

noch 2 Stdn. stehen gelassen. Nun wird in 25 ccm Wasser vom Zinkstaub abgesogen, wobei sich β -Naphthyl-amin abscheidet, von dem die Lösung durch Filtration befreit wird. Versetzt man die klare Lösung sogleich mit Phenylhydrazin, so scheidet sich das in roten Nadeln krystallisierende α -Isatin-phenylhydrazon (XV.) aus. Aus Eisessig oder Aceton krystallisiert es in rotgelben Tafeln, die bei langsamem Erhitzen bei 230° , bei schnellem Erhitzen bei 242° schmelzen.

20.195 mg Sbst.: 52.2 mg CO_2 , 8.44 mg H_2O . — 39.870 mg Sbst.: 6.5 ccm N (20° , 717 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 70.85, H 4.68, N 17.72.

Gef. » 70.50, » 4.68, » 17.48.

Wird die von β -Naphthylamin befreite Lösung auf dem Wasserbad einige Zeit erwärmt und warm mit Phenylhydrazin versetzt, so scheidet sich das gelbe β -Isatin-phenylhydrazon aus, das, aus Alkohol umkrystallisiert, den erwarteten Schmelzpunkt von 210° zeigt.

66. Erich Freund: Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Nitro-methan.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 14. Januar, 1919.)

Nitro-methan reagiert mit Schwefelkohlenstoff bei gleichzeitiger Einwirkung alkoholischen Kalis unter Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{HO}_2\text{NS}_2\text{K}_2$. Nach dieser Formel hat Addition des Schwefelkohlenstoffs an Nitro-methan und gleichzeitig Ersatz zweier Wasserstoffatome durch Kalium stattgefunden. Die stark braune, besonders in wäßriger Lösung hervortretende Farbe des Körpers deutet auf die, auch nach der Bildungsweise vorauszusehende Entstehung einer Dithio- resp. Carbithiosäure¹⁾ hin.

Wird der Körper mit starker, wäßriger Kalilauge gekocht, so tritt Entfärbung und nach dem Erkalten Ausscheidung farbloser Krystallnadeln ein, die mit dem von Steinkopf²⁾ beschriebenen nitroessigsäuren Kalium identisch sind. Die Flüssigkeit enthält Kaliumsulfid. Die Reaktion verläuft fast quantitativ so, daß Schwefel gegen Sauerstoff ausgetauscht wird. Engelhardt und Latschinoff³⁾ haben gezeigt, daß Dithio-benzoesäure beim Kochen mit alkoholischem Kali Benzoesäure und Kaliumsulfid liefert. Dieser auch von Houben⁴⁾ beobachtete Austausch des Schwefels gegen Sauer-

1) B. 39, 3223 [1906].

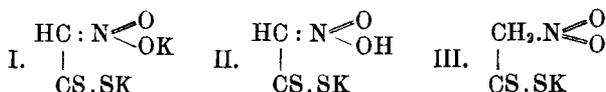
2) B, 42, 2021 [1909].

3) J 1868, 583.

4) B. 44, 3229 [1911].

stoff beim Kochen mit Alkalien scheint eine für Carbitthiosäuren allgemein gültige Reaktion zu sein. Demnach ist der von mir erhaltene Körper als das Kaliumsalz der noch unbekanntenen Nitro-dithioessigsäure anzusehen. Seine Konstitution wird durch Formel I wiedergegeben.

Eine weitere Stütze dieser Auffassung liefert das Verhalten des Körpers gegen Säuren. Seine wäßrige Lösung reagiert neutral; wird sie mit Salzsäure versetzt, so bleibt die neutrale Reaktion so lange bestehen, als die Menge von 1 Mol. HCl auf 1 Mol. des Salzes noch nicht überschritten ist. Über diesen Punkt hinaus bewirkt weiterer Säurezusatz saure Reaktion. Dies Verhalten ist wohl so zu deuten, daß die Säure zunächst das Kalium der Isonitrogruppe durch Wasserstoff ersetzt, und daß die so entstehende *aci*-Verbindung (II.) sich momentan in das Salz der echten Nitrosäure (III.) umlagert, welches auch neutral reagiert. Daher kann erst, nachdem alles Isonitrosalz (I.) in das Salz III umgewandelt ist, weiterer Säurezusatz saure Reaktion hervorrufen. Weder das Salz III noch die freie Säure konnten bisher isoliert werden. Der Versuch, die letztere darzustellen, liefert einen orangefarbenen, flockigen Niederschlag, der nicht gereinigt werden konnte.



Die Verfolgung der hier gekennzeichneten Reaktion wird die Frage nach ihrer Übertragbarkeit auf andere Nitrokörper einbeziehen. Auch die Einwirkung von COS, CScL₂, CO₂, sowie die von Senfölen auf Nitrokörper soll studiert werden. Für die Einwirkung von Senfölen auf Nitro-methan läßt sich analog der von Michael¹⁾ beschriebenen Entstehung des Anilids der Nitro-essigsäure aus Nitro-methan-natrium und Phenylisocyanat die Bildung *N*-alkylierter Thiamide der Nitro-essigsäure erwarten.

Versuche.

Darstellung von nitro-dithioessigsäurem Kalium.

40 g Nitro-methan werden mit 60 ccm CS₂ in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und nach und nach unter Umschütteln mit konzentriertem äthylalkoholischem Kali (80 g KOH) versetzt. Unter Rotfärbung und Erwärmung der Flüssigkeit tritt nach wenigen Augenblicken Abscheidung eines feinen, sandigen Niederschlages ein. Die

¹⁾ B. 38, 29 [1905].

günstigste Reaktionstemperatur liegt bei ca. 35°; Temperatursteigerung darüber hinaus, sowie Kühlung darunter verschlechtern die Ausbeute. Nachdem alles Kali zugesetzt ist, läßt man eine halbe Stunde stehen, saugt ab, wäscht mehrmals mit Alkohol und Äther und trocknet. Rohausbeute ca. 55 % der Theorie. Zur Reinigung wird das Salz in seinem dreifachen Gewicht Wasser gelöst; auf Zusatz der 5-fachen Volummenge (auf das Wasser bezogen) Alkohol erhält man das Salz in schönen braunen Kryställchen, die, abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet, bei langsamem Erhitzen sich scharf bei 203.5° (unkorr.) zersetzen. Bei raschem Erhitzen tritt, ebenso wie durch heftigen Schlag, Verpuffung ein. Das Salz ist hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und gibt in wäßriger Lösung mit zahlreichen Metallsalzen Fällungen. Auf Säurezusatz hellt sich die ursprünglich tief rotbraun gefärbte wäßrige Lösung auf und scheidet bald orangefarbene Flocken ab, die nicht näher charakterisiert werden konnten.

0.1011 g Sbst.: 0.2214 g $BaSO_4$. — 34.940 mg Sbst.: 2.05 ccm N (19°, 715 mm).

$C_7H_9O_7NS_2K_2$. Ber. S 30.07, N 6.57.
Gef. » 30.08, » 6.45.

Darstellung von nitro-essigsaurom Kalium.

5 g nitro-dithioessigsaurom Kalium werden mit 60 ccm KOH 3:2 zum Sieden erhitzt, bis die immer heller werdende Flüssigkeit sich nicht weiter aufhellt. Die beim Erkalten auskrystallisierenden farblosen Nadeln werden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Rohausbeute 4.3 g. Aus KOH und etwas Alkohol nach der Vorschrift von Steinkopf¹⁾ umkrystallisiert, bleiben nach Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen 3.7 g. Das Salz gibt die von Steinkopf beschriebenen Reaktionen mit Eisenchlorid und Silbernitrat. Ein Teil wurde in ätherischer Suspension mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Die nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibende Krystallmasse vom Schmp. 82° wurde aus Benzol umkrystallisiert und lieferte Nadeln vom Schmp. 85—86°. In Berührung mit Wasser ließ sich der Zerfall in CO_2 und Nitro-methan beobachten, wodurch die Identität mit der freien Nitro-essigsäure bestätigt wird.

Straßburg i. Els., April 1918.

¹⁾ Steinkopf. loc. cit.