

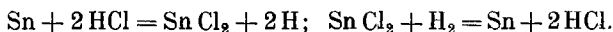
mitunter mit grünblauem Reflex, selten stark graublau fluorescierend in 8 mm weiter, schwer schmelzbarer Röhre. In HCl löslich, dabei mit FeCl_3 -Ferrycyanalkium Berlinerblau-Bildung. In frischer Hypochlorit-Lösung unlöslich, aber schon bei der geringsten Spur von zugefügter Säure löslich (zufällige Beobachtung). Ob die Zinnspiegel in gleicher Weise wie die Antimonspiegel in konzentrierter, längere Zeit gestandener Hypochlorit-Lösung (Beobachtung von Vaubel⁴⁾) löslich sind, muß erst noch geprüft werden.

Obgleich bei sorgfältig ausgeführter Trennung Zinn neben Arsen nicht zur Marshschen Probe gelangen dürfte, muß doch auf mögliche Verwechslungen hingewiesen werden. Dies gilt noch in höherem Maße bei den Proben, wo Zinnchlorür zum Nachweis von Arsen verwendet und hierzu u. U. frisch dargestellt wird.

Die Zusammensetzung der durch Einleiten von SnH_4 in Silbernitrat-Lösung erhaltenen Zinn-Silber-Verbindung ist anscheinend die erwartete, da in zwei Bestimmungen gefunden wurden: 19.10 und 19.30% Sn, statt der für SnAg_4 berechneten 21.1%.

Eine absolute Übereinstimmung ist hier nicht zu erzielen, da, wie auch anderweitig beobachtet wurde, Silbernitrat schon durch reinen Wasserstoff reduziert wird. Die Bestimmung geschah in der Weise, daß das ausgeschiedene SnAg_4 auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und nach Trocknen und Wägen mit konz. Salpetersäure behandelt wurde. Die gebildete Metazinnsäure wurde geglüht und als SnO_2 gewogen.

Hier sei noch einer Beobachtung gedacht, die man öfter beim Lösen von Zinn in Salzsäure macht und deren Deutung bisher nicht bekannt geworden zu sein scheint. Das blanke Zinn wird lebhaft angegriffen, und nachdem es verschwunden ist, hat man eine größere Menge schwarzen Pulvers, das erst nach längerer Einwirkung von konz. Salzsäure sich allmählich löst. Es scheint hier durch den beim Lösen des Zinns freiwerdenden Wasserstoff gebildetes Zinnchlorür wieder zu metallischem Zinn reduziert zu werden nach den Gleichungen:



Dieses wieder ausgeschiedene Zinn scheint eine besondere Modifikation zu sein und löst sich nur schwierig, so daß durch diese Selbstreduktion des Zinnchlorürs durch anderweitig gebildeten Wasserstoff die vollständige Lösung des Zinns erheblich verlangsamt wird.

93. Erich Benary und August Schmidt¹⁾: Über einige Carbitthio- und Thiosäure-Derivate von Pyrazolonen.

(Eingegangen am 23. Januar 1924.)

Bei Acylierungsversuchen an Pyrazolonen mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion wurde gelegentlich auch Chlorkohlensäure-ester auf Antipyrin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken gelassen, wobei, wie häufig, Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel verwendet wurde. Dabei zeigte sich die auffallende Tatsache, daß als Reaktionsprodukt ein schwefel-haltiger Körper entstand, offenbar unter Beteiligung des Schwefelkohlenstoffs an der Reaktion, was sich nach Feststellung der Bruttoformel $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S}_2$ bestätigte. Da Chlorkohlensäure-

⁴⁾ W. Vaubel und A. Knocke, Ch. Z. 40, 209 [1916].

¹⁾ vergl. A. Schmidt, Inaug.-Dissertat, Berlin 1923.

ester in Gegenwart von Aluminiumchlorid bekanntlich leicht in Kohlendioxyd und Chloralkyl zerfällt, wurde sodann Bromäthyl an Stelle von Chlorkohlensäure-ester bei der Reaktion verwendet. Dabei resultierte in der Tat dasselbe Produkt. Es entsteht also nach der Gleichung: $C_{11}H_{11}ON_2 + C_2H_5 \cdot Br + CS_2 = C_{11}H_{11}ON_2 \cdot CS_2 \cdot C_2H_5 + HBr$. Man muß dabei Eintritt der Gruppe des $\cdot CS \cdot S C_2H_5$ in das Antipyrin annehmen und zwar in den Pyrazolon-Kern in 4-Stellung, da die Substanz mit salpetriger Säure nicht mehr die typische Nitroso-Reaktion des Antipyrins zeigt. Ihr kommt demnach die Konstitution I zu. Damit steht das Verhalten der Verbindung im Einklang, sowie auch die orangegelbe Farbe, die auf die S-haltige chromophore Gruppe im Molekül zurückzuführen ist.

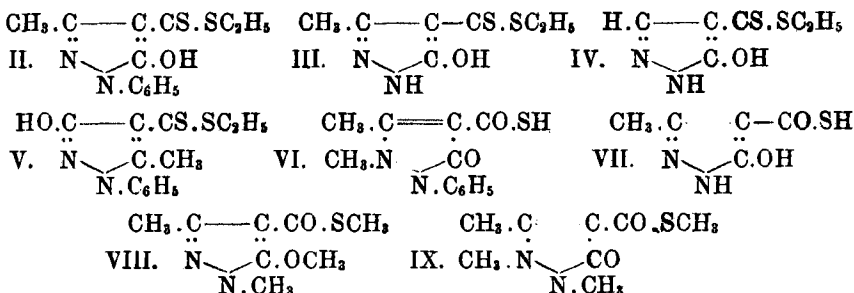
Die analoge Reaktion ließ sich auch bei andern 5-Pyrazolonen durchführen, so gaben das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, das 3-Methyl-5-pyrazolon, sowie das 5-Pyrazolon die entsprechenden geschwefelten Derivate II—IV, die als Enole anzusehen sind, da sie mit alkohol. Eisenchlorid intensive Färbungen zeigten. Versuche mit Thiopyrin verliefen ungünstig, und bei der Übertragung auf das 3-Methyl-5-chlor-pyrazol versagte die Reaktion gänzlich. Dagegen ist sie auch bei 3 Pyrazolonen anwendbar; als Beispiel wurde das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon gewählt, wobei die Verbindung V resultierte.

Die erhaltenen Ester zeigen noch, wie die Pyrazolone selbst, basisches Verhalten; sie lösen sich in konz. Salzsäure und sind daraus mit Wasser unverändert fällbar. Unseres Wissens ist bisher kein Fall bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion bekannt, in dem sich der Schwefelkohlenstoff an der Reaktion beteiligt, auch konnte dies unsererseits bisher bei keinem anderen Ringsystem konstatiert werden. Höchst wahrscheinlich ist die Gegenwart einer beweglichen Methylen- bzw. Methingruppe im Verein mit den basischen Eigenschaften des Ringsystems für das Eintreten der Reaktion Vorbedingung. Ob sie über Zwischenstufen verläuft und event. welche, ließ sich experimentell bisher nicht ermitteln. Daß sich zunächst Schwefelkohlenstoff z. B. an Antipyrin unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid unter Bildung der Säure $R \cdot CS \cdot SH$ anlagert und dann Esterbildung eintritt, ist deshalb unwahrscheinlich, weil bei Abwesenheit von Halogenalkyl oder Chlorkohlensäure-ester gar keine Veränderung des Antipyrins erfolgt. Ob intermediär Vereinigung von $C_2H_5 \cdot Br$ und CS_2 zu $Br \cdot CS \cdot S C_2H_5$ eintritt, muß dahingestellt bleiben, auch ist fraglich, ob die Reaktion vielleicht über ein Bromalkylat als Zwischenstufe vor sich geht.

Die erhaltenen Substanzen gehören einer Klasse von Verbindungen an, denen J. Houben²⁾ den Namen Carbothiosäuren beigelegt hat. Aus den zugehörigen Estern wurden durch Verseifung nicht die freien Carbothiosäuren gewonnen. Bei dem Ester aus Antipyrin entstand bei der Verseifung mit alkohol. Kali unter Abspaltung von Äthylmercaptan die entsprechende Thiosäure VI. Ob ihr die Thiol- oder Thion-Form zukommt, ist unsicher, wahrscheinlicher ist das Vorliegen der Thiol-Form, weil der Methylester der Säure, den man leicht mittels Dimethylsulfats erhält, im Gegensatz zum Äthylester der Carbothiosäure, nur schwach gelblich gefärbt ist. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Thiosäure die chromo-

²⁾ B. 39, 3224 [1906].

phore Gruppe C:S nicht mehr enthält. Auch die Salze zeigen nur schwache Färbung. Im Gegensatz zu dieser Säure ist die Thiosäure VII, die aus dem Carbitiosäure-ester des 3-Methyl-5-pyrazolons entstehen sollte, offenbar äußerst unbeständig und zerfällt leicht unter Rückbildung des Pyrazolons. Nach Verseifung des Esters ließ sich zwar ein sehr unreines Bleisalz fällen, das wohl das Salz der erwarteten Säure enthielt, doch gelang daraus deren Isolierung nicht. Ihre Bildung bei der Verseifung ließ sich mittels Dimethylsulfats nachweisen; dabei läßt sich unter Veresterung und gleichzeitiger Methylierung der hypothetischen Thiosäure bei Ersatz aller Wasserstoffatome eine Substanz isolieren, der eine der Formeln VIII oder IX zuzusprechen ist.



Beschreibung der Versuche.

1 Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-5-carbitiosäure-4-äthylester (I).

Zu 10 g gepulvertem Antipyrin und 10 g Bromäthyl in siedendem Schwefelkohlenstoff fügt man im Laufe von 3 Stdn. 10 g Aluminiumchlorid in Portionen zu je 2 g und kocht dann noch weitere 3 Stdn. Allmählich erfolgt Gelbfärbung und Bildung von zwei Schichten. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rest aus der zähen Masse durch Einstellen ins Vakuum entfernt, dann der übelriechende Rückstand mit Eiswasser zerlegt. Dabei scheidet sich der Carbitiosäure-ester in gelben Flocken aus. Man reinigt am besten durch Lösen in heißer konz. Salzsäure, Filtrieren und Fällern mit Wasser, dann Krystallisation aus Alkohol. Daraus erhält man orangefarbene Blätter, die rein bei 178.5—179° schmelzen, aus Aceton Prismen. Ausbeute höchstens 50%. Bei Verwendung von Chlorkohlensäure-ester an Stelle von Bromäthyl ist sie in diesem Falle geringer.

0.1655 g Sbst.: 0.3505 g CO₂, 0.0833 g H₂O. — 0.1389 g Sbst.: 0.2194 g BaSO₄.

C₁₁H₁₆O N₂S₂. Ber. C 57.49, H 5.52, S 21.93. Gef. C 57.76, H 5.63, S 21.69.

Der Ester ist ziemlich löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, Methylalkohol, nicht in Wasser, Alkalien und Äther. Salpetrige Säure erzeugt keine Nitroverbindung. In Chloroform oder Eisessig verursacht Brom einen intensiv roten Niederschlag, der sich an der Luft unter Bromwasserstoff-Entbindung rasch zersetzt.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-5-thiosäure-4 (VI).

Die Säure gewinnt man beim Kochen des eben beschriebenen Esters mit wäßriger Kalilauge oder besser mit alkohol. Kali während mehrerer Stunden, wobei sich ihr Kaliumsalz allmählich aus der widrig riechenden Lösung abscheidet. Nach dem Umkrystallisieren aus viel Alkohol bildet es weiße Krystalle der Zusammensetzung C₁₂H₁₁O₂N₂S.K.

0.2899 g Sbst.: 0.0869 g K_2SO_4 . — Ber. K 13.66, Gef. K 13.45.

Aus seiner wäßrigen Lösung fällt Salzsäure die freie Säure, aus wenig Alkohol weiche, schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 81—82° bildend. In reinem Zustande sind sie geruchlos. Ihre alkohol. Lösung färbt Eisenchlorid schwarzbraun.

0.0707 g Sbst.: 0.1503 g CO_2 , 0.0315 g H_2O . — 0.1404 g Sbst.: 0.1266 g $BaSO_4$. — 0.1577 g Sbst.: 15.5 ccm N (15.5°, 754 mm).

$C_{12}H_{12}O_2N_2S$. Ber. C 58.04, H 4.87, S 12.91, N 11.29.

Gef. » 58.00, » 4.98, » 12.38, » 11.38.

Das Silbersalz der Säure ist aus der wäßrigen Kaliumsalz-Lösung als weißer, voluminöser, beständiger Niederschlag fällbar; es ist in den üblichen Mitteln unlöslich.

0.2728 g Sbst.: 0.0832 g Ag. — $C_{12}H_{11}O_2N_2S$ Ag. Ber. Ag 30.38, Gef. Ag 30.50.

Beim Versuch, aus dem Salz in Äther mittels Jodäthyls den Ester zu erhalten, resultierte nur eine minimale Menge einer weißen, bei 105° schmelzenden Substanz. Dagegen gelingt die Darstellung des Methylesters leicht aus der Säure beim Schütteln der stets schwach alkalisch gehaltenen Lösung mit Dimethylsulfat. Aus viel Wasser bildet er weiße, manchmal gelblich gefärbte Nadeln, die $1\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser enthalten, das bei mehrtägigem Stehen im Exsiccator völlig entweicht. Der Ester schmilzt lufttrocken bei 95°, wasserfrei bei 113—114°.

0.1371 g Sbst.: 0.2997 g CO_2 , 0.0639 g H_2O . — 0.1666 g Sbst. 15.9 ccm N (19.5°, 759 mm). — 0.1243 g Sbst.: 0.1156 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{14}O_2N_2S$. Ber. C 59.51, H 5.37, N 10.68, S 12.22.

Gef. » 59.64, 5.22, 10.94, » 12.18.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und verd. Salzsäure, nicht in Äther. Eine Eisenchlorid-Reaktion gibt sie nicht.

1-Phenyl 3-methyl-pyrazolon-5-carbithiosäure-4-äthylester (II).

Die Herstellung erfolgt analog der Verbindung aus Antipyrin aus 20 g 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, 120 ccm CS_2 , 40 g Chlorkohlensäure-ester und 40 g Aluminiumchlorid. Ausbeute ca. 20%. Mit Bromäthyl ist sie geringer. Aus Alkohol bildet der Ester grüngelb gefärbte Prismen vom Schmp. 81—82°. Sein Pulver ist hellgelb.

0.1342 g Sbst.: 0.2750 g CO_2 , 0.0586 g H_2O . — 0.0931 g Sbst.: 8.15 ccm N (17°, 768 mm).

$C_{13}H_{14}ON_2S_2$. Ber. C 56.07, H 5.07, N 10.07. Gef. C 55.89, H 4.89, N 10.26.

Die Substanz ist leicht löslich in organischen Mitteln, ebenso in starker Salzsäure, aus der Wasser wieder fällt. Beim Stehen mit alkohol. Kali erfolgt keine Veränderung. Eisenchlorid erzeugt in der alkohol. Lösung eine schwarze Färbung.

3-Methyl-pyrazolon-5-carbithiosäure-4-äthylester (III).

Aus 3-Methyl-5-pyrazolon³⁾, Bromäthyl (hier besser als Chlorkohlensäure-ester) und $AlCl_3$ in CS_2 , wie früher bei 6-stdg. Sieden. Ausbeute höchstens 40%. Das Rohprodukt wird zur Reinigung aus Sodalösung oder Natronlauge mit Mineralsäure gefällt. Aus Alkohol gewinnt man derbe, orangefarbene Prismen vom Schmp. 186°, aus Ligroin sternförmig gruppierte Nadeln.

0.1613 g Sbst.: 0.2437 g CO_2 , 0.0735 g H_2O . — 0.1332 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 760 mm).

$C_7H_{10}ON_2S_2$. Ber. C 41.55, H 4.98, N 13.85. Gef. C 41.21, H 5.09, N 13.70.

³⁾ Dessen Isonitrosoverbindung schmilzt entgegen den Angaben von Curtius, J. pr [2] 50, 512, nicht bei 194°, sondern bei 220—221°.

Der Ester ist aus heißer starker Salzsäure umkrystallisierbar, er ist unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkalien, wenig in Äther, mäßig in Eisessig, Benzol, Chloroform, Aceton. Mit alkohol. Eisenchlorid entsteht eine grünschwarze Färbung, mit Brom in Eisessig ein unbeständiger, roter Niederschlag. Siedendes alkohol. Kali wirkt nicht ein, dagegen 16-proz. wäßriges Alkali bei 4-stdg. Kochen; dabei wird Äthylmercaptan abgespalten. Aus der entstandenen Lösung entweicht beim Ansäuern mit Essigsäure Schwefelwasserstoff. Nach dessen Entfernung mittels eines Luftstroms fällt Bleiacetat ein gelbes, noch S-haltiges, unreines Salz mit 49,85% Pb-Gehalt. Beim Zerlegen dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff in wäßriger Suspension hinterblieb beim Eindunsten der Lösung 3-Methyl-5-pyrazolon.

1.2.3-Trimethyl- bzw. 1.2.5-pyrazolon-5-thiosäure-4-methylester (VIII oder IX).

Die Substanz fällt aus, wenn man die bei der eben beschriebenen Verseifung erhaltene alkalische Lösung bis zur schwachen alkalischen Reaktion mit Mineralsäure abstumpft und dann unter stetem Schütteln bei stets schwach alkalisch gehaltener Lösung portionenweise mit Dimethylsulfat versetzt. Aus viel heißem Wasser gewinnt man weiße oder schwach gelblich gefärbte Nadelchen, die bei 115,5° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol und Chloroform, wenig in Äther und Benzol, kaum in kaltem Wasser.

0.0937 g Sbst. 0.1655 g CO₂, 0.0502 g H₂O. — 0.1005 g Sbst.: 12.4 ccm N (19°, 760 mm). 0.1062 g Sbst.: 0.1225 g BaSO₄.

C₈H₁₂O₂N₂S. Ber. C 47.97, H 6.04, N 14.10, S 16.01.

Gef. » 48.19, » 5.99, » 14.15, 15.84.

Eine Eisenchlorid-Reaktion zeigt die Substanz nicht.

5-Pyrazolon-carbithiosäure-4-äthylester (IV)

entsteht aus 1 g 5-Pyrazolon, 7 ccm CS₂, 3 g Bromäthyl (bzw. Chlorkohlensäure-ester) und 3 g AlCl₃ bei 6-stdg. Erhitzen. Nach dem Umfällen aus Sodalösung erhält man aus Alkohol rotbraune vierseitige Prismen, die bei 184—185° schmelzen.

0.1091 g Sbst.: 0.1531 g CO₂, 0.0399 g H₂O. — 0.1144 g Sbst.: 0.2821 g BaSO₄.

C₆H₈ON₂S₂. Ber. C 38.26, H 4.19, S 34.06. Gef. C 38.20, H 4.09, S 33.87.

Der Ester ist leicht löslich in Sodalösung und auch in konz. Salzsäure. Aus letzterer fällt ihn wenig Wasser in Krystallen. Alkohol. Eisenchlorid erzeugt eine intensive grünschwarze Färbung.

1 Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon-carbithiosäure-4-äthylester (V).

Aus 1 g 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon⁴⁾, 7 ccm CS₂, 3 g Bromäthyl und 2 g AlCl₃ bei 2—3-stdg. Sieden. Das übelriechende Reaktionsprodukt wird nach dem Zerlegen mit Eis allmählich fest, rascher beim Anreiben mit Alkohol. Daraus erhält man glänzende orangegelbe Blättchen vom Schmp. 114°.

0.1108 g Sbst.: 0.2285 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.1843 g Sbst.: 0.3073 g BaSO₄.

C₁₃H₁₄ON₂S₂. Ber. C 56.07, H 5.07, S 23.04. Gef. C 56.26, H 5.27, S 22.90.

Die Substanz ist außer in Alkohol leicht löslich in Aceton, Benzol, Ligroin, Essigester und Sodalösung, schwer in Äther. In heißer starker Salzsäure löslich, fällt sie beim Erkalten oder Verdünnen krystallinisch aus. In alkohol. Lösung bewirkt Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung.

⁴⁾ K. Meyer, B. 36, 717 [1903].

Thiopyrin⁵⁾, CS₂, Bromäthyl bzw. Chlorkohlensäure-ester und AlCl₃ lieferten bei der üblichen Aufarbeitung nur geringe Mengen einer aus Alkohol in gelben, soda-unlöslichen Krystallen sich abscheidenden Substanz vom Schmp. 166°, wahrscheinlich lag der entsprechende Carbitiosäure-ester vor.

94. Wilhelm Schneider, Karl Gaertner und Alfred Jordan: Über neue Reaktionen der *N*-Alkyl-[methylen-dihydro-pyridine und -chinoline].

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 21. Januar 1924.)

Zersetzt man quartäre Salze von α - oder γ -methylierten Pyridinen bzw. Chinolinen mit Alkali, so bilden sich aus den Ammoniumhydroxyden über die Pseudobasen hinweg unter Wasserabspaltung gelbe bis rote Substanzen, in denen man dihydrierte Methylenverbindungen der Cyclamine zu sehen hat. Diese Methylenbasen sind zumeist nicht krystallisierbare, außerordentlich reaktionsfähige und darum rasch veränderliche, insbesondere durch den Luft-Sauerstoff leicht oxydierbare Stoffe, die man infolgedessen nur in Form amorpher Fällungen erhält oder deren Existenz nur in Lösungen zu vermuten ist. Man kann sie nach einem Vorschlage von H. Decker¹⁾ als Methylen-pyridane bzw. chinolane oder auch nach O. Mumm²⁾ als Pyridon- bzw. Chinolonmethide bezeichnen.

Eine mit ihnen verwandte Verbindung hat Brunner³⁾ aus dem Jodmethylat des 2.3.3-Trimethyl-indolenins erhalten. Diese bildet ein destillierbares Öl von definierter Zusammensetzung und geringerer Veränderlichkeit und konnte als 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin charakterisiert werden. In neuester Zeit hat weiter W. König⁴⁾ eine entsprechende Methylenbase der Acridin-Reihe, das 9-Methylen-10-methyl-9.10-dihydroacridin krystallisiert bereitet. Die erste krystallisierte Methylen-dihydropyridin-Verbindung hat uns eine jüngst erschienene Arbeit von O. Mumm und G. Hingst⁵⁾ kennen gelernt. Sie wird aus dem Dimethylsulfat-Anlagerungsprodukt des Kollidin-dicarbonsäureesters durch Alkali-Einwirkung erhalten.

Der eine von uns (Schneider) hat vor zwei Jahren mit F. Seebach⁶⁾ aus einem *N*-Phenylamino-methyl-diphenyl-pyridiniumjodid eine krystallisierte, blaue Anhydrobase dargestellt, für welche ebenfalls die Struktur eines Methylen-dihydropyridin-Derivates in Frage kommt. Es war damals beobachtet worden, daß diese Base sich in Schwefelkohlenstoff mit roter Farbe auflöst und zwar unter Umsetzung mit dem Lösungsmittel.

Die weitere Verfolgung dieser Reaktion hat ergeben, daß allgemein Methylen-pyridane und ebenso auch Methylen-chinolane mit Schwefelkohlenstoff reagieren. Während in der Chinolin-Reihe jedoch bisher keine definierten Reaktionsprodukte zu isolieren waren, bilden die Methylen-dihydropyridine gut krystallisierende, sehr beständige, gelbe Verbindungen, die durch Zusammentritt von je einem Molekül Me-

⁵⁾ Michaelis und Bindewald, A. 320, 4 [1902].

¹⁾ B. 38, 2496 [1905]. ²⁾ B. 56, 2302 [1923]. ³⁾ B. 37, 4227 [1904].

⁴⁾ B. 56, 1547 [1923]. ⁵⁾ B. 56, 2301 [1923]. ⁶⁾ B. 54, 2285 [1921].