

Die kryoskopische Ermittlung des Molekulargewichts in Benzol lieferte:

0.4007 g Sbst. in 28.2 g Benzol: $\Delta = 0.251^\circ$. Ber. M 300. Gef. M 295.

Die Bestimmung des bei der Verseifung mit alkohol. Lauge freier werdenden Äthylamins erfolgte durch Auffangen in überschüssiger titrierter Säure.

0.1973 g Sbst.: 25.2 ccm n_{10} -HCl. — 0.2143 g Sbst.: 27.7 ccm n_{10} -HCl.

Das sind beidemale rund 96% der berechneten Äthylamin-Menge.

Die Untersuchung wurde im Laboratorium von Hrn. Prof. O. Höning Schmid ausgeführt. Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat sie durch Gewährung eines Stipendiums ermöglicht, wofür ich meinen ergebensten Dank zum Ausdruck bringe.

372. Alwin Meuwsen: Über das Trithiazyltrichlorid, $(NSCl)_3$.

(Eingegangen am 12. August 1931.)

Wie man Chlor- und Bromcyan als Halogen-Substitutionsprodukte des Cyanwasserstoffs betrachtet, so kann man die in der Literatur beschriebenen Verbindungen $N_4S_4Cl_4$ und $N_4S_4Br_4$ als Abkömmlinge des Tetrahydro-schwefelstickstoffs ansehen. Das Chlorid wurde bereits 1880 von Demarçay¹⁾ durch Einwirkung von Chlor auf in Chloroform suspendierten Schwefelstickstoff erhalten. Andreocci²⁾ und zur selben Zeit auch Muthmann und Seitter³⁾ bestätigten im wesentlichen die Angaben von Demarçay und legten als Größe des Molekulargewichts die 4-fache der von Demarçay angegebenen einfachen Formel $NSCl$ fest.

Eine Durchsicht der nur von Andreocci veröffentlichten Zahlenangaben zeigte, daß die Verbindung nicht in ganz reinem Zustande zur Analyse gebracht sein konnte. Ihre Reindarstellung gelang nun, wie im experimentellen Teile näher beschrieben ist; die prozentische Zusammensetzung $NSCl$ konnte bestätigt werden. Dagegen ergaben alle in Benzol als Lösungsmittel ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen durch Gefrierpunkts-Erniedrigung einwandfrei, daß das Chlorid im Gegensatz zu den Angaben von Andreocci und Muthmann nur trimer und nicht tetramer ist. Seine Formel ist daher $(NSCl)_3$.

Clever und Muthmann⁴⁾ haben durch Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefelstickstoff tief bronzefarbene Prismen von der Zusammensetzung $NSBr$ erhalten. Da der Körper nach Angabe der Autoren in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde seine Molekelgröße nur in Analogie zum Chlorid als $N_4S_4Br_4$ festgelegt. Im Hinblick auf die neu vorgenommenen Bestimmungen beim Chlorid dürfte auch das unlösliche Bromid nur als trimerer Körper $(NSBr)_3$ zu betrachten sein.

Das reine Chlorid, durch Behandeln einer Schwefelstickstoff-Suspension in Tetrachlorkohlenstoff mit Chlor dargestellt und aus dem gleichen Medium umkrystallisiert, stellt hellgelbe bis grünlichgelbe, schön ausgebildete, glänzende Krystalle dar. Feuchtigkeit trübt die Krystall-Oberfläche sofort. Wasser und besonders Lauge wirken in heftiger Reaktion unter Schwarz-

¹⁾ E. Demarçay, Compt. rend. Acad. Sciences 91, 854 [1880].

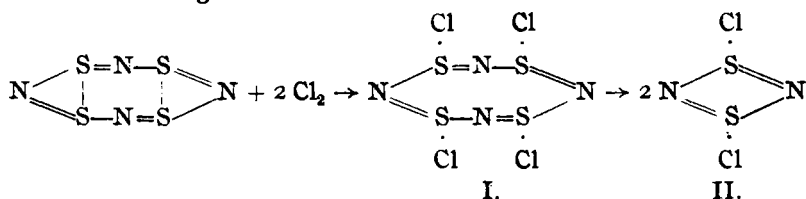
²⁾ A. Andreocci, Ztschr. anorgan. Chem. 14, 246 [1897].

³⁾ W. Muthmann u. E. Seitter, B. 30, 627 [1897].

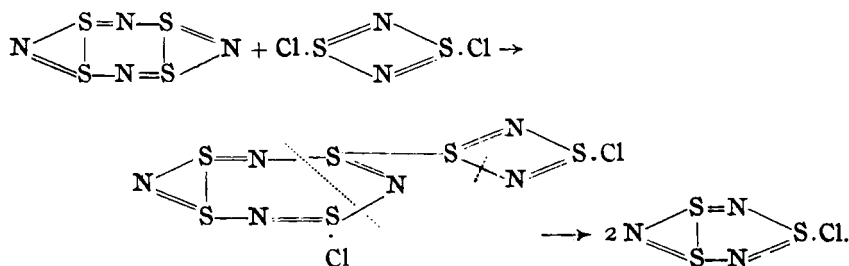
⁴⁾ A. Clever u. W. Muthmann, B. 29, 340 [1896].

färbung und Rauch-Entwicklung ein, während verd. Säuren die Verbindung viel ruhiger zersetzen. Am besten ist sie unter Tetrachlorkohlenstoff haltbar, in trockenem Zustande ist sie nur wenige Tage beständig. Sie löst sich spielend in Schwefelkohlenstoff, weniger leicht und ohne Erwärmen auch erheblich langsamer in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff zu gelb gefärbten Lösungen, die sich bei Erhitzen unter Auftreten einer schön smaragdgrünen Farbe zersetzen. Andere Solvenzien, wie Äther und Chloroform, lösen zwar teilweise, aber unter Abscheidung weißer Flocken.

Überraschend ist die Größe des an der reinen Substanz neu ermittelten Molekulargewichtes, das eindeutig der Formel $(NSCl)_3$ entspricht. Denn nichts wäre einfacher zu erklären, als daß im Schwefelstickstoff N_4S_4 die beiden S—S-Ketten durch Einwirkung des Halogens gesprengt und die neu entstandenen Valenzen durch Chlor oder Brom abgesättigt werden (Formel I). Man kann nun annehmen, daß sich dieser Vorgang auch tatsächlich zuerst abspielt, aber die so entstandene Molekel $(NSCl)_4$ ist zu groß geworden, sie spaltet sich in zwei gleiche Hälften:



Das ist der nämliche Vorgang, der bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Schwefelstickstoff durch Molekulargewichts-Bestimmung des erhaltenen Spaltproduktes geprüft wurde⁵⁾. Nur ist der hier entstandene Körper $(NSCl)_2$ (II) anscheinend von recht kurzer Lebensdauer: er reagiert gleich weiter mit noch vorhandenem Schwefelstickstoff, und zwar wieder unter Lösung einer S—S-Bindung:

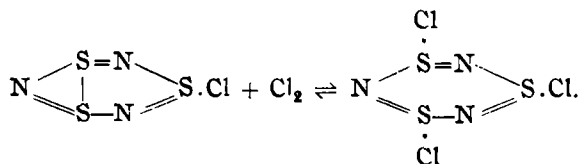


Das nicht einfache Reaktionsprodukt zerfällt sofort in Richtung der punktierten Linien in zwei gleiche Molekeln einer Verbindung $(NS)_2Cl$. Einen Körper dieser Zusammensetzung hat bereits Demarçay⁶⁾ durch Erwärmen von Schwefelstickstoff mit einer Lösung seines Chlorides in Chloroform als kupferrote, sehr feuchtigkeitsempfindliche Nadeln erhalten. Wenn Demarçay auch noch keine Angaben über die Konstitution dieser Verbindung machen konnte, so erscheint es doch einleuchtend, daß bei

⁵⁾ A. Meuwsen, B. 64, 2310 [1931].

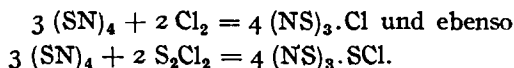
⁶⁾ E. Demarçay, loc. cit.

weiterer Einwirkung von Halogen daraus die Verbindung (NSCl)₃ entstehen kann:



Versuche, das Halogen im Trithiazyltrichlorid durch andere Substituenten zu ersetzen, schlugen bislang fehl, da stets weitgehende Zersetzung eintrat. Bei vorsichtiger Verseifung des Chlorides wird sämtlicher Stickstoff als Ammoniumsalz erhalten, ein Beweis dafür, daß im Molekül keine N—N-Bindung vorhanden ist.

Es ist recht wahrscheinlich, daß man im wesentlichen das gleiche eben entwickelte Reaktionsschema auch auf die Reaktion zwischen Schwefelchlorür und Schwefelstickstoff⁷⁾ anwenden kann:



Man hat nur an Stelle des Chlors die (S₂Cl)₂-Molekel zu setzen, und ein mehr gradueller Unterschied zwischen beiden Reaktionen liegt darin, daß Schwefelchlorür nicht mehr auf das der roten Verbindung (NS)₃·Cl entsprechende (NS)₃·S·Cl, dem Thi

Beschreibung der Versuche.

In einen 250 ccm fassenden Kolben mit Einheitsschliff⁸⁾ bringt man 4 g Schwefelstickstoff, den man mit 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff oder 15 ccm Chloroform überdeckt. Nun leitet man unter stetem Schütteln einen lebhaften Strom von vollkommen trockenem Chlor ein. Nach etwa 10—15 Min. ist sämtlicher Schwefelstickstoff unter Bildung einer blutroten Lösung verschwunden. Den mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben läßt man zur Krystallisation 12 Stdn. ruhig stehen. Dann wird die rote Mutterlauge mit Hilfe von trockenem Stickstoff in einen zweiten Schliffkolben hinübergedrückt. Nach neuerlicher Zugabe von 4 g Schwefelstickstoff kann man die gleiche Mutterlauge zu mehreren Darstellungen des Chlorides benutzen.

Die zurückgebliebenen feuchten und sorgfältig von ganz trockenem Stickstoff überspülten Krystalle versetzt man 2-mal mit je 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff (nicht Chloroform!), schüttelt jedesmal gut um und drückt die

⁷⁾ E. Demarçay, Compt. rend. Acad. Sciences **91**, 1066 [1880].

⁸⁾ Benutzt wurden die von der Firma Greiner & Friedrichs, Stützerbach i. Thür., in den Handel gebrachten Einheitsschliffgeräte, die sehr zu empfehlen sind.

Waschflüssigkeit in einen gesonderten Kolben. Nun evakuiert man da die Krystalle enthaltende Gefäß an der Wasserstrahlpumpe und hält Wasserdampf durch zwei vorgelegte, lange Chlorcalciumröhren von der trocknenden Substanz fern. War Zutritt von Feuchtigkeit bei allen Operationen sorgfältig vermieden worden, so dürfen beim Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs keine braunen oder gar schwarzen Ränder an den Krystallen auftreten. Ihre Farbe bleibe vielmehr rein gelb. — Aus 4 g Schwefelstickstoff bekommt man durchschnittlich die gleiche Menge Chlorid, d. i. etwa $\frac{2}{3}$ der berechneten Menge. Der so gewonnene Körper ist etwa 97–98-proz. und für die meisten Zwecke ohne weiteres verwendbar.

Zur bequemen Aufbewahrung und Handhabung der Substanz wurde das in Figur 1 abgebildete Gefäß gebaut, das sich auch zu gleichem Zwecke für andere gegen Wasserdämpfe empfindliche Substanzen bewähren dürfte. Seine im wesentlichen aus drei Schliffstücken A, B und C bestehende Einrichtung geht aus der Zeichnung klar hervor. Wichtig ist, daß der mittlere, zur eigentlichen Aufbewahrung dienende Schliffteil B, in welchem ein mit Haken versehener, gerillter Glasdorn das Herabfallen der Substanz

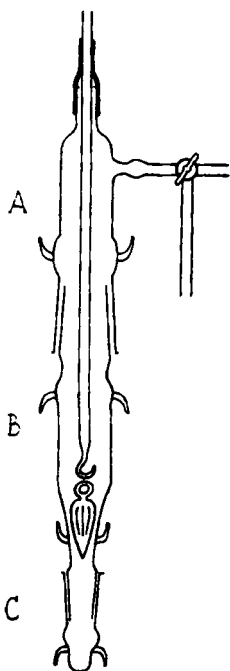


Fig. 1.

verhütet, genau in den zur Bereitung des Chlorides dienenden Kolben paßt. Diesen Mittelteil samt Glasdorn spannt man allein (also ohne A und C) schräg in ein Stativ ein und läßt durch die untere Öffnung des Schliffstückes B mittels eines eingesteckten Gummischlauches ganz trocknen Stickstoff strömen. Nun setzt man den das trockne Chlorid enthaltenden Schliffkolben rasch auf das ständig von Stickstoff durchströmte Mittelstück, auf dessen Glasdorn nunmehr die Chlorid-Krystalle herabfallen. Dann entfernt man den Kolben wieder, setzt den mit Dreiweghahn und mit verschiebbarem Glasstab versehenen Helm A auf, dessen Luft-Inhalt nun auch durch den über die Krystalle hinstreifenden Stickstoff verdrängt wird. Ist dies geschehen, so leitet man von oben her nach geeigneter Hahnstellung durch das T-Stück Stickstoff über die Substanz, der nun bei der vorigen Eintrittsstelle austritt, setzt dann die untere Schliffkapsel C auf und schließt endlich mit dem Dreiweghahn das Chlorid auch gegen den hin-zuströmenden Stickstoff ab.

Will man nun Substanz dem Aufbewahrungs-Gefäß entnehmen, so leitet man, nachdem die Luft aus der Leitung entfernt ist, wieder durch den Dreiweghahn Stickstoff zu, entfernt das untere Verschlößstück C und hebt mit dem durch eine Gummidichtung verschiebbaren Glasstab den Glasdorn ganz wenig. Durch mäßiges Klopfen an der Außenwand des Gefäßes gelingt es leicht, beliebige Mengen der Verbindung in ein untergestelltes und gleichzeitig auch von Stickstoff durchströmtes Gefäß zu bringen.

Zur Analyse war es notwendig, den Körper nochmals umzukrystallisieren. Man löst 4 g unter gelindem Erwärmen in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff, filtriert die oft grüne Lösung durch ein Faltenfilter von den immer vorhandenen weißen Flocken in den zur Darstellung verwandten angewärmten Schliffkolben ab. Lösung und Filtration hat selbstverständlich unter Fernhaltung von Feuchtigkeit, am besten in einer Atmosphäre trocknen Stickstoffs zu erfolgen. Unter ständigem Schütteln und Eiskühlung bringt man die filtrierte klare Lösung leicht zur Krystallisation. Die gewonnenen kleinen, gegen Feuchtigkeit noch empfindlicheren Krystalle trocknet und verwahrt man wie das Rohprodukt. Beim Umlösen verbleibt etwa die Hälfte der angewandten Substanz in der Mutterlauge.

Zur Stickstoff-Bestimmung wurde die Substanz zuerst in einem mit Stickstoff gefüllten Wägglas gewogen und dann mit 2-n. Schwefelsäure im offenen Kolben zersetzt. Durch Zugabe von Perhydrol und Erwärmen auf dem Wasserbade gewinnt man eine klare Lösung. Das beim Alkalisich-machen frei werdende Ammoniak wird in titrierter Säure aufgefangen. — Für die Ermittlung des Schwefels und Halogens vermischt man den abgewogenen Körper in einem mit Stickstoff gefüllten Schließkolben mit dem Vielfachen des Substanz-Volumens an reinem Natriumbicarbonat. Dann stellt man ein mit Natronlauge beschicktes Reagensglas in den Kolben und läßt über Nacht stehen. Als Verschluss dient ein eingeschliffenes Fünfkugelrohr, das oben ein kleines, umgebogenes Sicherheitsrohr trägt, das ebenfalls mit wenig Lauge als Sperrflüssigkeit gefüllt ist. Am nächsten Morgen bewirkt man durch mehrfaches vorsichtiges Neigen des Kolbens das langsame Zufließen der Lauge zur Substanz. Unter Rauchentwicklung und noch immer heftiger Reaktion wird die Zersetzung zu Ende geführt. Die erhaltene Lösung wird wiederum mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd oxydiert und endlich, ohne sie anzusäuern, in einen Meßkolben überführt. Zur Schwefel-Bestimmung entnimmt man geeignete Mengen der Lösung, dampft nochmals mit konz. Salpetersäure ab und nimmt erst dann, nach Entfernung der Nitrate, die Bariumsulfat-Fällung vor. Den Chlor-Gehalt erhält man durch vorsichtiges Ansäuern einer Probe mit verd. Salpetersäure, Zufügen von etwas konz. Säure und Erwärmen bis zum beginnenden Sieden. Nun erst kann man die Halogen-Titration nach Volhard vornehmen.

0.1702 g Sbst.: 20.51 ccm n_{10} -ClH. — 0.1330 g Sbst.: 0.3808 g BaSO₄. — 0.1534 g Sbst.: 18.73 ccm n_{10} -ClH. — 0.1330 g Sbst.: 16.13 ccm n_{10} -NO₃Ag. — 0.1273 g Sbst.: 15.45 ccm n_{10} -NO₃Ag.

NSCl. Ber. N 17.2, S 39.3, Cl 43.5. Gef. N 16.9, 17.1, S 39.3, Cl 43.0, 43.0.

Das Molekulargewicht wurde durch Messen der Gefrierpunkts-Erniedrigung einer benzolischen Lösung festgestellt. Dabei wird die Substanz nur in möglichst feinkrystalliner Form rasch und vollständig von Benzol aufgenommen:

0.2874, 0.3454, 0.6399, 0.8593 g Sbst. in 35.2 g Benzol: $\Delta = 0.170^\circ, 0.206^\circ, 0.380^\circ, 0.510^\circ$. — Ber. M 244.5. Gef. M 246, 244, 246, 246.

Die vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium von Hrn. Prof. O. Hö-nigschmid durchgeführt und erfreute sich der Unterstützung der Not-gemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der ich für die Bereit-stellung von Mitteln zum Studium des Schwefelstickstoffs und seiner Derivate meinen aufrichtigen Dank ausspreche.

373. Max Bergmann, Leonidas Zervas und Fritz Lebrecht: Über die Dehydrierung von Amino-säuren und einen Übergang zur Pyrrol-Reihe¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden.]

(Eingegangen am 25. Juli 1931.)

An *N*-Halogenacyl-amino-säuren läßt sich die biologisch wichtige Dehydrierung der Amino-säuren experimentell verfolgen. So geht *N*-Chloracetyl- β -phenyl-alanin (I) beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid und nachher mit Wasser in Acetyl-dehydro-phenyl-alanin (IV) und Chlorwasserstoff über²⁾. Es handelt sich um eine intramolekulare Wasserstoff-

¹⁾ 33. Mittel. über peptid-ähnliche Stoffe. 32. Mittel.: Ztschr. physiol. Chem. 187. 196 [1930].

²⁾ M. Bergmann u. F. Stern, A. 448, 20 [1926].