

gesaugt und mit Wasser gewaschen, dann mit einem Überschuß von kaltem Barytwasser zerlegt. Im Filtrat wird der Baryt quantitativ gefällt und die filtrierte Flüssigkeit mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure angesäuert, dann unter vermindertem Druck zum Sirup eingeeengt. Der Rückstand erstarrt beim Reiben krystallinisch. Es ist zweckmäßig, den Sirup möglichst durch wiederholtes Eindämpfen unter vermindertem Druck mit Alkohol zu entwässern, dann den Rückstand in absol. Methylalkohol zu lösen und mit wasserfreiem Äther zu versetzen, wobei das Salz krystallisiert ausfällt. Ausbeute 2,5 g oder 66% der Theorie.

Die Krystalle enthalten lufttrocken 1 Mol. Wasser, das bei 100° unter vermindertem Druck entweicht.

0.2676 g Sbst. verloren bei 100° und 15 mm Druck 0.0216 g H₂O.

C₁₀H₁₆ONCl + H₂O (219.66). Ber. H₂O 8.19. Gef. H₂O 8.06.

0.2302 g Sbst.: 0.1478 g AgCl, — 0.1788 g Sbst.: 0.1146 g AgCl. —
0.1626 g Sbst. verbraucht nach Kjeldahl 7.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure. —
0.1505 „ „ „ „ „ 6.8 „ $\frac{1}{10}$ -n. „

C₁₀H₁₆ONCl + H₂O (219.66). Ber. Cl 16.14, N 6.38.

Gef. » 15.89, 15.86, » 6.32, 6.38.

Die wasserfreie Substanz gab bei der Halogen-Bestimmung folgende Zahlen:

0.1210 g Sbst.: 0.0842 g AgCl.

C₁₀H₁₆ONCl (201.65). Ber. Cl 17.58. Gef. Cl 17.22.

Feine Nadelchen. Das wasserhaltige Präparat schmilzt bei 96° in seinem Krystallwasser; die wasserfreie Substanz schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, etwas schwerer in Aceton, nahezu unlöslich in Benzol, Essigester, Petroläther und Chloroform.

123. Géza Zemplén und Alex Hoffmann: Über Salicinrhodanid und Disalicindisulfid.

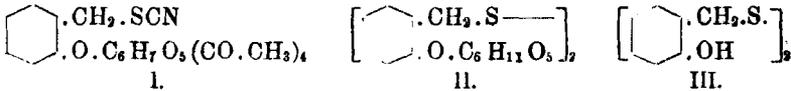
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 24. Februar 1922.)

In der voranstehenden Arbeit¹⁾ zeigte der eine von uns, daß sich das schön krystallisierende Tetraacetyl-salicinbromid für die Synthese von mancherlei neuen Glykosiden mit basischen Atomgruppen in der Seitenkette eignet. Dasselbe Ausgangsmaterial haben wir benutzt, um das Salicinrhodanid darzustellen. Die Tetraacetylverbindung desselben erhält man leicht nach einer Methode,

¹⁾ Géza Zemplén und Alfons Kunz, B. 55, 979 [1922].

die zur Darstellung von Jodverbindungen durch Umsetzung der chlor- oder brom-haltigen Produkte in Aceton-Lösung mit Jodnatrium aus der Patentliteratur bekannt ist¹⁾. Da auch Rhodanammium in heißem Aceton leicht löslich ist, so setzt es sich mit Tetraacetyl-salicinbromid sehr glatt um; und das Reaktionsgemisch gibt beim Eingießen in Wasser das Tetraacetyl-salicinrhodanid (I).



Das Rohprodukt läßt sich aus heißem Alkohol leicht umkrystallisieren, und dabei gewinnt man die neue Verbindung in ungewöhnlich schönen Krystallformen, die denen des gereinigten Harnstoffes äußerlich sehr ähnlich sind. Eine analoge Verbindung erhielt E. Fischer²⁾ bei der Umsetzung von Aceto-bromglucose mit Rhodan-silber. Bei der Behandlung des dabei entstehenden Tetraacetyl-glucoserhodanids mit Ammoniak entstand in normaler Reaktion³⁾ die Thioharnstoff-Verbindung, und beim Erhitzen mit Alkohol hatte sich schon nach 1 Stde. glatt das entsprechende Thiourethan gebildet.

Sehr überraschend war es nun, daß beide vorerwähnten Reaktionen, auf das Tetraacetyl-salicinrhodanid angewandt, durchaus andere Resultate ergaben. Behandelt man nämlich das Tetraacetyl-salicinrhodanid z. B. mit methylalkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, so geht es unter Entacetylierung mit nahezu quantitativer Ausbeute in das Disalicindisulfid (II) über.

Eine ähnliche Reaktion ist zwar aus der Literatur bekannt: A. W. Hofmann⁴⁾ zerlegte z. B. die Alkyrhodanide durch metallisches Natrium, Brüning⁵⁾ mit wäßrigen Alkalien bei erhöhter Temperatur unter Bildung von Alkyldisulfiden, wobei die Cyangruppe bei Verwendung von metallischem Natrium als Cyannatrium, mit wäßrigen Alkalien aber teils als Cyanid, teils als Cyanat abgetrennt wurde. Immerhin ist nach diesen Erfahrungen die so glatte Bildung bei der milden Einwirkung des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur ein recht merkwürdiger Vorgang.

Zuweilen erhält man bei der Aufarbeitung des bei Behandlung mit methylalkoholischem Ammoniak resultierenden Reaktionsgemisches das Disalicindisulfid schön krystallisiert, viel öfter aber nur in Form

¹⁾ Knoll & Co., Ludwigshafen, D. R. P. 230172; Friedländer, Fortschritte d. Teerfarbenfabr. 10, 1186.

²⁾ Emil Fischer, B. 47, 1877 [1914].

³⁾ vergl. z. B. die Bildung von Benzyl-thioharnstoff aus Benzylrhodanid und Ammoniak, Dixon, Soc. 59, 552 [1891].

⁴⁾ B. 1, 184 [1868].

⁵⁾ Brüning, A. 104, 198 [1857].

eines leicht löslichen Sirups, aus welchem dann allerdings durch Acetylierung die gut krystallisierende Octaacetylverbindung gewonnen werden kann.

Beim Erhitzen des Tetraacetyl-salicinrhodanids mit Alkohol konnten wir auch nach längerer Ausdehnung der Versuchsdauer keine merkbare Bildung einer Thiourethan-Verbindung beobachten.

Wird das Disalicindisulfid mit verd. Mineralsäuren im Wasserbade erhitzt, so wird es zu Glykose und Bis-[*o*-oxy-benzyl]-disulfid (III.) hydrolysiert. Letztere Verbindung krystallisiert ebenfalls gut; sie ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (außer Petroläther) und in verd. Alkalien, aber recht schwer löslich in Wasser und verd. Säuren.

Das Disalicindisulfid gibt beim Kochen mit Schwefel abspaltenden Oxyden der Schwermetalle einen Teil seines Schwefels ab. Wir haben die Vorgänge, die sich dabei abspielen, trotz mannigfaltiger Variierung der Versuchsbedingungen einsteilen nicht verfolgen können, weil die Reaktion durch kleine Zufälligkeiten zu sehr verschiedenen Resultaten führt. Im großen und ganzen haben wir den Eindruck bekommen, daß etwa die Hälfte des Schwefels als Schwermetallsulfid abgetrennt wird und die andere Hälfte vermutlich in oxydiertem Zustande im Molekül haften bleibt. Eine Reihe von Versuchen, die zu krystallisierten und analysierbaren Präparaten geführt hatten, unterstützen diese Vermutung; doch sind wir momentan noch nicht in der Lage, ein endgültiges Urteil abzugeben. Diese Frage scheint übrigens, wie es aus den Literaturangaben hervorgeht, schon wiederholt Gegenstand von eingehenden Untersuchungen gewesen zu sein, die aber ebenfalls nicht zu spruchreifen Ergebnissen geführt haben; denn die Abspaltung des Schwefels z. B. aus Cystin, die eine gewisse Ähnlichkeit mit unserem Fall aufweist, ergab ebenfalls undefinierbare Resultate¹⁾.

Beschreibung der Versuche.

Tetraacetyl-salicinrhodanid (I.).

26.0 g Tetraacetyl-salicinbromid werden in 200 ccm trockenem Aceton, dann gesondert 5 g Rhodanammonium in 100 ccm trockenem Aceton heiß gelöst und beide Lösungen vereinigt. Die klare Flüssigkeit trübt sich nach wenigen Minuten unter Abscheidung von Bromammonium. Nach kurzer Zeit ist diese Abscheidung beendet. Man läßt jetzt erkalten und gießt das Reaktionsgemisch in 1 l kaltes Wasser. Das Tetraacetyl-salicinrhodanid scheidet sich in weißen Flocken aus, die abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und sogleich aus 200 ccm absol. Alkohol umkrystallisiert werden. Es scheiden sich

¹⁾ F. Sutter, H. 20, 568 [1895]; E. Goldmann und E. Baumann H. 12, 257 [1888].

prachtvolle, prismatische Krystalle aus, die nach halbstündigem Verweilen in Eiswasser abgesaugt werden. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ, die Menge der Krystalle beträgt etwa 22—23 g oder 90% der Theorie. Zur Analyse wurde nochmals aus absol. Alkohol umkrystallisiert.

0.3730 g Subst.: 0.733 g CO₂, 0.1665 g H₂O. — 0.9150 g Subst. gaben nach Kjeldahl 18.84 ccm $\frac{1}{10}$ -Ammoniak.

C₂₂H₂₆O₁₀NS (495.38). Ber. C 53.31, H 5.08, N 2.83.

Gef. » 53.59, » 5.00, » 2.88.

Das Drehungsvermögen wurde in Chloroform-Lösung bestimmt. 0.6888 g Subst.: Gesamtgewicht der Lösung 22.9356 g, spez. Gew. 1.529, drehten Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 22° um + 2.22° nach rechts; folglich

$$[\alpha]_D^{22} = +48.35^\circ.$$

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol, noch schwerer in Äther und nahezu unlöslich in Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 135°. Wird Tetraacetylsalicylinderhodanid in Alkohol gelöst, mit Lauge vorsichtig verseift, mit Wasser verdünnt und mit Salpetersäure schwach angesäuert, so scheidet sich nach Zusatz von Silbernitrat ein brauner, aus Silbersulfid bestehender Niederschlag ab. Nach der Verseifung ist die Rhodangruppe sogar mit Eisenchlorid nicht nachzuweisen. Beim Kochen mit Fehlingscher Lösung wird dieselbe durch Abscheidung von Kupfersulfid zersetzt.

Octaacetyl-disalicylinderdisulfid,
 $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{O}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S}]_2$.

25 g Tetraacetyl-salicylinderhodanid werden fein pulverisiert und mit 400 ccm absol. Methylalkohol übergossen, der vorher bei 0° mit trockenem Ammoniak gesättigt wurde. Das Reaktionsgemisch wird jetzt so lange auf der Maschine geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen, wozu gewöhnlich 1 Stde. hinreichend ist. Die klare Lösung wird jetzt 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne verdampft. Der zurückgebliebene gelbe Sirup wird mit einem Gemisch aus 40 ccm trockenem Pyridin und 40 ccm Essigsäure-anhydrid bei Zimmertemperatur 5 Stdn. stehen gelassen. Dann wird das Acetylierungsgemisch in Wasser gegossen, wobei ein bald erstarrendes Öl sich abscheidet, welches man in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei zerstampfen kann. Das abgesaugte Rohprodukt wird zur Reinigung in 120 ccm heißem Aceton gelöst, die Lösung schnell filtriert und mit 400 ccm heißem Alkohol versetzt. Bald beginnt die Substanz in haar-

feinen langen Nadeln sich abzuscheiden. Die Gesamtausbeute beträgt 17.5 g, entsprechend 75 % der Theorie.

0.2323 g Sbst.: 0.4540 g CO₂, 0.1050 g H₂O. — 0.5080 g Sbst gaben, nach Asbóth oxydiert, 0.2490 g BaSO₄.

C₄₂H₅₀O₂₀S₂ (938.73). Ber. C 53.59, H 5.16, S 6.83.

Gef. » 53.29, » 5.06, » 6.73.

Das optische Drehungsvermögen wurde in Chloroform-Lösung bei 20° bestimmt. 0.9146 g Sbst.: Gesamtgewicht der Lösung 21.1148 g, spez. Gew. 1.408, drehten Na-Licht im 1-dm-Rohr um + 2.78° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{20} = + 45.6^\circ.$$

Octaacetyl-disalicindisulfid schmilzt bei 188°; es ist in Chloroform und heißem Aceton leicht löslich; schwer löslich in heißem Alkohol; fast unlöslich in kaltem Alkohol, Äther und Petroläther.

Disalicin-disulfid (II).

10 g Octaacetyl-disalicindisulfid werden in 250 ccm absol. Methylalkohol suspendiert und unter Eiskühlung mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Dann wird noch 1—2 Stdn. lang auf der Maschine geschüttelt, bis klare Lösung eintritt. Die Lösung wird jetzt 12 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann im Vakuum bei möglichst mäßiger Wärme abgedampft. Der zurückbleibende gelbliche Sirup wird mit 50 ccm trockenem Essigester aufgenommen, woraus nach kurzer Zeit das Glykosid sich in kleinen mikroskopischen Nadelchen ausscheidet. Zur Reinigung wird es noch zweimal aus der 5-fachen Menge heißen Wassers umkrystallisiert. Ausbeute 5.5 g, das sind 86 % der Theorie.

Ist man im Besitze von Impfkristallen, so kann man das Disalicin-disulfid auf einem kürzeren Wege darstellen. Aus der Lösung nämlich, die man bei der Verseifung des Tetraacetyl-salicinrhodanids mit methylalkoholischem Ammoniak erhält, scheiden sich beim Animpfen nach längerer Zeit (1—2 Tagen) reichlich die Krystalle von Disalicindisulfid aus.

0.2748 g Sbst. gaben, nach Asbóth oxydiert, 0.2096 g BaSO₄.

Ber. S 10.65. Gef. S 10.48.

Das spez. Drehungsvermögen wurde in Eisessig-Lösung bestimmt. 0.3434 g Sbst.: Gesamtgewicht der Lösung 16.3646 g, spez. Gew. 1.099, drehten bei 16° im 1-dm-Rohr das Na-Licht um — 1.08° nach links; mithin:

$$[\alpha]_D^{16} = - 46.8^\circ.$$

Disalicindisulfid ist sehr leicht löslich in heißem Wasser und Eisessig, löslich in heißem Alkohol und kaltem Eisessig; wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol, heißem Äthylacetat, unlöslich in Äther und Chloroform. Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt das Präparat nach kurzem vorherigen Sintern bei 193°. Beim Kochen mit

Fehlingscher Lösung wird dieselbe unter Abscheidung von Kupfersulfid verändert.

Bis-[*o*-oxy-benzyl]-disulfid (III.).

12 g Octaacetyl-disalioindisulfid werden, in 120 ccm Alkohol suspendiert, mit 18 ccm Salzsäure ($d = 1.16$) versetzt und während 2 Stdn. auf dem kochenden Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Die Substanz geht dabei in der ersten halben Stunde in Lösung. Nach 2 Stdn. wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, die überschüssige Säure mit Calciumcarbonat abgestumpft, filtriert und auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit. Das abgaschiedene Öl wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Schicht getrocknet und verdampft. Die zurückbleibende zähe Masse erstarrt beim Reiben krystallinisch. Zur Reinigung wird sie in der 3-fachen Menge heißen Benzols gelöst und mit Petroläther tropfenweise versetzt. Es scheiden sich zunächst stark gefärbte harzartige Produkte aus, von welchen die Mutterlauge durch Abgießen leicht zu trennen ist. Aus der nunmehr farblosen Mutterlauge scheidet sich nach weiterem Petroläther-Zusatz das Bis-[*o*-oxy-benzyl]-disulfid in kleinen diamantglänzenden Prismen aus. Die Abscheidung der Krystalle wird durch Reiben der Gefäßwände sehr beschleunigt. Ausbeute 2.6 g, das sind 73% der Theorie.

0.2676 g Subst. gaben nach Asbóth 0.4420 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}O_2S_2$ (278.25). Ber. S 23.05. Gef. S 22.70.

Die Substanz schmilzt in der Capillare bei 103°. Sie ist in den üblichen organischen Solvenzien leicht löslich, schwer löslich in Petroläther und Wasser. Sie wird von wäßrigen Alkalien leicht gelöst. Aus dieser Lösung wird sie beim Ansäuern als Öl wieder abgeschieden. Das Alkalisalz wird durch Kochen mit gelbem Quecksilberoxyd zu einem roten Farbstoff oxydiert.