . — 0.1186 g Sbst.: 0.3274 g SO_4Ba .

$C_8H_8S_2$. Ber. C 57.14, H 4.76, S 38.10.

Gef. » 56.95, » 4.82, » 37.91.

Auch wir machten die von Höhn und Bloch mitgeteilte Erfahrung, daß man bei der Oxydation der Substanz mit rauchender Salpetersäure im Rohr leicht zu wenig Schwefelsäure findet. Wenn man aber das Einschlußrohr auf mindestens 280° mehrere Stunden lang erhitzt, ist die von den genannten Autoren angewandte Soda-Salpeter-Schmelze unnötig.

Die oben angeführte Ausbeute von 7 g analysenreinem Ester entspricht 13 % der theoretischen.

Der blutrot gefärbte Phenyl-carbithiosäure-methylester geht bei der Temperatur der flüssigen Luft in eine fleischfarbene, feste Masse über.

α -Naphthyl-carbithiosäure-methylester (Dithio- α -naphthoesäure-methylester), $C_{10}H_7.CS.SCH_3$.

Eine aus 50 g α -Brom-naphthalin, 200 ccm absolutem Äther, 6 g Magnesium und 18.3 g Schwefelkohlenstoff dargestellte Lösung von α -naphthyl-carbithiosaurom Magnesiumbromid wird in der beschriebenen Weise zersetzt und mit 30.5 g Dimethylsulfat behandelt, indem man die wäßrige Salzlösung unter häufigem Umschütteln damit auf dem

¹⁾ F. Höhn und J. Bloch, J. pr. [2] 82, 493 [1910].

Wasserbade erwärmt. Ist die Veresterung beendet, so hat sich die wäßrige Lösung entfärbt und ein dunkelrotes Öl gebildet. Dieses wird mit Äther extrahiert und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand erstarrt zu gelben Krystallen und wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. So erhält man schöne, orangegelbe Nadeln vom Schmp. 54° und vom Sdp. 210° bei 15 mm. Beim Schmelzen verwandeln sich die Krystalle in ein dunkelrotes Öl. Die Ausbeute erreicht leicht 40 % der theoretischen.

0.1834 g Sbst.: 0.4439 g CO_2 , 0.0779 g H_2O . — 0.1304 g Sbst.: 0.2807 g SO_4Ba .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{S}_2$. Ber. C 66.00, H 4.63, S 29.37.

Gef. » 66.01, » 4.72, » 29.56.

Zur Schwefel-Bestimmung muß die Substanz ca. 10 Stunden mit rauchender Salpetersäure im Rohr auf mindestens 280° erhitzt werden, da sich sonst mit gewisser Regelmäßigkeit Werte von etwas über die Hälfte der berechneten an Schwefel ergeben. Bestimmung des Schwefels mit Natriumperoxyd nach v. Konek erwies sich wegen des starken Kohlenstoffgehalts der Substanz als wenig vorteilhaft.

Der Ester löst sich in vielen organischen Lösungsmitteln, denen er eine dunkelrote Farbe verleiht. An der Luft ist er — eine für Carbitiosäureester seltene Eigenschaft — unbegrenzt haltbar.

Wäßrigem Ammoniak gegenüber anscheinend stabil, wird der Ester von alkoholischem Ammoniak langsam angegriffen. Dabei bildet sich in geringer Menge eine weiße Krystallmasse, und es entwickelt sich ein eigenartiger Geruch. Doch kann auch nach längerem Stehen der größte Teil des Ausgangsmaterials wiedergewonnen werden.

α -Naphthyl-carbitiosäure-äthylester (Dithio- α -naphthoesäure-äthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CS}\cdot\text{SC}_2\text{H}_5$).

Man geht von 50 g α -Brom-naphthalin, 6 g Magnesium, 200 ccm absolutem Äther, 18.3 g Schwefelkohlenstoff aus und verfährt, wie beim Methyl ester angegeben, bis zur Alkylierung, gibt dann 37.2 g Diäthylsulfat hinzu und erwärmt auf dem Dampfbade bis zur Entfärbung der Salzlösung. Der Ester bildet ebenfalls orangegelbe Krystalle, die beim Schmelzen ein dunkelrotes Öl ergeben, löst sich in vielen organischen Lösungsmitteln mit dunkelroter Farbe, ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei 39 — 40° . Die Ausbeute erreicht 43 % der theoretischen. Der Ester ist an der Luft völlig beständig.

0.1685 g Sbst.: 0.4148 g CO_2 , 0.0805 g H_2O . — 0.2107 g Sbst.: 0.4265 g SO_4Ba .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{S}_2$. Ber. C 67.18, H 5.21, S 27.61.

Gef. » 67.14, » 5.31, » 27.80.

Verhalten der α -Naphthyl-carbithiosäureester
gegen Säuren und Alkalien.

Gegen verdünnte und konzentrierte Salzsäure sind die α -Naphthyl-carbithiosäureester selbst bei tagelangem Kochen von merkwürdiger Beständigkeit. Selbst wenn sie durch zugesetzten Alkohol in Lösung gebracht sind, werden sie nicht zersetzt.

Kocht man die Ester dagegen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge, so ist schon nach kurzer Zeit viel Naphtnoesäure gebildet. Daneben entsteht eine erdbeerfarbige Substanz, ein braunes, übelriechendes Öl und Methyl- bzw. Äthyl-mercaptan.

Chlor-carbithiosäure-äthylester (Chlor-dithioameisensäure-äthylester), $\text{Cl} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Klason¹⁾ gibt an, diesen Ester aus Thiophosgen und Mercaptan dargestellt zu haben. Bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierend, soll er »im Vakuum« bei etwa 100° übergehen und allmählich dunkel und undurchscheinend werden. Analysen führt Klason nicht an, und erst in einer Privatmitteilung an J. v. Braun²⁾ teilt er Genaueres über die Darstellung der Verbindung mit.

Wir verfahren zur Darstellung des Esters folgendermaßen: 13.5 g Äthylsulhydrat werden mit 75 ccm Schwefelkohlenstoff in einem mit Chlorcalcium-Rohr verschlossenen Kolben gemischt und 25 g Thio-carbonylchlorid (käufliches) im Laufe von 24 Stunden zugetropft. Die langsam Chlorwasserstoff entwickelnde Lösung bleibt noch 2 Tage vor Feuchtigkeit geschützt stehen. Dann destilliert man den Schwefelkohlenstoff vorsichtig ab und fraktioniert im Vakuum. Man gewinnt 12 g Chlor-carbithiosäure-äthylester vom Sdp. 80—81° bei 19 mm und 74—75° bei 15 mm, entsprechend 39 % der theoretischen Ausbeute. Daß der reine Ester vorliegt, zeigen die Analysen:

0.3142 g Sbst.: 0.2927 g CO_2 , 0.1031 g H_2O . — 0.2712 g Sbst.: 0.8976 g SO_4Ba . — 0.3064 g Sbst.: 0.3137 g AgCl .

$\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_2\text{Cl}$. Ber. C 25.60, H 3.58, S 45.60, Cl 25.21.

Gef. » 25.41, » 3.67, » 45.44, » 25.32.

Die Verbindung ist ein intensiv rotgelbes, scharf riechendes und zu Tränen reizendes Öl, das, vor Luft und Feuchtigkeit geschützt, vollkommen unverändert haltbar ist, auch fast unzersetzt destilliert. Der Schmelzpunkt liegt unterhalb —40°.

Als Nebenprodukt gewinnt man ein bedeutend schwefelreicheres Produkt, in dem der Trithio-kohlensäureester vorliegen dürfte.

¹⁾ P. Klason, B. **20**, 2384 [1887].

²⁾ J. v. Braun, B. **35**, 3377 [1902].

Denn ein bei 115—125° unter 19 mm übergelender starker Nachlauf ergab bei der Schwefelbestimmung Folgendes:

0.2792 g Sbst.: 1.1110 g SO_4Ba , entsprechend 54.64 % S.

Dieser Prozentgehalt liegt 9 % höher als der des Chlor-carbithiosäure-äthylesters und nähert sich bis auf 3 % dem des Trithio-kohlensäureesters, dem die Fraktion auch im Siedepunkt nahekommt.

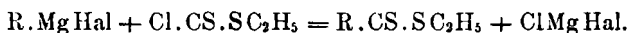
Der Trithio-kohlensäureester bildet sich überhaupt namentlich dann überwiegend, wenn das Gemisch von Mercaptan und Thio-carbonylchlorid nicht stark genug mit Schwefelkohlenstoff verdünnt ist. So erhielten wir aus 20.7 g Thiocarbonylchlorid und Mercaptan mit 50 g Schwefelkohlenstoff nur 6.6 g Chlor-carbithiosäureester neben viel hochsiedender Substanz, während wir in dem oben angeführten Versuch, bei dem wir größere Verdünnung anwandten, weit bessere Ausbeute erzielten.

Betrachtet man daraufhin die Klasonschen Angaben, so fällt es schwer, anzunehmen, es könne unter den von ihm gewählten Verhältnissen eine reichliche Bildung von Trithio-kohlensäureester ausgeblieben sein, und der von J. v. Braun für den nach Klasons Angaben dargestellten Ester angegebene Siedepunkt — 90—110° bei 10 mm — zeigt, daß er auch nicht annähernd rein gewesen sein kann. Denn bei 10 mm liegt der Siedepunkt unterhalb 70°. Da nun außer den oben von uns angegebenen keine Analyse des Esters vorliegt, glauben wir, daß der Klasonsche Ester zum großen Teil aus Trithio-kohlensäureester bestanden hat.

Reaktionen des Chlor-carbithiosäure-äthylesters.

Ähnlich dem Chlor-ameisensäureester läßt sich der Dithio-chlor-ameisensäureester mit Aminosäuren in Reaktion bringen. Schüttelt man z. B. eine wäßrige Lösung von anthranilsaurem Kalium mit dem Chlor-carbithiosäureester, so fällt langsam ein rotes, bald zu zinnoberroten Krystallen erstarrendes Öl aus, das den Dithio-isatosäureester, $\text{HOOC.C}_6\text{H}_4.\text{NH.CS.SC}_2\text{H}_5$, vorstellen dürfte. Die Reaktion verläuft indessen sehr viel langsamer als die analoge des Chlorkohlensäureesters.

Mit Organomagnesiumsalz-Lösungen scheint der Chlor-carbithiosäureester Alkyl- bzw. Aryl-carbithiosäureester zu bilden nach der Gleichung:



Läßt man auf den Chlor-carbithiosäureester eine Lösung von Jodnatrium in Aceton einwirken, wie solche kürzlich von Finkelshtein empfohlen wurde, so fällt sehr bald Chlornatrium aus, und die

Lösung nimmt eine braunrote Färbung an, die von entstandenem Jod-carbithiosäureester herrührt.

Reduktion des Chlor-carbithiosäure-äthylesters
mit alkalischer Arsenitlösung.

10 g des gechlorten Esters wurden etwa 24 Stunden lang mit einer Lösung von 7.7 g Arsenik, 18.2 g Ätzkali und ca. 150 ccm Wasser auf der Maschine geschüttelt. Dann war der charakteristische Geruch des Chlor-carbithiosäureesters verschwunden und hatte einem weniger erstickenden Platz gemacht. Das entstandene braune Öl wurde der Reaktionsflüssigkeit durch Äther entzogen und nach Trocknung der Lösung über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum fraktioniert. Außer einem geringen Vorlauf vom Sdp. 85—100° bei 11 mm wurde ein hellgelbes Öl als Hauptfraktion erhalten, das bei 19 mm und 131—132°, bei 11 mm und 115° sott. Vergleicht man diesen Siedepunkt mit dem des Chlor-carbithiosäureesters — 74—75° bei 15 mm —, so ergibt sich, daß ein monomeres Dithio-ameisensäureester, wie er durch Austausch des Chlors im Chlor-carbithiosäureester gegen Wasserstoff entstehen würde, nicht vorliegen konnte. Doch gaben die Analysen Zahlen, die nicht übermäßig von den für Dithio-ameisensäureester geforderten abweichen:

0.2462 g Subst.: 0.3163 g CO₂, 0.1459 g H₂O. — 0.1336 g Subst.: 0.5395 g SO₄Ba.

C₃H₆S₂. Ber. C 33.91, H 5.70, S 60.40.
Gef. » 35.04, » 6.62, » 55.44.

Wahrscheinlich ist durch das bei der Reduktion angewendete starke Alkali, das auf Carbithiosäureester leicht polymerisierend zu wirken scheint, der primär entstehende Dithio-ameisensäureester polymerisiert worden. Damit würde der beobachtete Siedepunkt erklärt sein. Daß bei den Analysen etwas Kohlenstoff zu viel, aber Schwefel zu wenig gefunden wurde, würde durch die Einwirkung der Luft erklärt werden können.

Wir setzen diese Versuche fort und hoffen, durch eine passende Abschwächung des Alkalis bei der Reduktion und gehörige Verdünnung der Reduktionslauge die störende Wirkung des Alkalis aufheben zu können.