

Wert für  $E\Sigma_D$ , der sich aus Bestimmungen von Leithe<sup>3)</sup> am 2-Methylindolin ergibt. Der fragliche Körper besitzt dagegen weit höhere Exaltationen.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$
Anilin .....	+0.87	+0.92	+35 % <sup>4)</sup>
2-Methyl-indolin .....	—	+0.91	—
„Aceton-anil“ .....	+1.52	+1.65	+77 % <sup>5)</sup>

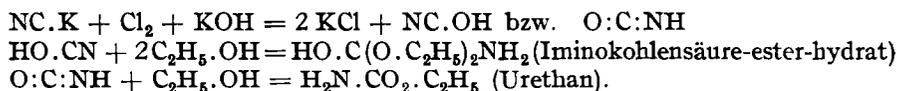
Zur Reddelienschen Formel mit ihrem konjugierten System stimmen diese starken Exaltationen vortrefflich.

Beiläufig sei berichtet, daß bei Anilin nicht, wie Kalnin irrtümlich meint, die Enamin-Form einseitig vorherrscht, sondern im Gegenteil bei diesen Substanzen, wie bei den Schiffschen Basen überhaupt, die Ketimid-Form durchaus begünstigt ist<sup>6)</sup>.

#### 428. J. Houben und R. Zivadinovitsch: Über Imino-kohlensäure-ester, Imino-thiol-, Oximino-thiol- und Dithio-ameisen-säure-ester.

[Aus d. früheren Chem. Laborat. d. Biolog. Reichs-Anstalt Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 19. September 1936.)

Auf der Suche nach dem Monoxim des Kohlendioxyds, der Oxoknallsäure,  $HO.N:CO$ , haben Houben und Schmidt<sup>1)</sup> deren Acetale, die Oximido-kohlensäure-ester,  $HO.N:C(O.R)_2$ , aufbauen können und zwar von den Acetalen der Isocyan-säure, den Imino-kohlensäure-estern,  $HN:C(O.R)_2$ , aus, die sie ebenfalls zuerst rein darstellten. Denn die von Sandmeyer<sup>2)</sup> als Imino-kohlensäure-ester beschriebene Flüssigkeit erwies sich als bestenfalls ein Gemisch dieses Esters mit Urethan, wie von vornherein zu erwarten, wenn man die Umsetzung von CNK und KOH mit wäßrigem Alkohol und Chlor nicht nach Sandmeyer oder Nef<sup>3)</sup>, sondern in folgendem Sinne deutet:



Hiernach würde das erste Umsetzungsprodukt in beiden Formen Alkohol anlagern, als Cyansäure kraft der dreifachen Bindung 2 Mol. unter Bildung der — experimentell nachgewiesenen — Hydrat-Form des Iminoesters, als Isocyan-säure nur 1 Mol. unter Erzeugung des außer dem Imino-ester erhältlichen Urethans<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. **52**, 161 [1929].

<sup>4)</sup> A. **422**, 188 [1921].

<sup>2)</sup> v. Auwers, B. **66**, 59 [1933].

<sup>3)</sup> v. Auwers u. Wunderling, B. **65**, 70, 76 [1932].

<sup>5)</sup> B. **46**, 2447 [1913].

<sup>6)</sup> B. **19**, 862 [1886].

<sup>7)</sup> A. **287**, 295 [1895].

<sup>4)</sup> J. Houben u. E. Schmidt, a. a. O. — Die Isocyan-säure verliert hiernach ihren Säurecharakter durch einfache Acetalisierung viel ausgesprochener als selbst durch Salzbildung. Denn ihr Acetal, der Imino-kohlensäure-diäthylester, ist eine richtige Base, die mit Säuren, auch mit Isocyan- und Cyansäure, Salze zu bilden vermag.

Houben.

Diese Anschauung ist dem Versuchsergebnis nicht vorausgegangen, sondern entsprungen. Sie hätte sich abzustimmen auf die jüngere Erkenntnis, daß das Hydrat des Imino-kohlensäure-esters schon unter den Bedingungen seiner Entstehung mindestens zeitweilig der Möglichkeit einer teilweisen Spaltung in Urethan und Alkohol ausgesetzt ist, aus dem Cyankali unmittelbar also vielleicht nur der Imino-ester, das heißt von den beiden Cyansäure-Formen nur die normale,  $\text{HO.CN}$ , gebildet wird. Das stände im Einklang mit der Meinung des einen von uns (Houben), daß es ein wahres Kalium-isocyanat der Formel  $\text{O:C:N.K}$  nicht gibt.

Durch eine dieser Einschränkung angepaßte Abänderung der Versuchsbedingungen sollte sich die nach Sandmeyer höchstens 27% d. Th. erreichende Ausbeute an Chloryl-imino-ester, wie ihn der zur Einwirkung kommende Überschuß an Chlor erzeugt, wenn nicht quantitativ, so doch erheblich günstiger gestalten, die Urethanbildung stark zurückdrängen lassen. Ersteres ist uns in ziemlichem Ausmaße gelungen. Doch finden sich immer noch wechselnde Mengen wenn nicht von Urethan, so von  $\beta$ -Chloräthyliden-diurethan, das nach früher geklärteter Umsetzungsfolge<sup>6)</sup> durch Einwirkung von Chlor aus jenem über Chloryl-urethan entsteht.

Wesentlich war, daß wir sowohl den Chloryl-imino- wie den Iminoester vor der bisher unvermeidlichen schnellen Zersetzung zu schützen lernten, ersteren durch Lösen in wasserfreiem Petroläther, letzteren durch Aufbewahren in zugeschmolzener Flasche über frisch geglühtem Calciumoxyd. So konnten die Eigenschaften der Imino-ester näher untersucht werden.

Es ist bereits mitgeteilt worden, daß sich die Imino-kohlensäure-ester ähnlich wie die Imino-äther<sup>6)</sup> von Pinner und Klein mit Arylaminen und Aminosäure-estern nach der Gleichung  $\text{R.NH}_2, \text{HCl} + \text{HN:C(O.R)}_2 = \text{RN:C(O.R)}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$  umsetzen<sup>7)</sup>, so daß auf diese Weise die bisher nicht gewinnbaren wahren Acetale der Alkyl- und Aryl-isocyanate dargestellt werden können, ähnlich vielleicht auch die pharmakologisch interessanten Mercaptale der Senföle.

Vorab interessierten uns aber die mit einer Abspaltung von Alkohol verlaufenden Zersetzungen, weil wir auf diesem Wege zu den lange gesuchten wahren Estern der normalen Cyansäure, dem Cyan-ätholin z. B., kommen zu können hofften. Von solchen Abspaltungen haben wir beim Imino-kohlensäure-ester nicht weniger als vier verschiedene aufgefunden: 1) Wasserfrei, ohne jeden Zusatz in zugeschmolzener Flasche sich selbst überlassen, verwandelt er sich im Laufe weniger Monate, selbst im Dunkeln, in eine alkoholische Lösung von Iso-cyanursäure-triäthylester. 2) Unter gleichen Umständen bildet er bei Gegenwart gekörnten Chlorcalciums Alkohol und Cyanursäure-triäthylester. 3) Mit verdünntem wäßrigen Alkali oder bei längerem Erwärmen mit Wasser geht er in Alkohol und Urethan über, was, wie oben dargelegt, für die Auffassung seiner Entstehung in Betracht kommt. 4) Mit festem Alkali gibt er Alkohol bzw. Alkali-alkoholat

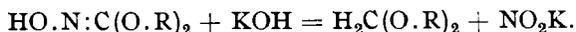
<sup>5)</sup> Houben, Pfankuch u. Kühling, Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 9 [1922].

<sup>6)</sup> vgl. E. Schmidt, B. **47**, 2545 [1914].

<sup>7)</sup> Houben u. Pfankuch, Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 19 [1922].

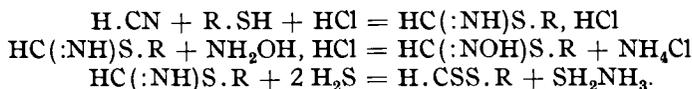
und „isocyanat“. Hiernach sind die früher von Houben und Schmidt<sup>8)</sup> gemachten Beobachtungen klarzustellen bzw. zu vervollständigen.

Wendet man die zu 4) angeführte Behandlung statt auf den Imino- auf den Oximino-ester an, so ist der Verlauf ein ganz anderer. Es entstehen Äthylal und Alkalinitrit:



Es gelang aber nicht, umgekehrt vom Äthylal aus mittels salpetriger Säure zum Oximino-ester zu gelangen.

Die Reindarstellung der Formimino-ester durch Houben und Pfankuch<sup>9)</sup> ermutigte zur Darstellung auch der Thio-formimino-ester. Es gelang in der Tat, wasserfreie Blausäure mit einigen Mercaptanen in diesem Sinne zu vereinigen und nicht nur diese neue Klasse von Verbindungen, sondern durch Umsetzung mit Hydroxylamin-Chlorhydrat die ebenfalls noch unbekanntenen Thio-formhydroximsäure-ester aufzufinden. Zugleich wurde die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Imino-äther untersucht und aus dem Thio-formimino-benzylester auf diese Weise der erste Dithio-ameisensäure- oder Hydro-carbithiosäure-benzylester, H. CSS. C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, gewonnen. Die Umsetzungen entsprechen folgenden Gleichungen:



### Beschreibung der Versuche.

Die Sandmeyersche, schon von Houben und Pfankuch<sup>9)</sup> unter Steigerung der Ausbeute von 27 auf 40% d. Th. abgeänderte Vorschrift zur Darstellung von Chloryl-imino-kohlensäure-ester, Cl.N:C(O . C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, änderten wir nochmals ab mit folgendem Ergebnis:

	KCN	NaOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .OH	H <sub>2</sub> O	Ausbeute	
	g	g	g	ccm	in g	in % d. Th.
(Sandmeyer) . . . .	80	80	200	600	45—50	27
(H. u. Pf.) . . . . .	80	80	200	1200	76	40
(H. u. Z.) . . . . .	80	98	170	600	100—110	53.6—59

Die Reduktion zum Imino-ester erfolgte nach Houben und Schmidt<sup>10)</sup> mit eiskalter alkalischer Arsenit-Lösung. Den Chloryl-ester verwahrten wir in wasserfreier Petroläther-Lösung, die beim Abdampfen stets den reinen Ester hinterläßt. Der wasserfreie Imino-ester, über frisch geglühtem Calciumoxyd in zugeschmolzener Flasche aufbewahrt, zeigte selbst nach 2—3 Mon.

<sup>8)</sup> E. Schmidt, Dissertat. Berlin 1914, SS. 7 u. 22 ff. — Houben u. Schmidt, B. 46, 2456 [1913]. — Hier sei bemerkt, daß der von den gleichen Autoren, B. 46, 3619 und 3623 [1913] als Oxamin-hydroximsäure-äthylester, H<sub>2</sub>N.CO.C(:N.OH).O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, angesehene Stoff aus Di-imino-oxalsäure-diäthylester und Hydroxylamin-Chlorhydrat sich gegen alle Erwartung als Amidoxim-essigester, H<sub>2</sub>N.C(N.OH).CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, entlarvt hat, eine Verbindung also, in der die beiden N-Atome nicht mehr wie im Ausgangsstoff an 2, sondern an ein C-Atom gebunden sind (Houben).

<sup>9)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 105, 14 [1922].

<sup>10)</sup> B. 46, 2453 [1913]. S. a. Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. IV, 318 [1922].

den unveränderten Sdp.<sub>12</sub> 40<sup>0</sup>, während er ohne solchen Zusatz unter Alkohol-Abspaltung Isocyanursäure-triäthylester vom Schmp. 98—99<sup>0</sup> \*)<sup>11)</sup> bildet. Zugleich mit der Alkohol-Abspaltung geht offensichtlich eine Wanderung eines Äthyls vom Sauerstoff zum Stickstoff vor sich. Setzt man gleich anfangs gekörntes Chlorcalcium zu, so entsteht statt des Isocyanursäure-esters der Cyanursäure-triäthylester, der die 3 Äthyle noch an O gebunden trägt.

#### Überführung des Iminokohlensäure-äthylesters in Cyanursäure-triäthylester.

Etwa 15 g frisch destillierter Imino-ester werden in zugeschmolzner Flasche über wasserfreiem, gekörntem Chlorcalcium etwa 2 Mon. stehen gelassen. Beim Öffnen macht sich der charakteristische Sektgeruch des Diäthyl-carbonats bemerkbar. Das Chlorcalcium hat also einem Teil des Imino-esters, offensichtlich unter Zuhilfenahme seines sehr geringen Wassergehalts, Ammoniak entzogen. Man gießt ab, zieht das Chlorcalcium mit wasserfreiem Äther aus und siedet über. Der größte Teil geht zwischen 274<sup>0</sup> und 275<sup>0</sup> scharf über und erstarrt in Eiswasser. Auf Ton abgepreßt, zeigen die Krystalle den Schmp. 29<sup>0</sup>. Sie erweisen sich als Cyanursäure-triäthylester, den schon Hofmann<sup>12)</sup>, Claesson<sup>13)</sup> und andere erhalten haben.

0.1097 g Sbst.: 18.6 ccm N (21<sup>0</sup>, 763.5 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 19.7. Gef. N 20.0.

Diese Verbindung ist ganz offensichtlich verschieden von der bei 98—99<sup>0</sup> schmelzenden, die Houben und Schmidt durch Stehenlassen des Imino-esters ohne jeden Zusatz erhielten. Wir halten sie heute für Isocyanursäure-ester.

#### Verbesserte Darstellung von Diimino-oxalsäure-diäthylester, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.O.C(:NH)-C(:NH).O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Nach der Nefschens Vorschrift<sup>14)</sup> erhält man durch Einwirkung von Chlor auf eine wäßr. Lösung von Cyankali und Alkohol ein braunes, gewöhnlich aus 6 Tln. Cyanimino-kohlensäure-ester und nur einem Teil Diimino-oxalsäure-diäthylester bestehendes Öl, aus 50 g CNK etwa 30—34 g. Dieses Öl versetzen wir mit 66 g Alkohol und 22.5 g Cyankali in 100 ccm Wasser und lassen 2 Stdn. stehen. Dann wird Wasser zugegeben, 2—3-mal mit Äther ausgeschüttelt und die Auszüge, um sie von Alkohol zu befreien, 2—3-mal mit wenig Wasser gewaschen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgesotten und unter vermindertem Druck die Hauptmenge des Diimino-oxalsäure-diäthylesters vom Sdp.<sub>18</sub> 69—70<sup>0</sup> im Gewicht von etwa 30 g übergetrieben. Auf diese Weise wird die zeitraubende Trennung des Diimino- vom Cyanimino-ester erspart und das Gemisch beider in einheitlichen Diimino-ester übergeführt. Um ihn unzersetzt zu erhalten, muß er dauernd im Eisschrank aufbewahrt werden.

#### Diäthoxy-methylen-glycin-äthylester, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.O)<sub>2</sub>C:N.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

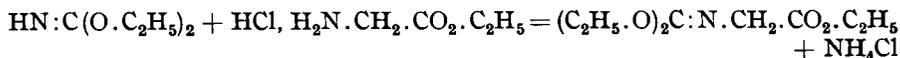
4.6 g Glykokoll-äthylester-Chlorhydrat werden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit einer Lösung von 3.9 g Imino-kohlensäure-

\*) sämtliche Schmp. wurden in der Capillare bestimmt.

<sup>11)</sup> Houben u. E. Schmidt (B. 46, 2456 [1913]) hielten diese Verbindung vorläufig für einen Cyanursäure-Abkömmling. <sup>12)</sup> B. 19, 2074 [1886].

<sup>13)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 88, 131 [1886]. <sup>14)</sup> A. 287, 282 [1895].

diäthylester in 20 ccm Äther versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stde. kräftig geschüttelt. Die Umsetzung:



vollzieht sich unter geringer Erwärmung. Die ätherische Schicht wird in einem Scheidetrichter von der wäßrigen abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther in der Luftleere verdunsten gelassen und der Rückstand unter vermindertem Druck übergesotten. Man erhält etwa 4.5 g oder 66% d. Th. einer farblosen, schwach basisch riechenden Flüssigkeit vom Sdp.<sub>11</sub> 108—109.5°.

0.1830 g Sbst.: 0.3583 g CO<sub>2</sub>, 0.1325 g H<sub>2</sub>O. — 0.2040 g Sbst.: 12.1 ccm N (19°, 777 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 53.2, H 8.3, N 6.89.

Gef. „ 53.4, „ 8.1, „ 7.08.

*p*-Methyl-carbanil-acetal, CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N:C(O·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Man löst 14.3 g *p*-Toluidin-Chlorhydrat in absol. Alkohol und versetzt die konz. Lösung mit 11.7 g Imino-kohlensäure-diäthylester. Nach etwa  $\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln macht sich die Umsetzung durch schwache Erwärmung und Abscheidung von Salmiak bemerkbar. Der Salmiak wird schnell abgesaugt, der Alkohol in der Luftleere der Verdunstung überlassen. Die zurückbleibende, farblose Flüssigkeit liefert beim Umsieden 6 g oder 29% d. Th. an *p*-Methyl-carbanilacetal (*p*-Tolylimino-kohlensäure-diäthylester) vom Sdp.<sub>12</sub> 135—136°.

0.1654 g Sbst.: 0.4233 g CO, 0.1242 g H<sub>2</sub>O. — 0.1842 g Sbst.: 11.2 ccm N (22°, 756 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 69.5, H 8.2, N 6.7.

Gef. „ 69.8, „ 8.4, „ 6.9.

Mit *o*-Toluidin-Chlorhydrat gelingt diese Umsetzung nicht. Anscheinend bewirkt das *ortho*-ständige Methyl sterische Hinderung.

Spaltung des Oximino-kohlensäure-esters in Äthylal und salpetrige Säure.

Etwa 7 g nach Houben und Schmidt<sup>15)</sup> frisch bereiteter Oximino-kohlensäure-diäthylester werden mit 3 g feingepulvertem Ätzkali in einem Erlenmeyerkölbchen gemischt, sofort mit wasserfreiem Äther überschichtet und gut verschlossen 3 Tage stehen gelassen. Der Niederschlag war dann gelblich weiß, in organischen Mitteln nicht löslich und erwies sich als Kaliumnitrit.

0.1695 g Sbst.: 0.1739 g SO<sub>4</sub>K<sub>2</sub>.

NO<sub>2</sub>K. Ber. K 45.9. Gef. K 46.0.

Der Äther enthielt statt des Oximino-esters Äthylal, das nach Schryver<sup>16)</sup> mit Phenylhydrazin-Chlorhydrat und Kaliumferricyanid nachgewiesen wurde.

<sup>15)</sup> B. 46, 2458 [1913].

<sup>16)</sup> C. 1910 II, 1366.

Imino-thiolameisensäure-(Thio-formimino-)benzylester-  
Chlorhydrat,  $\text{HC}(:\text{NH})\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{HCl}$ .

Wie mit Alkoholen, so läßt sich wasserfreie Blausäure auch mit Mercaptanen durch Chlorwasserstoff vereinigen. Doch erhält man meistens nicht krystallisierende Öle, die sich aber durch Überführung in die entsprechenden Oximino-Verbindungen kennzeichnen lassen. Mit aromatischen Sulphydraten erhält man jedoch oft krystallisierende Salze, so mit Benzylsulphydrat, das wir nach der Märckerschen Vorschrift<sup>17)</sup> unter Verwendung von Methyl- statt Äthylalkohol mit gleich gutem Erfolg bereiteten.

17 g des frisch bereiteten Benzyl-mercaptans werden mit 3.7 g wasserfreier Blausäure und 100 ccm wasserfreiem Petroläther in einem Rundkolben mit Eiswasser gekühlt und unter vollkommenem Abschluß von Luftfeuchtigkeit bei ständigem Schütteln mit Chlorwasserstoff gesättigt. Bald setzt sich ein weißer Niederschlag ab, der schnell abgesaugt, mit eiskaltem wasserfreiem Petroläther ausgewaschen und in Luftleere über Chlorcalcium getrocknet wird. Man erhält weiße Blättchen von starkem, an Benzylsulphydrat erinnerndem Geruch. Man reinigt sie durch Auflösen in wasserfreier Ameisensäure und Ausfällen mit wasserfreiem Äther in 2 Teilen. Die zweite Fällung gibt stimmende Analysenwerte. Das Salz zersetzt sich bei etwa 180°. Die Rohausbeute wiegt 18.2 g (70% d. Th.).

0.1148 g Sbst.: 0.0886 g AgCl. — 0.1482 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 742 mm, 33-proz. KOH). — 0.1227 g Sbst.: 0.1488 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NSCl}$ . Ber. Cl 18.9, N 7.46, S 17.06.

Gef. „ 19.1, „ 7.42, „ 16.62.

Oximino-thiolameisen-(Thio-formhydroxim-)säure-äthylester,  
 $\text{HC}(:\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ .

2.7 g wasserfreie Blausäure werden mit 6.2 g Äthylmercaptan und etwa 100 ccm wasserfreiem Petroläther in einen Rundkolben gebracht, sorgfältig mit Eis gekühlt und unter vollkommenem Abschluß der Luftfeuchtigkeit und ständigem Schütteln trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, so lange er noch aufgenommen wird. Dies dauert 2—3 Stdn., während deren sich am Boden eine zähe, ölige Schicht absetzt. Der Kolben, mit einem gut passenden Gummistopfen verschlossen, bleibt über Nacht im Eisschrank stehen. Das Öl wie der Petroläther haben dann bräunliche Farbe. Man gießt den Petroläther ab und erhält rund 10 g des Öls, das, da es sich nicht zum Krystallisieren bringen läßt, sofort auf Oximino-ester weiterverarbeitet wird. Man fügt es langsam und allmählich zu einer eisgekühlten, mit Äther überschichteten Kalicarbonat-Lösung, schüttelt mehrmals kräftig durch, hebt die ätherische Schicht ab und schüttelt die wäßrige noch 2-mal mit Äther aus. Die vereinigten ätherischen Lösungen versetzt man mit 6.7 g in wenig Wasser gelöstem Hydroxylamin-Chlorhydrat und schüttelt 30—60 Min. lang kräftig auf der Maschine. Dabei fällt ein Teil des entstehenden Oximino-thiolameisenesters krystallinisch aus. Ein anderer Teil wird durch Verdunsten des Äthers aus der Lösung gewonnen. Die Krystalle werden schnell auf Ton abgepreßt und 2-mal aus Ligroin umkrystallisiert.

<sup>17)</sup> A. 136, 75 [1865].

Sie schmelzen dann bei 110—111°. Die Ausbeute beträgt 2.6 g (31% d. Th.).

0.1066 g Sbst.: 0.2343 g SO<sub>4</sub>Ba. — 0.1101 g Sbst.: 0.1373 g CO<sub>2</sub>, 0.0671 g H<sub>2</sub>O. — 0.1101 g Sbst.: 12.7 ccm N (17°, 762 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ONS. Ber. C 34.2, H 6.6, S 30.4, N 13.3.

Gef. „ 34.01, „ 6.8, „ 30.19, „ 13.6.

Oximino-thiolameisen-(Thio-formhydroxim-)säure-*n*-butylester,  
HC(:N.OH).S.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

3 g wasserfreie Blausäure, 9 g *n*-Butylmercaptan, 100 ccm eiskalter, wasserfreier Petroläther werden wie oben bis zur Sättigung mit HCl behandelt, was etwa 2 Stdn. in Anspruch nimmt. Man läßt wieder gut verschlossen über Nacht im Eisschrank stehen, gießt von dem entstandenen Öl ab und erhält so etwa 12 g rohes Thio-formimino-butylester-Chlorhydrat. Auch hier gelang es nicht, das Salz krystallisiert oder analysenrein darzustellen. Der Iminothiol-ester wurde deshalb mit Kalicarbonat-Lösung wie beim Äthylester beschrieben, in Freiheit gesetzt, die ätherische Lösung mit 6.7 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in wenig Wasser <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stdn. geschüttelt, dann die ätherische Schicht abgetrennt, der Äther schnell verdunstet und die dabei sich abscheidenden Krystalle auf Ton abgepreßt. Sie zeigen sich erheblich empfindlicher als das Äthyl-Derivat und zersetzen sich teilweise schon beim Erwärmen mit Ligroin. Man löste sie deshalb in kaltem Alkohol und fällte mit Wasser. Erst nach 2—3-maligem Umfällen bekam man den Ester analysenrein mit einem Schmp. 90—91°. Die Ausbeute sank dabei auf 1.9 g (20% d. Th.).

0.1268 g Sbst.: 0.2248 g SO<sub>4</sub>Ba. — 0.1009 g Sbst.: 9.55 ccm N (19°, 766 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ONS. Ber. S 24.06, N 10.5. Gef. S 24.3, N 11.1.

Oximino-thiol-ameisen-(Thio-formhydroxim-)säure-benzylester,  
HC(:N.OH).S.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

5 g des oben beschriebenen krystallisierten Imino-thiol-ameisen-säure-benzylester-Chlorhydrats werden langsam in eine gut gekühlte mit Äther überschichtete Kalicarbonat-Lösung gegeben, mehrmals durchgeschüttelt, die ätherische Schicht abgehoben und mit den durch 1—2-maliges Ausschütteln gewonnenen ätherischen Auszügen vereinigt, dann mit einer konz., wäbr. Lösung von 1.8 g Hydroxylamin-Chlorhydrat etwa <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stdn. in einer Glasstöpselflasche heftig auf der Maschine geschüttelt. Den Äther der abgetrennten flüchtigen Schicht läßt man schnell bei Zimmerwärme verdunsten. Es bleiben Krystalle zurück, die man auf Ton abpreßt und durch 2-maliges Umkrystallisieren aus heißem Ligroin reinigt. Analysenrein zeigt die Verbindung den Schmp. 116—117°. Die Ausbeute beträgt 3.5 g (79% d. Th.).

0.1301<sup>1</sup> g Sbst.: 9.7 ccm N (19°, 756 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ONS. Ber. N 8.38. Gef. N 8.6.

Thiol-ameisensäure-benzylester, HC(:O).S.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Dieser Ester wurde zu Vergleichszwecken gebraucht und aus 20 g Thioformimino-benzylester-Chlorhydrat durch etwa <sup>3</sup>/<sub>4</sub>-stdg. Schütteln mit Wasser dargestellt. Man äthert die wäbr. Lösung 2—3-mal aus, trocknet über Natrium-

sulfat und siedet den Äther ab. Vom Rückstand geht bei 26 mm zuerst von 98—102° Benzylsulfhydrat, dann von 109—111° der Thiolameisensäure-benzylester über. Er wird unter vermindertem Druck umgesotten und so als farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>26</sub> 109—111° in einer Ausbeute von etwa 4 g (24 % d. Th.) erhalten. Der Ester ist von eigenartigem, ekelerregendem Geruch.

0.1561 g Sbst.: 0.2426 g SO<sub>4</sub>Ba.  
C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>OS. Ber. S 21.0. Gef. S 21.3.

Hydrocarbithiosäure-benzylester (Dithio-ameisensäure-benzylester), HCSS.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

20 g Imino-thiol-ameisensäure-benzylester-Chlorhydrat werden in gut gekühlte, mit Äther überschichtete Kalicarbonat-Lösung eingetragen, kräftig durchgeschüttelt, die ätherische Schicht abgehoben und unter guter Kühlung mit trockenem Schwefelwasserstoff gesättigt. Die Lösung wird gelbrot und, um das bei der Reaktion entstandene Ammoniak zu entfernen, schnell mit Wasser durchgeschüttelt, getrennt, über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgesotten und der orangerote, flüssige Rückstand unter 13 mm übergetrieben. Der bei 161—162° übergehende Anteil ist eine schwer bewegliche, tief rotorangefarbene Flüssigkeit von charakteristischem, unangenehmem Geruch und der prozentischen Zusammensetzung des Benzyl-dithio-formiats. Die Roh-Ausbeute beträgt etwa 5—6 g.

0.1818 g Sbst.: 0.3820 g CO<sub>2</sub>, 0.0715 g H<sub>2</sub>O. — 0.1015 g Sbst.: 0.2780 g SO<sub>4</sub>Ba.  
C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 57.1, H 4.8, S 38.0.  
Gef. „ 57.3, „ 4.4, „ 37.7.

Ob der Ester monomer ist, bleibt festzustellen. Der beobachtete Siedepunkt spricht für die einfache Formel.

Acetimino-thiobenzyläther-Chlorhydrat,  
CH<sub>3</sub>.C(:NH).S.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, HCl.

8.2 g Acetonitril, 24.8 g Benzylsulfhydrat und wenig wasserfreier Äther werden unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, dann wieder wasserfreier Äther zugesetzt, wodurch sich in fast theoretischer Ausbeute Krystalle ausscheiden, die abgesaugt, mit wasserfreiem Äther gründlich gewaschen und in Luftleere über Ätzkali und Schwefelsäure aufgehoben werden. Sie lösen sich leicht in Wasser, Eisessig oder Alkohol und können durch Ätherzusatz aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln als weißes Pulver gefällt werden. Dieses schmilzt bei 153° bis 155°.

0.1870 g Sbst.: 0.1345 g AgCl.  
C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NS, HCl. Ber. Cl 17.6. Gef. Cl 17.8.

Acetimino-thioglykolsäure-äthylester-Chlorhydrat,  
CH<sub>3</sub>.C(:NH)S.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, HCl.

12 g nach Wislicenus<sup>18)</sup> dargestellter Thioglykolsäure-äthylester und 4.1 g Acetonitril wurden mit wenig absol. Äther überschichtet und unter sorgfältiger Eiskühlung und Feuchtigkeitsabschluß mit HCl gesättigt. Erst nach erneutem Ätherzusatz schieden sich Krystalle aus, die abgesaugt, mit

<sup>18)</sup> A. 146, 148 [1868].

wasserfreiem Äther gründlich gewaschen und im luftleeren Trockner über Ätzkali und Schwefelsäure aufbewahrt wurden. Die Ausbeute betrug 12 g. Zur Reindarstellung wurden die Krystalle aus heißem Aceton umkrystallisiert. Sie lösen sich auch in wenig Eisessig oder Chloroform und können in Pulverform durch Zusatz absoluten Äthers daraus wieder gefällt werden. Schmp. 100—102°.

0.1277 g Subst.: 0.0941 g AgCl.

$C_6H_{11}O_2NS$ , HCl. Ber. Cl 17.9. Gef. Cl 18.2.

Acetimino-thioglykolsäure-Chlorhydrat,  
 $CH_3.C(:NH)S.CH_2.CO_2H$ , HCl.

5.3 g Acetonitril und 12 g Thioglykolsäure werden mit 40—50 ccm wasserfreiem Äther übergossen und unter sorgfältiger Eiskühlung und Ausschluß der Luftfeuchtigkeit mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach kurzer Zeit scheiden sich Krystalle ab, die mit trockenem Äther gewaschen und im Trockner über Ätzkali und Schwefelsäure in der Luftleere aufbewahrt werden. Die Rohausbeute beträgt rund 10 g. Das Salz löst sich in Eisessig und in Alkohol und fällt bei Zugabe von wasserfreiem Äther wieder aus. Es schmilzt unt. Zers. bei 110—112°.

0.1034 g Subst.: 0.0868 g AgCl.

$C_4H_7O_2NS$ , HCl. Ber. Cl 20.9. Gef. Cl 20.8.

Zur Darstellung der freien Acetimino-thioglykolsäure wurden 4.2 g Chlorhydrat bei Eiskühlung mit 1.4 g in wenig Wasser gelöstem Ätzkali versetzt, wobei es sofort in Lösung ging. Nach einiger Zeit entstand ein Niederschlag, der sofort abgesaugt und auf Ton abgepreßt wurde. Die Verbindung zeigte sich in Wasser dann ziemlich schwer löslich, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, ausgenommen in Eisessig. In diesem wurde sie gelöst und durch Ätherzusatz wieder ausgefällt. Die wäbr. Lösung reagierte sauer und gab mit Silbernitrat keine Fällung. Die Verbindung enthielt Stickstoff und Schwefel und schmolz bei 97—99°. Titration und Analysen stimmten nicht ganz scharf auf Acetimino-thioglykolsäure.

0.0940 g Subst. verbraucht. bis zum Umschlag (Phenolphthalein) 6.8 ccm  $n_{10}$ -KOH.

0.1151 g Subst.: 9.9 ccm N (18°, 755 mm, 33-proz. KOH).

$C_4H_7O_2NS$ . Ber. KOH 7.06 ccm, N 10.5. Gef. KOH 6.8 ccm, N 10.01.

Ähnliche Behandlung von 7 g Acetimino-thioglykolsäure-äthylester-Chlorhydrat mit eiskalter Lösung von 1.9 g Ätzkali lieferte rund 4 g einer bei 175—180° schmelzenden, in heißem Wasser und in Alkohol löslichen, in kaltem Wasser und den üblichen organischen Mitteln unlöslichen Verbindung, die 8.2% N und 23.3% S enthielt, anscheinend ein Gemisch, in dem wir das Ammoniumsalz und das Amid der Acetyl-thioglykolsäure vermuteten. Wir stellten deshalb beide Verbindungen, die eine aus Acetyl-thioglykolsäure, die andere aus Acetyl-thioglykolsäure-chlorid<sup>19)</sup> her. Erstere erhielten wir als ein weißes, bei 68—70° schmelzendes Pulver von 9.3% N-Gehalt (ber. 9.2%), letztere als chloroformlösliche, durch Petroläther fällbare Nadeln vom Schmp. 78—80° von 10.6% N-Gehalt (ber. 10.5%). Eine Bestätigung unserer Vermutung konnten wir diesen Befunden nicht entnehmen.

<sup>19)</sup> vergl. E. Benary, B. 46, 2105 [1913].