

Zur Geschichte der Nitrosylmercaptide oder Thionitrite

IV. Mitteilung über Thionitrite¹⁾

Von **Heinrich Rheinboldt** und **Franz Tappermann**

(Eingegangen am 2. März 1939)

Als im Jahre 1926 von zwei Seiten fast gleichzeitig über Nitrosylderivate der Mercaptane berichtet wurde, waren wir²⁾, die wir die Bildung dieser Verbindungen bei der Reaktion von Nitrosylchlorid mit einer großen Anzahl von Mercaptanen und Mercaptiden erkannten und vier Vertreter darzustellen vermochten, ebenso wie H. Lecher³⁾, der sich speziell mit dem „Nitrosyläthylmercaptid“ beschäftigte, das er durch Umesterung des Mercaptans mit Äthylnitrit erhielt, gemeinsam der Überzeugung: daß außer dem von Vorländer und Mittag⁴⁾ durch Einwirkung von N_2O_3 oder N_2O_4 auf Triphenylthiocarbinol dargestellten Triphenylmethylthionitrit kein anderer Vertreter dieser Verbindungsklasse bekannt geworden sei⁵⁾. Bei der Sonderstellung, welche dem Triphenylthiocarbinol und allen Derivaten des Triphenylmethyls eigen ist, konnte zudem diese Verbindung nicht als Prototyp einer neuen Verbindungsklasse betrachtet werden.

Bei Gelegenheit von Literaturstudien, die einem völlig anderen Zwecke dienten, bemerkten wir zufällig, daß bereits

¹⁾ III. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **133**, 328 (1932).

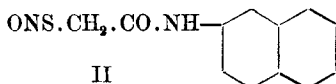
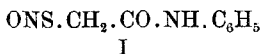
²⁾ H. Rheinboldt, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1311 (1926), 20. April 1926. Vgl. auch J. prakt. Chem. [2] **130**, 133 (1931); **134**, 276 (1932).

³⁾ H. Lecher u. W. Siefken, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1314 (1926), 7. Mai 1926.

⁴⁾ D. Vorländer u. E. Mittag, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 422 (1919).

⁵⁾ Vorländer u. Mittag kennzeichnen die von ihnen isolierte Verbindung ausdrücklich als ersten Vertreter einer neuen Verbindungsklasse mit den Worten: „Sie kann als der erste Vertreter der bisher unbekanntesten Ester der thiosalpetrigen Säure $HS.NO$ aufgefaßt werden.“

im Jahre 1906 in einer Arbeit von Beckurts, Frerichs und Hartwig¹⁾ über „Anilide der Thioglykolsäure, der α -Thiomilchsäure und der α -Thiooxybuttersäure“ eine Verbindung komplizierterer Natur beschrieben war, die zweifellos der Verbindungsklasse der Thionitrite zugehört. Es ist dies die als „Nitrosothioglykolsäureanilid“ bezeichnete Verbindung (I), welche die Verfasser durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Thioglykolsäureanilid in wäßrig-alkoholischer Lösung in Form roter Krystalle erhielten. Die bei der Nacharbeitung der Vorschrift erkannte relativ leichte Darstellbarkeit dieser Verbindung und ihre im Vergleich mit den Nitrosylderivaten anderer primärer Mercaptane überraschende Beständigkeit veranlaßten uns, uns mit den Thioglykolsäurearylamiden zu beschäftigen und nach anderen Thionitriten in dieser Verbindungsgruppe zu suchen.



Zunächst konnten wir das Thionitrit I auch durch Umesterung von Thioglykolsäureanilid mit Äthylnitrit erhalten, obwohl dieses Verfahren viel ungünstiger und schwerer reproduzierbar ist als die von den Verfassern angewandte Methode. Aus Thioglykolsäure-methylanilid erhielten wir das durch sein typisches Verhalten gekennzeichnete Thionitrit nur in Form eines roten, nicht analysierbaren Öles. Ebenso hatten auch Beckurts, Frerichs und Hartwig¹⁾ aus α -Thiomilchsäureanilid und α -Thiolbuttersäureanilid nur rote, zersetzliche und nicht analysierbare Öle erhalten können. Da Thioglykolsäure-methylanilid selbst bereits bei niedriger Temperatur schmilzt und eine schlechte Krystallisationsfähigkeit besitzt, glaubten wir bei höher schmelzenden Thioglykolsäure-arylamiden besser zum Ziel gelangen zu können. Wir stellten deshalb das α - und β -Naphthylamid der Thioglykolsäure dar und konnten durch Umsetzung mit Äthylnitrit das Nitrosylmercapto-essigsäure- β -naphthylamid (II) in Form tiefroter, analysenreiner Nadeln isolieren. Aus dem α -Naphthylamid erhielten wir zwar auch

¹⁾ H. Beckurts, G. Frerichs u. L. Hartwig, J. prakt. Chem. [2] 74, 25 (1906), spez. S. 29; C. 1906, II, 751; Jber. Chem. 1905/08, Teil II, 1690.

die roten Nadeln des Thionitrits, jedoch waren diese stets durch einen geringen Anteil von Disulfid verunreinigt.

Die Thioglykolsäure-arylamide wurden dargestellt aus den nach dem Verfahren von J. H. Jäger¹⁾ durch Kondensation von Monochloressigsäure, Ammoniumrhodanid und den Arylaminen erhaltenen Carbaminyl - thioglykolsäure - arylamiden, welche nach Beckurts und Frerichs²⁾ entweder durch Ammoniak oder durch trocknes Erhitzen in die Thioglykolsäure-arylamide und Cyansäure gespalten wurden.

Die Versuche wurden im wesentlichen ausgeführt im Chemischen Institut der Universität Bonn im Jahre 1932.

Versuche

I. Thioglykolsäure-anilid, -methylanilid und Derivate

(Mitbearbeitet von Hans Kleu)

1. Nitrosylmercapto-essigsäure-anilid (Formel I)

Man mischt eine alkoholische Lösung von Thioglykolsäure-anilid (Schmp. 111°) mit einer konz. wäßrigen Lösung von Kaliumnitrit, die etwa das Doppelte der erforderlichen Menge an Nitrit enthält, und gibt zu der homogenen Lösung bei Raumtemperatur tropfenweise verd. Salz- oder Schwefelsäure (2n) hinzu. Die Lösung färbt sich zunehmend rot und nach kurzer Zeit scheiden sich rote, lange nadelförmige Krystalle aus. Durch Zusatz von Alkohol bringt man die Krystalle gerade wieder in Lösung und fügt dann bis zur beginnenden Trübung Wasser hinzu. Nach wenigen Minuten haben sich in reichlicher Menge tiefrote nadelförmige Krystalle ausgeschieden. Man kann die Krystalle mittels der Saugpumpe von der Flüssigkeit abtrennen, wäscht mit Wasser aus, preßt auf gebranntem Ton ab und trocknet an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur.

0,1636 g Subst.: 0,1967 g BaSO₄. — 0,1026 g Subst.: 12,46 ccm N (16°, 752 mm).

C₈H₈O₂N₂S (196,14) Ber. S 16,35 N 14,28 Gef. S 16,51 N 14,19

Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen entfärbt sich die Substanz bei etwa 100° und schmilzt bei etwa 160°.

¹⁾ J. H. Jäger, J. prakt. Chem. [2] 16, 17 (1877); Jber. Chem. 1877, 334; N. Rizzo, Jahresber. Chem. 1898, II, 1659; C. 1898, I, 296.

²⁾ H. Beckurts u. G. Frerichs, J. prakt. Chem. [2] 66, 172 (1902); C. 1902, II, 931; Jber. Chem. 1902, II, 1078.

Schmelzpunkt des Disulfids 160—161^o¹⁾. Läßt man eine tiefrote Lösung des Thionitrits in Alkohol oder Äther bei Raumtemperatur stehen, so entfärbt sie sich allmählich unter Hinterlassung des Disulfids; beim Erwärmen der Lösungen erfolgt die Abspaltung von Stickoxyd unter Bildung von Disulfid in kurzer Zeit, auch bei Ausschluß von Luftsauerstoff.

Zur Umesterung des Thioglykolsäure-anilids mit Äthylnitrit gibt man zu einer bei 0^o nicht vollkommen gesättigten alkoholischen Lösung des Anilids einige Kubikzentimeter Äthylnitrit hinzu und versetzt, wenn sich die Lösung tief blutrot gefärbt hat, mit einem großen Überschuß von Äthylnitrit. Beim Stehenlassen in Eiswasser krystallisieren bald lange dunkelrote Nadeln aus. Das gesamte Reaktionsgemisch wird dann sofort auf gebrannten Ton gegossen, die zurückbleibenden Krystalle werden auf eine frische Tonplatte gebracht und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,1070 g Subst.: 0,1288 g BaSO₄. Ber. S 16,35 Gef. S 16,53.

2. Thioglykolsäure-methylanilid und Derivate

a) [Carbaminylthioglykolsäure]-methylanilid,



Äquimolare Mengen von Chloressigsäure und Ammoniumrhodanid werden in einer Schale mit einer Lösung der äquimolaren Menge frisch destillierten Methylanilins in der doppelten Gewichtsmenge Äthylalkohol innig vermischt. Darauf wird die rot gefärbte Mischung unter dauerndem Rühren vorsichtig bis zum Eintreten der Reaktion erhitzt. Bei Ansätzen von etwa $\frac{1}{2}$ Mol der Komponenten gerät die Lösung in heftiges Sieden, wobei sich in zunehmender Menge Krystalle ausscheiden, so daß bis zur Beendigung der Reaktion gut gerührt werden muß, um ein Verspritzen zu vermeiden. Nach dem Abkühlen wird der fest erstarrte Krystallkuchen in einer Reibschale mit Wasser zu einem feinen Brei verrieben und so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser frei von Chlorionen ist. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol: derbe, flache farblose Nadeln vom Schmp. 142—143^o. Der von Beckurts und Frerichs²⁾ an-

¹⁾ Beckurts u. Frerichs, J. prakt. Chem. [2] **66**, 186 (1902); N. Rizzo, Gazz. chim. ital. **28**, I, 361 (1898).

²⁾ J. prakt. Chem. [2] **66**, 181 (1902).

gegebene Schmelzpunkt von 147° konnte auch nach wiederholtem Umkrystallisieren nicht erreicht werden. 147° ist übrigens der (auch von den zitierten Verfassern auf derselben Seite ihrer Abhandlung angegebene) Schmelzpunkt des [Carbaminylthioglykolsäure]-anilids, so daß vermutlich ein Schreib- oder Druckfehler vorliegt.

0,2952 g Subst.: 0,3093 g BaSO_4 . — 4,566 mg Subst.: 0,486 ccm N (20° , 773 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (224,17) Ber. S 14,30 N 12,50 Gef. S 14,39 N 12,61

b) **Quecksilbermercaptid des Thioglykolsäure-methylanilids**

Erhitzt man die Carbaminylverbindung a) über ihren Schmelzpunkt auf etwa 150° , so erstarrt der klare Schmelzfluß plötzlich zu einer weißen krystallinen Masse. Diese wird nach dem Erkalten gepulvert und mit eisgekühltem Äthylalkohol extrahiert, wobei die gebildete Cyanursäure zurückbleibt und eine alkoholische Lösung des sehr leicht löslichen Mercaptans erhalten wird. Aus dieser Lösung wird das Mercaptid bei Raumtemperatur durch Zugabe einer gesättigten Lösung von Quecksilbercyanid in Methanol nicht gefällt. In der Siedehitze beginnen jedoch alsbald glänzende, weiße Blättchen auszukrystallisieren, deren Menge beim Erkalten erheblich zunimmt. Das Mercaptid läßt sich aus siedendem Äthylalkohol umkrystallisieren. Schmp. 118—118,5 $^{\circ}$.

2,2511 g Subst.: 0,2140 g BaSO_4 ; 0,1048 g HgS.

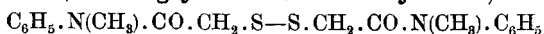
$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Hg}$ (560,9) Ber. S 11,43 Hg 35,77
Gef. „ 11,71 „ 35,99

Erhitzt man 5 g der Carbaminylverbindung in 40 ccm Äthylalkohol nach Zusatz von 20 ccm 25 $\%$ -iger Ammoniaklösung unter Rückfluß zum Sieden bis völlig klare Lösung erfolgt ist, säuert die Lösung mit Essigsäure an und gibt in der Siedehitze nach Vertreibung der Cyansäure methyllkoholische Quecksilbercyanidlösung hinzu, so erhält man ein Mercaptid, das nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem vorigen identisch ist.

Leitet man in eine Suspension des Mercaptids in etwa der 10-fachen Gewichtsmenge Chloroform Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich zunächst ein sehr voluminöser Niederschlag von intensiv orangeroter Farbe, die allmählich über Braun in

Schwarz übergeht. Dampft man nach Abtrennung des Quecksilbersulfids das Chloroform bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck ab, so erstarrt das zurückbleibende Öl nach einiger Zeit zu großen, mehrere Zentimeter langen, federförmig zusammengewachsenen Krystallen, die in fast allen üblichen Lösungsmitteln außerordentlich leicht löslich sind und eine intensive Mercaptanreaktion¹⁾ zeigen. Schwerer löslich ist das Mercaptan in Ligroin, unlöslich in Wasser, jedoch fällt es bei Zugabe von Wasser zu geeigneten Lösungen oder bei Zusatz von Ligroin zu der benzolischen Lösung stets in öligor Form aus. Zur Identifikation wurden das Mercaptid und durch Oxydation in methylalkoholischer Lösung mit Eisen-III-chlorid das Disulfid bereitet.

c) **Dithioglykolsäure-bis-methylanilid,**



Zu einer nach b) durch trocknes Erhitzen oder durch Verseifung der Carbaminyilverbindung erhaltenen alkoholischen Lösung des Mercaptans wird tropfenweise so viel einer Eisen-III-chlorid-lösung zugegeben, bis die Lösung eine gelbe Farbe beibehält. Nach Zusatz von heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung krystallisiert nach kurzer Zeit das Disulfid in Form durchsichtiger derber Nadeln aus. Diese werden mit 50%-igem Methanol, darauf mit Wasser gewaschen und aus verd. Methanol umkrystallisiert. Schmp. 81°.

0,3022 g Subst.: 0,3974 g BaSO₄.

C₁₈H₂₀O₂N₂S₂ (360,3) Ber. S 17,80 Gef. S 18,06

d) **Versuche zur Darstellung des Nitrosylmercapto-essigsäure-methylanilids**

[CarbaminyI-thioglykolsäure]-methylanilid wird nach b) in alkoholischer Lösung mit Ammoniak verseift, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und zur Vertreibung der entstandenen Cyansäure zum Sieden erhitzt, darauf wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und eine wäßrige Lösung von Natriumnitrit zugegeben. Beim allmählichen Zusatz von Salzsäure tritt zunehmende Rotfärbung ein und bald scheidet sich ein schweres, tiefrotes Öl aus, das aber auch durch Abkühlen nicht zur

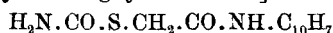
¹⁾ H. Rheinboldt, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 184 (1927).

Krystallisation zu bringen ist. Unter der Lösung entfärbt sich dieses Öl nach und nach unter Ausscheidung farbloser derber Krystallnadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methanol den Schmp. 81° besitzen; Mischschmelzpunkt mit reinem Disulfid ebenso.

Auch aus der nach b) bereiteten alkoholischen Lösung des durch trocknes Erhitzen der Carbaminyilverbindung erhaltenen Mercaptans erhält man bei gleicher Behandlung ein blutrotes Öl, das mit der Zeit das Disulfid bildet, das durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

II. Thioglykolsäure- α -naphthylamid und Derivate

1. [Carbaminy]-thioglykolsäure]- α -naphthylamid,



In einer Schale erwärmt man äquimolare Mengen von Monochloressigsäure (9,5 g), Ammoniumrhodanid (7,6 g) und α -Naphthylamin (14,3 g), letzteres in Äthylalkohol (30 ccm) gelöst, langsam auf dem Wasserbade. Nach wenigen Minuten setzt eine lebhafte Reaktion ein unter Ausscheidung von Krystallen, und bald erstarrt der gesamte Ansatz zu einem dicken Krystallbrei, der rasch erhärtet. Nach dem Abkühlen wird das Gemenge der Reaktionsprodukte mit Wasser zu einem feinkörnigen Pulver zerrieben und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Chlorionen mehr nachweisbar sind. Der Rückstand wird aus Methylalkohol krystallisiert: derbe bräunliche Krystalle vom Schmp. $162\text{--}163,5^{\circ}$, nach vorangehendem Erweichen. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle: farblose Krystallblättchen vom Schmp. $163\text{--}164,5^{\circ}$; Ausbeute 14,4 g, entsprechend $55,4\%$ d. Th.

0,2230, 0,2110 g Subst.: 0,1988, 0,1862 g BaSO_4 . — 0,1257 g Subst.: 11,65 ccm N ($19,5^{\circ}$, 754 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (260,17)

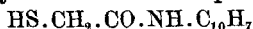
Ber. S 12,32

N 10,77

Gef. „ 12,24, 12,12

„ 10,73

2. Thioglykolsäure- α -naphthylamid,



15 g [Carbaminy]-thioglykolsäure]-naphthylamid, in 100 ccm Methanol eingetragen, werden nach Zusatz von 30 ccm 25% -iger

Ammoniaklösung etwa 15 Minuten lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis klare Lösung erfolgt ist. Darauf wird sofort in Eiswasser abgekühlt und durch Zugabe von Eisessig angesäuert. Die Lösung des freien Mercaptans wird bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt; nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Krystallen, die sich durch weitere Zugabe von Wasser beschleunigen und vervollständigen läßt. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig: farblose Krystallnadeln vom Schmp. 127—128,5°. Ausbeute: 11,8 g, entsprechend 94% d. Th.

$C_{12}H_{11}ONS$ (217,15) Ber. S 14,76 N 6,45 Gef. S 14,61 N 6,44

3. Quecksilbermercaptid des Thioglykolsäure- α -naphthylamids

Aus alkoholischer Lösung des Mercaptans wird durch eine methylalkoholische Lösung von Quecksilbercyanid das Mercaptid in Form eines weißen Pulvers ausgefällt. Säuert man die nach 2. durch Einwirkung von Ammoniak auf das Carbinylderivat erhaltene methylalkoholische Lösung des Mercaptans schwach mit Eisessig an und gibt eine gesättigte Lösung von Quecksilbercyanid in Methanol hinzu, so fällt das Mercaptid sofort quantitativ als weißgrauer Niederschlag aus. Da das Mercaptid in den üblichen Lösungsmitteln — Wasser, Äther, Methyl-, Äthyl-, Isopropylalkohol, Aceton, Ligroin, Benzol, Dioxan — vollkommen unlöslich ist, wurde es nach 3-maligem Auskochen mit Wasser zur Analyse gebracht. Das Mercaptid besitzt keinen definierten Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich oberhalb 200° unter Schwarzfärbung.

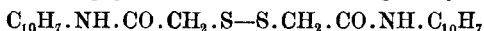
0,2981 g Subst.: 0,2249 g $BaSO_4$. — 0,2395 g Subst.: 0,1752 g $BaSO_4$, 0,0873 g HgS.

$C_{24}H_{20}O_2N_2S_2Hg$ (632,9)	Ber. S 10,13	Hg 31,70
	Gef. „ 10,36, 10,05	„ 31,43

Aus dem Mercaptid läßt sich das freie Mercaptan gewinnen, indem man das Quecksilbersalz in etwa der 10-fachen Gewichtsmenge Chloroform suspendiert und die Suspension mit Schwefelwasserstoffgas sättigt. Nach mehrstündigem Stehen wird von dem ausgeschiedenen Quecksilbersulfid abfiltriert und die klare Lösung unter vermindertem Druck eingengt. Die

sich hierbei ausscheidenden farblosen Krystalle erweisen sich, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig, durch ihren Schmelzpunkt und den Mischschmelzpunkt als identisch mit dem nach 2. dargestellten Mercaptan.

4. Dithiodiglykolsäure-bis- α -naphthylamid,



Zur Darstellung des Disulfids wurde zu einer Lösung des Mercaptans in Methanol tropfenweise eine wäßrige Lösung von Eisen-III-chlorid zugegeben, wobei sofort die Ausscheidung eines farblosen Niederschlags erfolgt. Man gibt so lange Eisenchloridlösung zu, bis die Lösung eine intensiv gelbe Farbe beibehält. Nach kurzem Stehen trennt man den Niederschlag ab, wäscht ihn gründlich mit Wasser aus und trocknet i. V. Schmp. 202° u. Zers. Das Disulfid ist in der Mehrzahl der üblichen Lösungsmittel unlöslich; für die Analyse wurde es aus Äthylenbromid umkrystallisiert: Schmp. 205—206°. Ausbeute quantitativ.

0,2358 g Subst.: 0,2524 g BaSO₄. — 0,2067 g Subst.: 11,22 ccm N (15°, 757 mm).

C₂₄H₂₀O₂N₂S₂ (432,3) Ber. S 14,83 N 6,48 Gef. S 14,70 N 6,41

5. Versuche zur Darstellung des Nitrosylmercaptocessigsäure- α -naphthylamids

Thioglykolsäure- α -naphthylamid zeigt die für primäre Mercaptane charakteristische tiefrote Mercaptanreaktion. Die Versuche zur Isolierung des Thionitrits wurden in analoger Weise ausgeführt wie bei III, 5. Es bildeten sich tiefrote Nadeln, die aber infolge der leichteren Oxydierbarkeit dieses Mercaptans stets durch Disulfid verunreinigt waren. Die Ausscheidung des Disulfids begann stets vor der des Thionitrits. Zudem scheint das Thionitrit leichter löslich zu sein als das Mercaptan, denn bei Zugabe größerer Mengen von Äthylnitrit fiel zuweilen auch unverändertes Mercaptan aus. Beim Verweilen unter der Lösung zersetzen sich die Krystalle des Thionitrits unter Bildung von Disulfid; ebenso entfärben sich die tiefroten Lösungen langsam unter Ausscheidung von Disulfid.

III. Thioglykolsäure- β -naphthylamid und Derivate

1. [Carbaminylnthioglykolsäure]- β -naphthylamid

Die Darstellung erfolgt unter denselben Bedingungen wie bei II, 1 angegeben. Das β -Naphthylamid ist in Methanol

schwerer löslich als das α -Isomere. Nach 2-maligem Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle erhält man die Substanz in Form farbloser, glänzender Nadelchen vom Schmp. 180—181° u. Zers. Ausbeute an reinem Produkt 16,6 g, ausgehend von 14,3 g Naphthylamin, entsprechend 63,9% d. Th.

0,2276 g Subst.: 0,2018 g BaSO₄. — 0,1914 g Subst.: 17,65 ccm N (19°, 754 mm).

C₁₃H₁₂O₂N₂S (260,17) Ber. S 12,32 N 10,77 Gef. S 12,18 N 10,70

2. Thioglykolsäure- β -naphthylamid

Darstellung wie bei II, 2. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 113 bis 113,5°. Ausbeute an reiner Substanz 4,7 g, ausgehend von 7,2 g Carbaminylderivat, entsprechend 78% d. Th.

0,2721 g Subst.: 0,2890 g BaSO₄. — 0,2410 g Subst.: 13,50 ccm N (23°, 761 mm).

C₁₂H₁₁ONS (217,15) Ber. S 14,76 N 6,45 Gef. S 14,59 N 6,47

3. Quecksilbermercaptid des Thioglykolsäure- β -naphthylamids

Darstellung unmittelbar aus der alkoholischen Lösung der Verseifungsprodukte des Carbaminylderivates, wie bei II, 3 beschrieben. Wegen der Unlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln wurde die Substanz nach 3-maligem Auskochen mit Wasser zur Analyse gebracht. Farbloses Pulver, das sich zwischen 195—210° unter Schwarzfärbung völlig zersetzt.

0,2392, 0,4191 g Subst.: 0,1744, 0,3108 g BaSO₄ und 0,0888, 0,1546 g HgS.

C₂₄H₂₀O₂N₂S₂Hg (632,9) Ber. S 10,13 Hg 31,70
Gef. „ 10,01, 10,19 „ 32,01, 31,81

Aus dem Mercaptid läßt sich das Mercaptan in reiner Form gewinnen, wie bei II, 3 angegeben.

4. Dithiodiglykolsäure-bis- β -naphthylamid

Darstellung in der bei II, 4 beschriebenen Weise. Wegen der Schwerlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln wurde die Substanz nur mehrmals mit Wasser ausgekocht. Weißes

Pulver. Schmp. 195—198° nach vorangehender teilweiser Zersetzung ab 187°. Ausbeute quantitativ.

0,1496 g Subst.: 0,1611 g BaSO₄. — 0,2017 g Subst.: 11,30 ccm N (23°, 757 mm).

C₂₄H₂₀O₂N₂S₂ (432,2) Ber. S 14,83 N 6,48 Gef. S 14,79 N 6,44

5. Nitrosylmercapto-essigsäure-β-naphthylamid,
ON.S.CH₂.CO.NH.C₁₀H₇

Thioglykolsäure-β-naphthylamid zeigt die für primäre Mercaptane charakteristische tiefrote Reaktion mit salpetriger Säure. Es gelang nicht, das Thionitrit nach der bei I, 1 angegebenen Methode durch Einwirkung von Salzsäure auf die wäßrig-alkoholische Lösung von Mercaptan und Alkalinitrit in analysenreiner Form zu erhalten. Stets wurde bei frühzeitigem Zusatz von Wasser hauptsächlich unverändertes Mercaptan, bei Zugabe von Wasser nach längerer Zeit zu der bereits tiefrot gewordenen Lösung hauptsächlich Disulfid erhalten. Dagegen läßt sich das Thionitrit durch Umesterung des Mercaptans mit Äthylnitrit in kristallisierter analysenreiner Form gewinnen.

Etwa 1 g Thioessigsäure-β-naphthylamid wird unter Erwärmen in so viel Äthylalkohol gelöst, daß die Lösung bei 0° gerade gesättigt ist, aber noch keine Krystalle ausscheidet. Zu der auf 0° abgekühlten Lösung gibt man zunächst einige Kubikzentimeter eisgekühlten Äthylnitrits unter Umschütteln hinzu, wobei sich die Lösung sofort rot färbt. Wenn nach etwa 3—4 Minuten langem Stehen in Eiswasser die Lösung tiefrot geworden ist, werden nochmals einige Kubikzentimeter Äthylnitrit hinzugefügt, bis die Ausscheidung von blutroten Krystallnadeln beginnt; nach wenigen Sekunden muß die ganze Lösung in einen dicken Brei dieser Nadeln verwandelt sein. Ist dies nach Ablauf dieser Zeit nicht der Fall, so kann kein analysenreines Produkt erhalten werden. Man bringt die Krystallmasse unverzüglich auf eine Platte gebrannten Tons und breitet sie darauf möglichst weit aus, damit das Lösungsmittel so schnell wie möglich entfernt wird. Darauf bringt man die Krystalle auf eine frische Tonplatte, trocknet etwa 1 Stunde lang im Vakuumexsiccator und bringt die Substanz darauf sofort zur Analyse. Für ein Gelingen der Darstellung des Thionitrits ist es unumgänglich notwendig, die Substanz sofort

nach ihrer Ausscheidung auf Ton zu bringen; läßt man sie auch nur wenige Minuten in der Lösung, so erhält man Produkte, die mit Disulfid verunreinigt sind. Ferner ist erforderlich, vollkommen reines Äthylnitrit zur Reaktion zu verwenden.

0,2404 g Subst.: 0,2272 g BaSO₄. — 0,1419 g Subst.: 14,30 ccm N (25°, 745 mm).

C₁₂H₁₀O₂N₂S (246,15) Ber. S 13,02 N 11,38 Gef. S 12,98 N 11,32

Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen werden die tiefroten Krystalle des Thionitrits bei 110—115° farblos, bei etwa 155° beginnt geringe Bräunung und bei 194—198° schmilzt die Substanz nach vorangehender Erweichung (Schmelzpunkt des Disulfids: 195—198°, nach vorangehender Erweichung).

Läßt man eine alkoholische Lösung des Thionitrits bei Raumtemperatur stehen, so beginnt schon bald die Ausscheidung farbloser Krystalle aus der roten Flüssigkeit, die sich langsam vollkommen entfärbt. Die abgetrennten, mit Alkohol und darauf mit Wasser gewaschenen Krystalle schmolzen nach dem Trocknen bei 190—195°, nach vorangehendem Erweichen; Mischschmelzpunkt mit reinem Disulfid: 190—196°. Erhitzt man die alkoholische Lösung des Thionitrits zum Sieden, so entfärbt sie sich in kurzer Zeit unter Abscheidung derselben Krystalle. Bei dem trocknen Erhitzen des Thionitrits entweicht Stickoxyd. Diese Zersetzungen des Thionitrits unter Bildung des Disulfids erfolgen auch in sauerstofffreier Atmosphäre.

São Paulo (Brasilien), 6. Februar 1939. Instituto de Chimica da Universidade.