

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 beidemal 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].

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

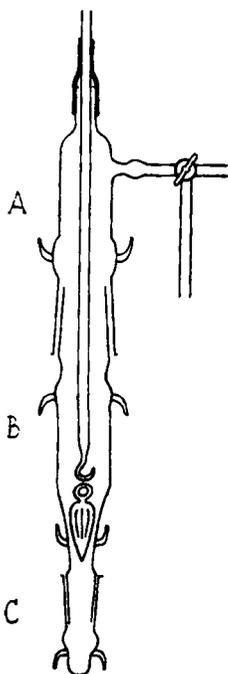


Fig. 1.

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 hinzuströmenden 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 umzukristallisieren. 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. Hönigschmid durchgeführt und erfreute sich der Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der ich für die Bereitstellung 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].