

2. Wird der Versuch im Luftstrom statt in einer Wasserstoff-Atmosphäre ausgeführt, so entsteht in großer Menge Benzal-benzylamin (Sdp.₂₀ 180°).

3. In Stickstoff werden von letzterem 10–15% gebildet, der Rest ist Dibenzylamin.

Bis-[β-phenyl-äthyl]-amin aus [β-Phenyl-äthyl]-amin.

Der Versuch, (wie oben unter 1 beschrieben) mit [β-Phenyl-äthyl]-amin ausgeführt, ergibt als Reaktionsprodukt Bis-[β-phenyl-äthyl]-amin in einer Ausbeute von 88%. Das Chlorhydrat der Base schmilzt bei 265°.

Der Einfluß des Lösungsmittels,

Der Einfluß des Lösungsmittels bzw. der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Reaktion wurde durch Messung der in 30 Min. entwickelten Ammoniak-Menge ermittelt. Der Einfluß ist, wie nachfolgende Tabelle zeigt, beträchtlich. Besonders auffallend ist es, daß Xylol besser wirkt als das höher siedende Cumol.

Lösungsmittel	Temperatur	gebildetes NH ₃
Benzol	80°	1.8%
Toluol	111°	2.7%
Xylol	140°	50%
Cumol	170°	15%

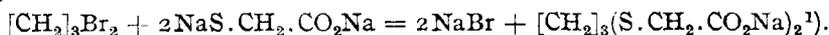
Unter der Annahme, daß die schlechte Cumol-Wirkung auf Verunreinigungen zurückzuführen sei, wurden Vergiftungsversuche angestellt, bei denen jedoch erst bei extrem hohen Dosen ein Einfluß zu erkennen war. Weitere Mitteilungen folgen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, mit deren Unterstützung ein Teil unserer Versuche ausgeführt wurde, sagen wir auch an dieser Stelle unseren Dank.

9. K. Rothstein: Zur Kenntnis der Trimethylen-bis-thioglykolsäure.

(Eingegangen am 8. November 1924.)

Auf Anregung des Hrn. Prof. L. Ramberg habe ich vor mehreren Jahren eine Untersuchung der Trimethylen-bis-thioglykolsäure ausgeführt, deren wichtigste Ergebnisse unten mitgeteilt werden. Die Säure entsteht bei Umsatz von Trimethylenbromid mit der alkalischen Lösung der Thioglykolsäure.



Neben den komplexen Platinverbindungen, über welche eine Untersuchung von V. Holmqvist demnächst erscheinen wird²⁾, sind die unten beschriebenen übersauren Salze des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums für die Trimethylen-bis-thioglykolsäure charakteristisch.

¹⁾ Ramberg und Tiberg, Einige komplexe Verbindungen der Äthylen-thioglykolsäure, B. 47, 730 [1914]; Tiberg, Zur Kenntnis der Äthylen-thioglykolsäure und ihrer Oxydationsprodukte, B. 49, 2024 [1916]. Siehe auch Tiberg, B. 49, 2029 [1916], und Tiberg, Dissertat., Upsala 1924. — Über Komplexverbindungen der Sulfidcarbonsäuren siehe weiter Ramberg, Z. a. Ch. 50, 439 [1906]; B. 43, 580 [1910], 46, 1696, 2353, 3886 [1913]; Lunds Univ. Årsskrift N. F. [2] 10, Nr. 2 [1913]. Tyden, Dissertat., Lund 1911. Weiter auch die komplexen Sulfidverbindungen von Tschugaeff und Schlopin, Z. a. Ch. 82, 413 [1913].

²⁾ V. Holmqvist, Dissertat., Upsala.

Nachdem festgestellt worden war, daß Trimethylenbromid mit wäßrig-alkalischen Lösungen der Thioglykolsäure viel zu langsam reagiert, wurde nach folgender Vorschrift gearbeitet: Zu einer Lösung von 37 g 80-proz. NaOH (Kahlbaum = K) (4 Mol.) in 135 ccm Wasser und 125 ccm 97-proz. Alkohol werden 34.8 g (2 Mol.) Thioglykolsäure (Sdp.₂₀ 95–97°, nach Holmberg-Biilmann hergestellt) zugesetzt. Die Lösung teilt sich in zwei Schichten. Das Gemisch wird nach und nach mit 38.2 g Trimethylenbromid (K) in kleinen Portionen versetzt; hierbei wird der entwickelten Wärme halber zweckmäßig gekühlt. Nach 10 Min. langem Schütteln wird die Emulsion plötzlich und vollständig klar. Nachdem die Lösung zur Beendigung der Reaktion 24 Stdn. gestanden ist, werden die Lösungsmittel am Wasserbad entfernt, die trockene Masse in 100 ccm Wasser gelöst und mit einer kalten Mischung von 91 g 98-proz. Schwefelsäure und 230 ccm Wasser versetzt. Die freigemachte Säure wird nun aus der Lösung durch 10-malige Extraktion mit je 75 ccm Äther ausgezogen. Nach dem Entfernen des Äthers verblieb eine goldgelbe Flüssigkeit, die nach mehrstündigem Stehen an der Luft fest wurde. Die erstarrte Masse wog 45.5 g, also mehr als theoretisch zu erwarten war, was auf eingeschlossener Feuchtigkeit beruht. Nach einwöchigem Trocknen an der Luft verlor die pulverförmige Säure über konz. Schwefelsäure 3.5% an Gewicht. Schmp. 64–66° (lufttrocken). Schmp. der reinen Substanz 71.6°.

0.1492 g Sbst.: 11.22 ccm 0.1170-n. Barytwasser. — 0.1748 g Sbst.: 0.3886 g BaSO₄.
C₇H₁₂O₄S₂ (224.25). Ber. Äq.-Gew. 112.13, S 28.59. Gef. Äq.-Gew. 113.7, S 30.6.

Die Rohsubstanz wurde durch Umkrystallisation aus Wasser gereinigt. Hierbei schied sich die Säure in dünnen, farblosen Blättchen (Doppelbrechung NaD 0.023) ab. Bei Zimmertemperatur war die Löslichkeit der Säure derart gesteigert, daß sie zur Krystallisation in einen kalten Raum (+5°) gestellt wurde. Die Krystalle wurden unter Kühlung mit Eis abgesogen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren betrug das Äquivalentgewicht 112, und die Krystallmasse war rein weiß³⁾. Dabei durfte nicht viel über den Schmelzpunkt der feuchten Substanz (ca. 60°) erwärmt werden, weil die Säure sich sonst gelb färbte. Diese Gelbfärbung bei längerem Erwärmen wurde bei mehreren der Salze beobachtet. Das neutrale Natriumsalz wurde sogar in der Kälte langsam punktweise gelb. Die übersauren Salze scheinen weniger empfindlich zu sein. Die Löslichkeit der reinen Säure bei 10° wurde zu 55 g pro Liter ermittelt. Schmp. 2-mal umkrystallisiert: 70.1°, 5-mal: 71.5° 10-mal: 71.6° (korr.). Spez. Gew. *d*¹⁸ (fest) 1.492.

0.1222 g Sbst. (5-mal umkrystallisiert und an der Luft getrocknet): 9.31 ccm 0.1170-n. Barytwasser.

C₇H₁₂O₄S₂. Ber. Äq.-Gew. 112.13. Gef. Äq.-Gew. 112.1.

0.3076 g Sbst.: 0.4238 g CO₂, 0.1297 g H₂O. — 0.1111 g Sbst.: 0.2313 g BaSO₄.
C₇H₁₂O₄S₂. Ber. C 37.47, H 5.40, S 28.59. Gef. C 37.58, H 5.45, S 28.59.

Die Leitfähigkeit der Säure in wäßriger Lösung bei 25° wurde an einem 10-mal umkrystallisierten Präparat in üblicher Weise bestimmt. In der Tabelle sind die Bezeichnungen von Ostwald-Luther 1910 benutzt. Die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers betrug 3.10⁻⁶ und wurde vernachlässigt. Der Widerstand *n*₅₀-KCl-Lösung im Gefäß 30.50 + 0.05 Ohm.

³⁾ Auch die geschmolzene Säure, sowie alle hier beschriebenen Verbindungen sind in reinem Zustande ganz farblos.

Von den Messungen werden hier zwei Serien a und b mitgeteilt.

v	W Ohm		μ_v	α	k. 10 ⁵	
	a	b			a	b
16	49.3	49.3	27.40	0.0745	37.5	37.5
32	69.8	70.2	38.75	0.1052	38.6	38.3
64	100.4	100.5	53.85	0.1462	39.2	39.1
128	145.2	145.5	74.50	0.2024	40.1	40.0
256	212.9	213.0	101.4	0.276	41.0	41.0
512	317	316	136.3	0.370	43	43
1024	480	476	180	0.489	46	47.

Aus den Ziffern geht hervor, daß die sekundäre Dissoziation sich stark geltend macht, was nicht überrascht.

Methylester: 7 g Säure und 3.7 g Methylalkohol wurden mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und 1.5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Es bildeten sich zwei goldgelbe Schichten, die untere, der Ester, wurde mit Wasser gewaschen und mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet und gab bei 207–208° (15 mm) eine Fraktion, die 4.75 g wog. Ausbeute 61%. d_4^{16} 1.210.

0.2061 g Sbst.: 0.3238 g CO₂, 0.1209 g H₂O. — 0.4185 g Sbst.: 0.7617 g BaSO₄.
C₇H₁₆O₄S₂. Ber. C 42.82, H 6.39, S 25.41. Gef. C 42.86, H 6.56, S 25.00.

Äthylester: Darstellung analog der des Methylesters. Ausbeute 63% bei 224–225° und 23 mm. Beide Ester waren farblose ölige Flüssigkeiten. d_4^{16} 1.143.

0.3061 g Sbst.: 0.5000 g BaSO₄. — C₁₁H₂₀O₄S₂. Ber. S 22.87. Gef. S 22.44.

Amid: Die Ester wurden mit 25-proz. Ammoniak geschüttelt. Ausbeute quantitativ. Ein weißes Pulver, das nicht einmal unter dem Mikroskop Krystalle erkennen ließ. In kaltem Wasser unlöslich, wird es von heißem Wasser zum krystallinischen Ammoniumsalz hydrolysiert. Schmp. 127°.

4.29 mg Sbst.: 5.87 mg CO₂, 2.97 mg H₂O. — 7.189 mg Sbst.: 0.831 ccm N (27°, 731 mm). — 0.1162 g Sbst.: 0.2417 g BaSO₄.

C₇H₁₄O₂N₂S₂. Ber. C 37.80, H 6.35, N 12.61, S 28.85. Gef. C 37.4, H 7.75, N 12.65, S 28.57.

Neutrales Natriumsalz, Na₂An + H₂O: Wasserklare Krystallblätter von Doppelbrechung NaD 0.028.

0.2233 g Sbst.: 0.0143 g Verlust (bei 100°), 0.1108 g Na₂SO₄. — 2.667 mg Sbst. (klares Krystallblatt): 0.167 mg Verlust (bei 100°).

C₇H₁₀O₄S₂Na₂ + H₂O. Ber. H₂O 6.29, Na 16.07. Gef. H₂O 6.40, 6.27, Na 16.05.

Saures Natriumsalz, NaHAN: Äquivalent-Gewicht gef. 247.6; ber. für NaHAN 246.2. Deutliche Doppelbrechung, die nicht gemessen werden konnte. d_4^{20} 1.568 ± 0.005.

9.08 mg Sbst.: 2.62 mg Na₂SO₄. — C₇H₁₁O₄S₂Na. Ber. Na 9.34. Gef. Na 9.35.

Neutrales Kaliumsalz, K₂An + H₂O: Doppelbrechung NaD 0.035. d_4^{20} 1.700 ± 0.005.

6.242 mg Sbst.: 3.392 mg K₂SO₄. — 9.105 mg Sbst.: 0.520 mg Verlust (bei 110°).

C₇H₁₀O₄S₂K₂ + H₂O. Ber. K 24.55, H₂O 5.67. Gef. K 24.38, H₂O 5.71.

Übersaures Kaliumsalz, K₂An, 2H₂An: Schmp. 147–149°.

15.140 mg Sbst.: 3.225 ccm 0.02493-n. Barytwasser. — 9.601 mg Sbst.: 2.192 mg K₂SO₄. — 12.16 mg Sbst.: 2.79 mg K₂SO₄.

C₇H₁₀O₄S₂K₂, 2 C₇H₁₂O₄S₂. Ber. Äq.-Gew. 187.25, K 10.44.

Gef. „ 188.2, „ 10.25, 10.30.

Auf 1 Atom K kommt in diesem Salz 1.5 Mol. Säure. Um zu versuchen, ob die K-Atome noch mehr Säure binden könnten, wurde zu einer Lösung von 4 Mol. Säure

1 Mol. Pottasche gesetzt, was ein Salz von der Formel $\text{KHA}n, \text{H}_2\text{A}n$ entspricht oder besser 1 Atom K auf 2 Mol. Säure. Aus der Lösung wurde aber das eben beschriebene Salz $\text{K}_2\text{A}n, 2 \text{H}_2\text{A}n$ noch besser krystallisiert erhalten.

Übersaures Rubidiumsalz $\text{Rb}_2\text{A}n, 2 \text{H}_2\text{A}n$: Schmp. $> 160^\circ$ unscharf.

10.67 mg Sbst.: 2.045 ccm 0.02493-n. Barytwasser. — 28.60 mg Sbst.: 8.86 mg Rb_2SO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2\text{Rb}_2, 2 \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$. Ber. Äq.-Gew. 210.4, Rb 20.32. Gef. Äq.-Gew. 209.3, Rb 19.81.

Übersaures Cäsiumsalz, $2 \text{Cs}_2\text{A}n, 5 \text{H}_2\text{A}n$: Schmp. etwa 130° .

20.58 mg Sbst.: 3.878 ccm 0.02493-n. Barytwasser. — 9.920 mg Sbst.: 3.453 mg Cs_2SO_4 .

$2 \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2\text{Cs}_2, 5 \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$. Ber. Äq.-Gew. 209.7, Cs 25.37. Gef. Äq.-Gew. 212.3, Cs 25.56
Neutrales Bariumsalz.

6.490 mg Sbst.: 4.090 mg BaSO_4 — $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2\text{Ba} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 37.27. Gef. Ba 37.08

Die für eine Löslichkeitsbestimmung verwendete Salzmasse gab nach dem Trocknen bei 100° die theoretische Zahl — Ba 37.28.

Neutrales Magnesiumsalz.

34.50 mg Sbst. verloren bei 135° 7.40 mg. — 20.62 mg Sbst. (wasserfrei): 3.40 mg MgO .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2\text{Mg} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 22.6. Gef. H_2O 21.4.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4\text{Mg}$. Ber. Mg 9.86. Gef. Mg 9.94.

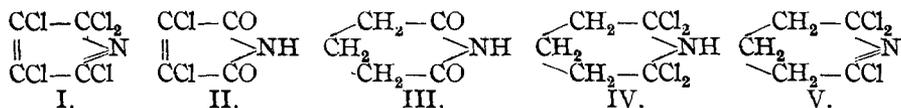
10. J. Bredt und Assen Iwanoff: Über die Bildung von Campher- und Chlor-campher-*sek.-tert.-nitrilsäure-chlorid* aus Camphersäure-imid mittels Phosphorpentachlorids.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 8. November 1924.)

Das Verhalten von Imiden zweibasischer Säuren gegen Phosphorpentachlorid ist von verschiedenen Seiten bereits untersucht worden¹⁾. Die Einwirkung verläuft meist nach zwei Richtungen: Es kann in dem Rest — CO.NH.CO — der Sauerstoff ganz oder teilweise durch Chlor ersetzt werden, außerdem kann in dem übrigen Rest noch Substitution von Wasserstoff durch Chlor erfolgen. Findet die erstere Umsetzung statt, so entstehen sehr reaktionsfähige Chloride, tritt zugleich auch die zweite Reaktion ein, so bleiben beim Zersetzen mit Wasser chlor-haltige Verbindungen zurück, in denen das Chlor sehr fest gebunden ist.

Beispielsweise entsteht nach Anschütz aus Succinimid und Phosphorpentachlorid Pentachlor-pyrrol (I), welches beim Zersetzen mit Wasser Dichlor-maleinimid (II) gibt. Dasselbe Pentachlor-pyrrol entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlor-maleinimid.



¹⁾ Bernthsen, B. **13**, 1047 [1880]; Bernheimer, G. **12**, 283 [1882]; Ciamician und Silber, B. **17**, 554 [1884]; Wallach, B. **13**, 520 [1880]; A. **214**, 242 [1882]; Kauder, J. pr. [2] **31**, 1—36 [1886]; B. **18**, Ref. 184 [1885]; Anschütz, B. **21**, 957 [1888], **24**, Ref. 446 [1891], **28**, 57 [1895]; A. **295**, 27 [1895]; Jesurun, B. **26**, 2293 [1893], **29**, 2295 [1896]; Mannessier, G. **44**, I 698 [1914]; C. **1914**, II 1152.