



JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN
DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON
HEINRICH WIELAND
ADOLF WINDAUS · RICHARD KUHN

BAND 568 · HEFT 3

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.

Liebigs Annalen der Chemie · Weinheim / Bergstr. 1950 · Band 568 · Heft 3 · Seiten 165 — 240

Inhalt

Otto Th. Schmidt und Werner Nieswandt, Chebulagäure, ein kristallisierter Ellagen-Gerbstoff aus Myrobalanen (III. Mitteilung über natürliche Gerbstoffe) (Mit 1 Figur im Text)	165
Hans Herloff Inhoffen, Horst Pommer und Klaus Winkelmann, Synthesen in der Carotinoid-Reihe, VII. Über einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$	174
Hans Herloff Inhoffen, Willy Becker und Georg Kölling, Untersuchungen an Steroiden, XXXI. Konstitution der Enoläther des Cholestanons und Koprostanons	181
Dietrich Jerchel und Richard Kuhn, Über stufenweise Hydrierung von Tetrazoliumsalsen (Mit 1 Figur im Text)	185
Erich Schmidt, Willi Striewsky †, Matthias Seefelder und Fritz Hitzler (Mitarbeitet von René Gottfried Jennen und Hans von Martius), Zur Kenntnis aliphatischer Carbodiimide (V. Mitteilung)	192
Heinrich Rheinboldt und Ernesto Giesbrecht, Selenenylthioate (Mit 2 Figuren im Text)	198
Bruno Böttcher und Fritz Bauer, Über die Einwirkung von Schwefel auf Schiffsche Basen	218
Bruno Böttcher und Fritz Bauer, Über Thrithione (IV)	227

Für die Herren Mitarbeiter zur Beachtung

Eine wissenschaftliche Zeitschrift kann bei gleichen Herstellungskosten ihren Lesern um so mehr bringen, je knapper die einzelnen Beiträge in der Abfassung gehalten sind. Kürze der Darstellung ist dem Verständnis förderlicher als ungehemmte Weitschweifigkeit. Auf lange historische Einleitungen, wiederholte Beschreibung schon geschilderter Operationen, auf die liebevolle Charakterisierung an sich nebensächlicher Substanzen aus parallelen Reihen sollte verzichtet werden. Hier ist gedrängte Zusammenfassung im Lapidarstil am Platze.

Die Redaktion behält sich vor, Manuskripte, die den angedeuteten Grundsätzen entgegenlaufen, dem Autor zur Kürzung zurückzusenden.

Abhandlungen, deren Inhalt, wenn auch nur teilweise, schon an anderer Stelle veröffentlicht worden ist oder veröffentlicht werden soll, werden nicht aufgenommen.

Es wird besonders gebeten, die Korrekturen rasch zu erledigen. Nur dann ist das schnelle Erscheinen der Abhandlungen gewährleistet. Verzögerte Korrekturen führen zur Zurückstellung des betr. Beitrages.

Zusammengesetzte Namen sollen der Übersichtlichkeit wegen schon im Manuskript unter Anwendung von Trennungsstrichen wiedergegeben werden, z. B. Methyl-naphthyl-keton, nicht „Methylnaphthylketon“.

Formeln, die wiederkehren, werden zweckmäßig mit römischen Ziffern nummeriert, die einen einfachen Hinweis gestatten.

Bei der Wiedergabe der Analysen ist im allgemeinen von der Anführung der Belegzahlen Abstand zu nehmen.

Zitate von Zeitschriften werden nach dem jetzt allgemein eingeführten Brauch abgekürzt.

Die Redaktion

Liebigs Annalen erscheinen in Bänden zu je drei Heften. Die Redaktion besorgt Prof. Heinrich Wieland, (13b) Starnberg, Obb., Schießstättstraße 12. 50 Sonderabzüge werden den Verfassern kostenlos geliefert.

Abonnementspreis je Band DM 18,— zuzügl. Versandkosten.

Einzelheft DM 6,50.

Copyright 1950 by Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. — Printed in Germany. — Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten.

Ausgegeben am 10. Juni 1950



JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

568. Band

Chebulagsäure, ein krystallisierter Ellaggen- Gerbstoff aus Myrobalanen

(III. Mitteilung über natürliche Gerbstoffe¹⁾)

Von *Otto Th. Schmidt* und *Werner Nieswandt*²⁾

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg)

(Mit 1 Figur im Text)

(Eingelaufen am 22. Dezember 1949)

Es ist schon seit langem bekannt, daß viele Pflanzenextrakte, die in der Gerberei Verwendung finden, beim Stehen Ellagsäure abscheiden. Auch auf der zu gerbenden Haut werden solche Abscheidungen beobachtet und vom Gerber als „Blume“ bezeichnet. Da die Ellagsäure, eine außergewöhnlich schwer lösliche Verbindung, sich in den wäßrigen Extrakten des pflanzlichen Materials befindet und dort erst nach längerer Zeit als Niederschlag auftritt, hat man gefolgert, daß sie zunächst in gebundener und daher löslicher Form vorliegt. Es ist immer wieder versucht worden, solche Verbindungen, die neben anderen Bausteinen (Zucker, Gallussäure) auch Ellagsäure enthalten, aus den Gerbstoffgemischen der Extrakte abzutrennen und in reiner Form darzustellen. Dies ist bis jetzt in keinem Falle mit Sicherheit gelungen, und alle analytischen Daten über solche Ellaggen-Gerbstoffe bedürfen einer Nachprüfung, sobald die Stoffe einmal in einheitlicher Form vorliegen.

Was nun im besonderen die Gerbstoffe der Myrobalanen (getrocknete Früchte von *Terminalia chebula*) anlangt, so liegen alte Arbeiten von J. Löwe³⁾ und G. Zölffel⁴⁾ vor, in welchen die Gewinnung amorpher, Ellagsäure enthaltender Produkte beschrieben wird, aus welchen später M. Nierenstein⁵⁾ durch mehrfache Carbäthoxylierung und Verseifung einen krystallisierten Ellaggen-Gerbstoff erhalten haben will. Für die Verbindung wird ein ungefährer Schmelzpunkt von 329 bis 336°, eine spec. Drehung von +18° und die Bruttoformel $C_{26}H_{28}O_{19}$ angegeben.

¹⁾ II. Mittlg. B. 80, 510 (1947).

²⁾ Werner Nieswandt, Dissertation Heidelberg 1948.

³⁾ Fresenius, Z. Analyt. Chem. 14, 35, 44 (1875).

⁴⁾ Ar. 229, 123 (1891).

⁵⁾ B. 43, 1267 (1910).

Die Analyse würde einer Kombination von Ellagsäure mit 2 Molen Zucker entsprechen. Nierenstein nimmt an, daß wenigstens 1 Mol Traubenzucker an die Hydroxylgruppe geknüpft ist, die einer geöffneten Lactongruppe der Ellagsäure entstammt, während über die Haftstelle des zweiten Mols Zucker nichts ausgesagt wird. Indessen ist die Glucose weder qualitativ noch quantitativ nachgewiesen worden.

Ogleich nun unsere eigenen Versuche zu einem ganz anderen Ellaggen-Gerbstoff geführt haben, ist es durchaus möglich, daß Stoffe von der von Nierenstein angegebenen Konstitution im Gemisch der Myrobalanen-Gerbstoffe enthalten sind. Aber wir haben die Versuche Nierensteins nachgeprüft und nicht bestätigen können. Wir sind daher geneigt, auch die neuerliche Angabe Nierensteins⁶⁾, er habe die früher auf dem Umweg über die Carbäthoxylierung gewonnene Verbindung nun direkt aus einer großen Zahl von Pflanzen als eine Substanz isoliert, die nicht unter 360° schmilzt, mit Zurückhaltung aufzunehmen.

L. Reichel, der vorübergehend den Ellaggen-Gerbstoffen (auch der Myrobalanen) die Konstitution von galloylierten Ellagsäuren zugesprochen hatte⁷⁾, hat 1941 in einer kurzen Mitteilung⁸⁾ von der Isolierung einer ganzen Reihe optisch aktiver, offenbar amorpher Ellaggen-Gerbstoffen, darunter auch aus Myrobalanen berichtet. Doch fehlen bis jetzt die experimentellen Angaben.

Bei der wiederholten Darstellung der Chebulinsäure bot sich die Gelegenheit, unter deren Begleitern nach einem Ellaggen-Gerbstoff zu suchen. Zunächst zerlegten wir die Myrobalanen-Extrakte in mehrere Fraktionen und stellten fest, welche am meisten Ellagsäure enthalten. Zu diesem Zweck extrahierten wir wäßrige Extrakte erst bei p_{H} 5,3, dann bei p_{H} 3,5 und schließlich bei p_{H} 3,0 kontinuierlich mit Essigester, wie dies in ähnlicher Weise H. Phillips⁹⁾ beschrieben hat. Die erhaltenen Fraktionen I, II und III teilten wir durch fraktionierte Fällung mit Zinkacetat¹⁰⁾ aus wäßriger Lösung in jeweils 2 Teile, nämlich Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa und IIIb. Diese 6 Fraktionen hydrolysierten wir durchgreifend und bestimmten ihren Gehalt an Gallussäure, Ellagsäure und Glucose. Tab. 1 läßt erkennen, daß die stärker sauren Fraktionen II und III mehr Ellagsäure enthalten als I. Sie zeigt ferner, daß Zinkacetat zuerst die Ellagsäure tragenden Fraktionen fällt; Ib ist davon frei. Die Hydrolysenbilanzen weisen darauf hin, daß nur bei Ib alle Bausteine erfaßt wurden, wobei zu berücksichtigen ist, daß deren Summe durch Wasseraufnahme bei der Hydrolyse mehr als 100% betragen muß. Daß bei den Fraktionen IIa und III die Summenwerte

⁶⁾ Biochem. Journ. 39, 390 (1945).

⁷⁾ Naturw. 27, 628 (1939).

⁸⁾ Naturw. 29, 16 (1941).

⁹⁾ J. Intern. Soc. Leather Trades Chem. 20, 230 (1936).

¹⁰⁾ F. Iljin, B. 47, 985 (1914).

erheblich unter 100% liegen, läßt darauf schließen, daß besonders hier Spaltstücke enthalten sind, die nicht aus Gallussäure, Ellagsäure und Glucose bestehen, und die vermutlich für die saure Natur dieser Fraktionen verantwortlich sind. (Die überwiegende Menge der in den wäßrigen Myrobalanen-Extrakten immer enthaltenen „Nichtgerbstoffe“

Tab. 1

	I (pH 5,3)		II (pH 3,5)		III (pH 3,0)	
	a (1. Zn-fällung)	b (2. Zn-fällung)	a	b	a	b
Gallussäure	66%	79,4	48,1	74,0	38,8	51,6
Ellagsäure	7,7	—	11,1	2,9	18,0	8,3
Glucose	22,8	33,2	17,6	11,8	17,3	18,8
Zusammen:	96,5	112,6	76,8	88,7	74,1	78,7

wird bei der Essigester-Extraktion und Zinkfällung abgetrennt.) Wenn aber auch die Hauptmenge der Ellagsäure in den carboxylsauren Fraktionen vorliegt, so läßt doch das Ergebnis der Hydrolyse von Fraktion Ia erwarten, daß auch dort ein (weniger saurer) Ellaggen-Gerbstoff enthalten sein wird.

Beim präparativen Vorgehen legten wir die Erfahrungen der analytischen Versuche zugrunde und arbeiteten auf die Isolierung eines sauren Ellaggen-Gerbstoffs hin. Aus wäßrigen Perkolaten trennten wir nun zuerst die auskristallisierende Chebulinsäure und die freie Gallussäure ab, extrahierten dann zur Vorreinigung die gesamten Gerbstoffe mit Essigester und zerlegten diese durch Extraktion bei pH 5,3 und pH 2,8 in eine phenolsaure Fraktion, die wir unberücksichtigt ließen, und eine carboxylsaure Fraktion, die wir über die Zinkacetat-Fällung weiter reinigten. Als der so gereinigte Anteil in wenig Wasser gelöst wurde, schied sich sehr rasch noch eine beträchtliche Menge Chebulinsäure aus, deren Gesamtausbeute damit auf 10 bis 12% der entkernten Myrobalanen gesteigert wird. Das Filtrat erstarrte bei 12stündigem Stehen bei 0° zu einer farblosen Gallerte, eine Erscheinung, die an das ähnliche Verhalten des Hammelitannins¹¹⁾ erinnert. Die Gallerte ließ sich in eine einheitliche Krystallisation umwandeln, deren Menge 1—2% des Ausgangsmaterials betrug.

Der neue Gerbstoff krystallisiert aus Wasser in farblosen, schön ausgebildeten Rhomben und dreht in Äthanol —57°. Seine Lösung gibt eine tiefblaue Eisenchlorid-Reaktion und fällt Gelatine. Die 1proc. Lösung hat pH 2,8.

¹¹⁾ B. 52, 181 (1919); A. 440, 46 (1924); A. 476, 250 (1929).

Die Elementaranalyse führt zu der Formel $C_{11}H_{30}O_{27}$. Bei der durchgreifenden Hydrolyse wurden zunächst 32,5% Ellagsäure, 18% Glucose und 26,3% Gallussäure gefunden. Auch hier fällt sofort auf, daß, wie bei den oben geschilderten Hydrolysen der Fraktionen IIa und IIIa, ein beträchtlicher Teil der Verbindung nicht aus Ellagsäure, Zucker und Gallussäure besteht. Während nun die gefundenen Werte für Ellagsäure und Zucker im molaren Verhältnis 1:1 stehen, entspricht die Gallussäuremenge 1,5 Mol. Da diese Säure durch 12stündige Extraktion der Hydrolysenlösung mit Äther gewonnen und nach Verdampfen des Äthers, wie das üblich ist¹²⁾, in rohem Zustand gewogen worden war, bestand die Möglichkeit, daß der nicht erfaßte Bestandteil des neuen Gerbstoffs mit der Gallussäure zusammen extrahiert worden war und deren Wert verfälschte. Deshalb wurde die rohe Gallussäure aus wenig Wasser umkrystallisiert. Ihre Menge ging dabei auf 15,4% zurück; das entspricht etwa einem Mol. Die Mutterlauge dieser Umkrystallisation war optisch aktiv. Aus ihr ließ sich das krystallisierte Thallium-Salz der Spaltsäure $C_{14}H_{12}O_{11}$ ¹³⁾ isolieren, freilich nicht in der theoretischen Menge, da sie aus wäßriger Lösung durch Äther, in welchem Lösungsmittel sie nur schwer löslich ist, in 12 Stunden nur unvollkommen extrahiert wird, und der im Wasser verbliebene Anteil bei der Reinigung der wäßrigen Lösung mit Aluminiumoxyd (vor der Zuckerbestimmung) entfernt wird. Wir können aber, das geht auch aus der Bruttoformel des neuen Gerbstoffs hervor, die Spaltsäure ebenfalls mit 1 Mol in Rechnung stellen. Tab. 2 gibt die Gegenüberstellung der berechneten mit den gefundenen Werten der Hydrolyse, wobei die gefundenen Werte durch die übliche Fehlerberechnung (siehe experimenteller Teil) berichtigt sind.

Tab. 2

	Ellagsäure	Gallussäure	Glucose	Spaltsäure
Ber.	31,6	17,8	18,8	37,5
Gef.	32,5	15,4	18,0	(39,0 als Differenz)

Es entstehen also bei der Hydrolyse des neuen Gerbstoffs je 1 Mol Ellagsäure, Gallussäure, Glucose und Spaltsäure $C_{14}H_{12}O_{11}$. (Die frühere Formel $C_{14}H_{14}O_{11}$ für die Spaltsäure¹⁴⁾ müssen wir, wie in einer späteren Abhandlung mitgeteilt werden wird, um 2 H-Atome verringern.) Der neue Gerbstoff ist der Chebulinsäure sehr ähnlich, und wir schlagen für ihn den Namen „Chebulagsäure“ vor. Die beiden Gerbstoffe sind kräftige Säuren, ihre elementare Zusammensetzung ist nahezu gleich (Che-

¹²⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 923 (1912).

¹³⁾ K. Freudenberg, B. 52, 1245 (1919).

¹⁴⁾ K. Freudenberg und B. Fick, B. 53, 1728 (1920).

bulinsäure $C_{11}H_{32}O_{27}$) und beide haben je 1 Mol Glucose, Gallussäure und Spaltsäure als Bausteine. Aber an Stelle der beiden weiteren Mole Gallussäure der Chebulinsäure finden wir in der Chebulagsäure 1 Mol Ellagsäure vor. Wenn man berücksichtigt, daß Ellagsäure durch Entzug von 2 H-Atomen (und Lactonbildung) aus 2 Molen Gallussäure entstehen kann, könnte man vermuten, die Chebulagsäure sei ein Dehydrationsprodukt der Chebulinsäure. Das ist aber nicht der Fall. Die beiden Säuren haben verschiedenen Bau, worauf schon ihre verschiedenen Drehungen (Chebulinsäure $+65^\circ$) hinweist. Über die Konstitution der Chebulagsäure (wie der Chebulinsäure) wird man erst Aufschluß gewinnen können, wenn man die Konstitution der Spaltsäure kennt. Aber bei der Chebulagsäure haben wir beobachtet, daß die Ellagsäure verhältnismäßig leicht abgespalten werden kann. Beim Erhitzen in 0,5n-Schwefelsäure auf 90° steigt unter Abscheidung von Ellagsäure die Drehung rasch an und geht zu positiven Werten über (Kurve 1), so daß man geneigt ist, eine β -glucosidische Bindung der Ellagsäure anzunehmen. Zum Vergleich haben wir die Hydrolysenkurve von Glucogallin (1-Galloyl- β -d-glucose)¹⁵) aufgenommen (Kurve 2). Allerdings wird diese Verbindung schon bei 80° schneller gespalten.

Beschreibung der Versuche

I. Fraktionierung der Myrobalanen-Gerbstoffe

100 g entkernte und gemahlene Myrobalanen wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit 6 l Wasser perkoliert und die Lösung sofort i. V. auf 250 ccm eingedampft. Unter starkem mechanischem Rühren wurde festes $NaHCO_3$ zugefügt, bis p_H 5,3, mit der Wasserstoff-Elektrode gemessen, erreicht war. Diese Lösung wurde 24 Std. lang i. V. mit Essigester extrahiert. Die so erhaltene Fraktion I, i. V. zur Trockene gebracht, wog 9 g. Die extrahierte wäßrige Lösung wurde sodann mit halbkonzentrierter Phosphorsäure auf p_H 3,5 gebracht, erneut 24 Std. lang mit Essigester extrahiert. Es resultierte Fraktion II, 10 g. Bei p_H 3 wurde ebenso Fraktion III, 9 g, gewonnen. Zur weiteren Unterteilung wurde jede der 3 Fraktionen in 250 ccm Wasser gelöst, gegebenenfalls filtriert und unter starkem Rühren tropfenweise mit je 100 ccm 6proc. Zinkacetat-lösung gefällt. Die Niederschläge wurden abgesaugt, gewaschen und aus den Filtraten mit je 200 ccm Zinkacetat-lösung eine zweite Fällung erhalten. Weiteres Zinkacetat führte nur noch zu schwer filtrierbaren Trübungen. Die 6 Zinkfällungen wurden jeweils in wenig Wasser aufgeschlämmt und unter starkem Rühren durch Zutropfen von 1n-Schwefelsäure zerlegt. Die erhaltenen Lösungen wurden nach dem Filtrieren rasch 3mal im Scheidetrichter mit je 100 ccm Essigester ausgeschüttelt. Die jeweils vereinigten Auszüge wurden mit wenig Wasser gewaschen, i. V. zur Trockene gebracht und zur Vertreibung der letzten Reste Essigesters zweimal in wenig Wasser aufgenommen und wieder i. V. eingedampft. Die aus den 1. Zinkfällungen erhaltenen Fraktionen erhielten die Bezeichnung Ia (2 g), IIa (2 g) und IIIa (3 g); aus den zweiten Zinkfällungen ergaben sich die Fraktionen Ib (1,7 g), IIb (1,8 g) und IIIb (1,5 g). Die durch die Zinkfällung entstandenen Verluste sind nur zum Teil der reinigenden Wirkung (Abtrennung von „Nicht-

¹⁵) E. Gilson, *Bell. Acad. roy. med. de Belgique* [4] 16, 827 (1902); *Compt. rend.* 136, 385 (1903). E. Fischer und M. Bergmann, *B.* 51, 1760 (1918).

gerbstoffen“) dieser Maßnahme zuzuschreiben. Größere Einbußen entstehen durch die Unvollständigkeit der Extraktion im Scheidetrichter und durch schwer zu beseitigende Emulsionen beim Ausschütteln; doch wollten wir eine kontinuierliche Extraktion aus der schwefelsauren Lösung vermeiden.

Bei der Zerlegung der Zinkfällung Ia und Ib schied sich in geringer Menge (0,5 g) eine dunkelbraune, syrupöse Substanz ab, die sich in heißem Wasser löste, beim Abkühlen aber wieder syrupös anfiel. Da eine Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure ebenfalls nur zu harzigen Produkten führte, haben wir diese Substanz abgetrennt und nicht weiter untersucht. Bei der Zerlegung der Zinkfällung IIa und IIIa wurden 1,5 und 1 g *Chebulinsäure* isoliert. Die einzelnen Fraktionen wurden an der Luft getrocknet und so zur Hydrolyse verwendet. Ihr jeweiliger Wassergehalt wurde durch Trocknen von Proben bei 80° und 15 mm über P₂O₅ ermittelt.

II. Hydrolyse der Gerbstoff-Fractionen

Die Hydrolyse der 6 Fraktionen (Tab. 1, S. 167) wurde in allen Fällen mit 5proc. Schwefelsäure, bei Ia, IIa und IIIa außerdem mit Natronlauge durchgeführt. Um die erforderlichen Bedingungen zu ermitteln, wurde je 1 g Gerbstoffgemisch, das über die Essigester-Extraktion und Zinkfällung gereinigt, aber nicht fraktioniert war, mit 10 ccm 5proc. Schwefelsäure verschieden lange auf 100° erhitzt. Die erhaltenen Werte sind ohne Fehlerberechnung (siehe unten) in Tabelle 3 zusammengestellt. Man ersieht, daß 72stündiges Erhitzen, wie es E. Fischer und K. Freudenberg¹⁶⁾ für chinesisches Gallotannin angeben, auch hier zur völligen Hydrolyse erforderlich ist. Außerdem fällt auf, daß die Ellagsäure schon nach 24 Stdn. vollständig abgespalten ist.

Tab. 3

Stunden	24	48	72	96
Gallussäure	0,489 g	0,592 g	0,640 g	0,638 g
Ellagsäure	0,042 g	0,042 g	0,040 g	0,037 g
α_D^{20} d. Zuckerlösung	+ 1,00°	+ 1,15°	+ 1,16°	+ 1,00°

Zur Hydrolyse wurde jeweils etwa 1 g der 6 Fraktionen mit 10 ccm 5proc. Schwefelsäure 72 Stdn. lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Danach wurden die tiefbraunen Lösungen mitsamt den entstandenen Abscheidungen 8 Stdn. lang im Schacherl-Apparat mit Äther extrahiert. Die Rückstände der ätherischen Extrakte, an der Luft getrocknet, wurden als Gallussäure + 1 H₂O in Rechnung gestellt. Aus den mit Äther extrahierten, wäßrigen Lösungen wurde die Ellagsäure isoliert, über ihre Natriumverbindung¹⁷⁾ gereinigt und lufttrocken mit 2 Mol Krystallwasser gewogen. Die Filtrate der Ellagsäure wurden unter Erwärmen mit Bariumcarbonat von der Schwefelsäure befreit und zur Entfärbung einige Stunden lang mit Aluminiumoxyd auf der Maschine geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurden die Lösungen eingeeengt und mit Wasser zu 10 ccm aufgefüllt. Die Drehungen wurden im 2-dcm-Rohr gemessen, der Zucker außerdem mit Hypojodit titriert. Die Verluste bei der Hydrolyse wurden für Gallussäure mit 5%, für Ellagsäure mit 10% und für Glucose mit 55% in Rechnung gestellt¹⁸⁾.

¹⁶⁾ B. 45, 922 (1912).

¹⁷⁾ K. Freudenberg und A. Kurmeier, Collegium 1927, Nr. 686, S. 273.

¹⁸⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 925 (1912); 47, 2495 (1914); P. Karrer, R. Widmer und M. Staub, A. 433, 288 (1923).

Zur alkalischen Hydrolyse wurden jeweils 50 cem 0,5 n-NaOH 30 Min. lang im Wasserstoffstrom gekocht, dann auf 70° abgekühlt. Darauf wurde je etwa 1 g Substanz, in wenig Aceton gelöst, zugefügt. Die Lösungen wurden 3 Stdn. lang im Wasserstoffstrom bei 70° gehalten und dann mit 25 cem n-Salzsäure versetzt. Die Ellagsäure fiel hellgelb aus, wurde nach Erkalten abfiltriert, mit Wasser gewaschen und lufttrocken gewogen. Die Filtrate wurden auf 50 cem eingedampft und 8 Stdn. mit Äther extrahiert. Die Gallussäure, die so erhalten wurde, war bei manchen Fraktionen mit einer syrupösen Beimengung behaftet, und wurde aus wenig Wasser umkristallisiert und lufttrocken gewogen. Verluste an Gallussäure sind bei der alkalischen Hydrolyse im Wasserstoffstrom nicht zu erwarten¹⁹⁾; für Ellagsäure wurden 21% Verluste¹⁷⁾ in Rechnung gestellt.

III. Darstellung der Chebulagsäure

100 g entkernte und gemahlene Myrobalanen, über Nacht mit 300 cem Wasser angeteigt, perkolierten wir im Verlauf von 16 Std. mit 6 l Wasser. Die Lösung bleibt mit etwas Toluol überschichtet 8 Tage stehen. Die dann ausgeschiedene Chebulinsäure (8 g) und Ellagsäure saugten wir ab, engten das Filtrat i. V. auf 150 cem ein und befreiten es durch 12stündige Extraktion mit Äther von freier Gallussäure (7—8 g). Anschließend extrahierten wir 60 Stdn. lang im Vakuumextraktionsapparat mit Essigester. Die Essigester-lösung hinterließ beim Eindampfen i. V. 27 g Rohgerbstoffe, die wir in 180 cem Wasser unter mechanischem Rühren mit festem Natriumhydrogencarbonat versetzten, bis das p_H , mit der Wasserstoffelektrode gemessen, 5,3 betrug. Durch 48stündige Vakuum-Extraktion mit Essigester entfernten wir die „phenolsauren“ Gerbstoffe (etwa 9 g). Sie enthielten, nach der Hauptpulvermethode²⁰⁾ bestimmt, 10% „Nichtgerbstoffe“. Nun brachten wir die wäßrige Lösung mit halbkonzentrierter Phosphorsäure auf p_H 2,8 und extrahieren 36 Stdn. lang i. V. mit Essigester. Die so erhaltenen „carboxylsauren“ Gerbstoffe, etwa 17 g (8% Nichtgerbstoffe) lösten wir in 300 cem Wasser und füllten unter Rühren tropfenweise mit 200 cem einer 6proc. Zinkacetat-lösung. Den Niederschlag schwemmten wir nach dem Absaugen und Waschen in 100 cem Wasser auf und zerlegten ihn unter starkem Rühren vorsichtig mit n-Schwefelsäure, bis alles gelöst war. Darauf schüttelten wir sofort dreimal mit Essigester im Scheidetrichter aus. Die vereinigten Essigester-Auszüge, zweimal mit wenig Wasser gewaschen, hinterließen beim Eindampfen i. V. 6 g Rückstand, die wir in 100 cem Wasser aufnahmen und mit Chebulinsäure animpften. Nach 12 Stdn. Stehens bei Raumtemperatur isolierten wir 4 g Chebulinsäure. Das Filtrat erstarrte nach 12stündigem Stehen im Eisschrank zu einer farblosen Gallerte. Diese zentrifugierten wir ab, lösten sie in heißem Wasser und ließen sie durch Aufbewahren im Eisschrank wieder als Gallerte herauskommen. Diese Reinigung wiederholten wir noch zweimal. Zum Schluß lösten wir die Gallerte in der gerade ausreichenden Menge heißen Wassers auf. Diese Lösung kühlten wir auf 40° ab und ließen sie dann langsam im Verlauf von 24 Stdn. bis auf 10° erkalten. Dabei kristallisierte die *Chebulagsäure* in einer Ausbeute von 1 bis 2 g aus.

Chebulagsäure bildet (aus Wasser) farblose, schön ausgebildete, manchmal an den Spitzen abgeschnittene Rhomben. Sie enthält Krystallwasser (10 Mole), das bei 80°/15 mm über P_2O_5 abgegeben wird, und wird ohne zu schmelzen oberhalb 240° dunkel. Sie ist löslich in Methanol, Äthanol, Aceton, Essigester und heißem Wasser, unlöslich in Benzol und

¹⁹⁾ O. Th. Schmidt, A. 476, 262 (1929).

²⁰⁾ H. Gnamn, Die Gerbstoffe und Gerbmittel, Stuttgart 1933, S. 94.

Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser, so daß sie am besten aus Wasser umkrystallisiert wird. Ihre Löslichkeit ist derjenigen der Chebulinsäure sehr ähnlich. Dies trifft auch für die Löslichkeit in Wasser zu, doch ist Chebulinsäure in Wasser ein wenig schwerer löslich und krystallisiert leichter. Wenn es bei der Darstellung der Chebulagsäure nicht gelingt, die Chebulinsäure ganz abzutrennen, bevor die Chebulagsäure auskrystallisiert, so ist es mühsam und verlustreich, die beiden Stoffe durch fraktionierte Krystallisation zu trennen. Chebulagsäure fällt Gelatine und gibt mit verdünnter alkoholischer FeCl_3 -Lösung eine schöne, tiefblaue Färbung.

$\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{O}_{27} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (1134,8) Ber. C 43,39 H 4,44 H_2O 15,88
Gef. » 43,45 » 4,42 » 15,20, 15,12

$\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{O}_{27}$ (wasserfrei) (954,7) Ber. C 51,58 H 3,17
Gef. » 51,62 » 3,29

Die Bestimmung des Molekulargewichts der getr. Substanz durch Siedepunkterhöhung in Aceton (Apparatur nach F. Rieche²¹) ergab 840, 1080 und 930.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -57,2 \pm 2^\circ$ (wasserfr. Subst. in Äthanol, $c = 2,6$). 100 mg wasserfr. Subst. in 10 ccm Wasser in der Wärme gelöst und auf 25° abgekühlt zeigten p_{H} 2,8.

IV. Hydrolyse der Chebulagsäure

1. *Gelinde Hydrolyse.* Beim Erwärmen der Chebulagsäure mit 0,5 n-Schwefelsäure wird Ellagsäure abgespalten und die Drehung steigt zu positiven Werten an. 0,1545 g lufttrockener Substanz wurden in einem 1-dcm-Polarisationsrohr, das auf der Unterseite zur Aufnahme der sich abscheidenden Ellagsäure mit Ausbuchtungen versehen war, in 10 ccm 0,5 n-Schwefelsäure gelöst und bei 90° im Trockenschrank aufbewahrt. Die Drehungen wurden bei 20° gemessen (Tab. 4).

Tab. 4

nach Min.	15	30	60	105	165	225	300	360
α_{D}^{20}	$-1,60^\circ$	$-1,70^\circ$	$-1,17^\circ$	$-0,50^\circ$	$-0,22^\circ$	$+0,05^\circ$	$+0,22^\circ$	$+0,25^\circ$

Zum Vergleich wurden 0,1156 g Glucogallin in 10 ccm 0,5 n-Schwefelsäure bei 80° hydrolysiert (Tab. 5).

Tab. 5

nach Min	15	30	60	90	120	180	240
α_{D}^{20}	$-0,5^\circ$	$-0,13^\circ$	$+0,2^\circ$	$+0,25^\circ$	$+0,4^\circ$	$+0,51^\circ$	$+0,52^\circ$

2. *Durchgreifende Hydrolyse.* 0,760 g wasserfreie Substanz wurden 72 Stdn. lang mit 10 ccm 5proc. Schwefelsäure im siedenden Wasserbad erhitzt. Darauf wurde die Lösung mitsamt der ausgeschiedenen Ellagsäure 12 Stdn. lang mit Äther extrahiert. Der Äther wurde verdampft und der angefallene Rückstand

²¹) F. Pregl, Die quantitative organ. Mikroanalyse, Berlin 1935, 285.

zunächst als Gallussäure + 1 H₂O in Rechnung gestellt. Die mit Äther extrahierte, wäßrige Lösung wurde filtriert und die Ellagsäure über ihre Natriumverbindung¹⁷⁾ gereinigt. Das Filtrat wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert und anschließend zweimal mit Aluminiumoxyd (Merck) einige Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die farblos gewordene Lösung wurde nach dem Filtrieren eingeengt und zu 10 ccm (Meßkolben) mit Wasser aufgefüllt. Die abgelesene Drehung betrug + 0,32°. 5 ccm verbrauchten 3,41 ccm 0,1n-Jod-lösung. Der Rest der Lösung wurde zum Glucose-phenyl-osazon umgewandelt. Da die so erhaltene rohe Gallussäure durch eine syrupöse Beimengung verunreinigt war, und ihre Menge im Vergleich zur Glucose und Ellagsäure auffallend hoch erschien, wurde sie aus wenig Wasser umkristallisiert. Die Mutterlauge zeigte positive Drehung. Sie wurde 1 Stde. mit Äther extrahiert und die aus ihr wiedergewonnene Gallussäure mit der Hauptmenge vereinigt. Die mit Äther extrahierte wäßrige Mutterlauge wurde mit 0,5 n-Thallium-hydrogen-carbonat-lösung neutralisiert, kalt mit ein wenig Tierkohle geschüttelt, filtriert und im Exsiccator eingeengt. Bald schied sich das kristallisierte Thallium-(I)-salz der Spaltsäure ab.

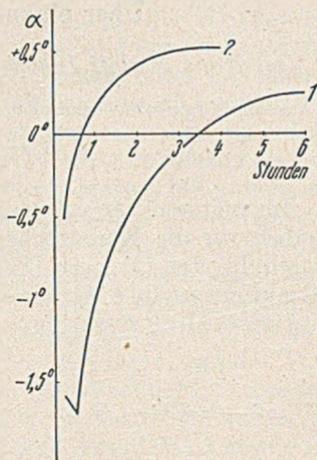


Fig.1. Hydrolyse mit 0,5n-H₂SO₄.
 Kurve 1 = Chebulagäure (90° C).
 Kurve 2 = Glucogallin (80° C).

Es wurden gefunden: Gallussäure roh 0,215 g, umkristallisiert 0,1238 g
 Ellagsäure + 2 H₂O 0,2492 g, Glucose polarimetrisch 0,061 g, titrimetrisch
 0,03069 g in 5 ccm, 0,0614 g insgesamt.

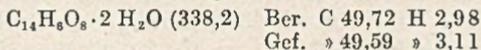
Durch Fehlerberechnung¹⁸⁾ ergeben sich:

Gallussäure (umkryst.)	wasserfrei	0,126 g = 15,4%	ber. 17,8
Ellagsäure	„	0,247 g = 32,5%	„ 31,7
Glucose	„	0,136 g = 18,0%	„ 18,9
		zusammen 65,9%	„ 68,4
(Spaltsäure)			(37,4)
		zusammen	105,8

Der fehlende Betrag kann als Spaltsäure gerechnet werden, deren Menge wir nur unvollständig erfaßt haben, da sie einerseits in Äther nur schwer löslich, andererseits aus der wäßrigen Lösung vor der Zuckerbestimmung mit Aluminiumoxyd entfernt worden ist.

Zur Identifizierung der Spaltstücke wurde

- die Gallussäure mit Diazomethan in Trimethyl-gallussäure-methyl-ester vom Schmp. 82° übergeführt.
- die Ellagsäure aus Pyridin umkristallisiert, die Pyridinverbindung mit Wasser verköcht und die so erhaltene Ellagsäure analysiert;



- Glucose als Phenyl-osazon vom Schmp. 206° bestimmt und
- das Tl-salz der Spaltsäure aus Wasser umkristallisiert und polarimetriert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +36^\circ$ (Wasser)²²⁾.

²²⁾ O. Th. Schmidt, M. Heintzeler und W. Mayer, Ber. 80, 513 (1947).

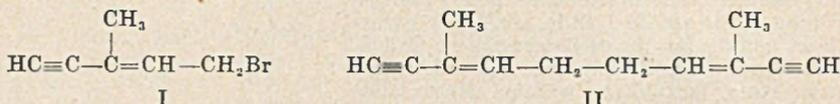
Synthesen in der Carotinoid-Reihe, VII¹⁾Über einen Kohlenwasserstoff C₁₂H₁₄

Von Hans Herloff Inhoffen, Horst Pommer und Klaus Winkelmann

(Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig)

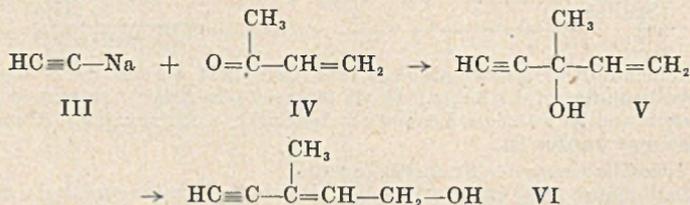
(Eingelaufen am 10. Januar 1950)

Im weiteren Verlauf unserer Arbeiten zur Synthese von Carotinoiden haben wir die Wurtzsche Reaktion zwischen 2 Molekülen 1-Brom-3-methylpenten-(2)-in-(4) (I) (C₆-Bromid genannt) eingehend studiert. Als Reaktionsprodukt war ein Kohlenwasserstoff mit 12 C-Atomen der Konstitution II zu erwarten.



Dieser Kohlenwasserstoff (C₁₂-Kohlenwasserstoff) stellt hinsichtlich seines Kohlenstoffgerüsts den Mittelteil der natürlichen Carotine dar und schien uns durch seine endständigen Acetylgruppen zum Aufbau dieser Naturstoffe gut geeignet.

Als Ausgangsmaterial diente das 1-Oxy-3-methylpenten-(2)-in-(4) (C₆-Alkohol genannt) (VI), das erstmals von Cymermann, Heilbron und Jones²⁾ aus Vinylmethylketon und Natriumacetylid mit nachfolgender Allylumlagerung dargestellt werden konnte und von Isler und Mitarbeitern³⁾ zur Synthese von kristallisiertem Vitamin A mit so gutem Erfolg verwendet wurde.



Der Ersatz der primären Hydroxylgruppe durch Brom erfolgte mittels Phosphortribromid. Das Bromid I kann auch aus dem Carbinol V direkt dargestellt werden, wobei die Allylumlagerung bei der Behandlung mit Phosphortribromid erfolgt⁴⁾.

¹⁾ VI. Mitteilung, A. 568, 47 (1950).

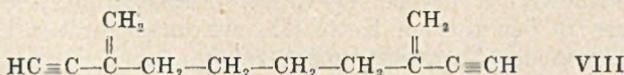
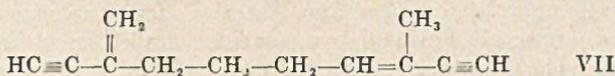
²⁾ Cymermann, Heilbron und Jones, Soc. 1945, 90.

³⁾ Isler, Huber, Ronco und Kofler, Helv. 30, 1911 (1947).

⁴⁾ Isler, Huber, Ronco und Kofler, Emil Borell-Festschrift, 1946, 31 (Basel).

Im Verlaufe der Arbeiten zeigte es sich, daß es vorteilhafter war, auf die Reindarstellung des sehr unbeständigen C_6 -Bromids (I) zu verzichten und das rohe Bromid für die Reaktion zu verwenden. Die Wurtzsche Reaktion verlief glatt in abs. Äther unter Verwendung von Zinkspänen; in Gang gebracht wurde die Reaktion durch Zugabe eines Körnchens Jod. Das Umsetzungsprodukt ist i. V. bei 0,005 mm und 25—45° destillierbar; es stellt ein farbloses, leicht bewegliches, sehr angenehm riechendes Öl dar. Die Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome nach Zerewitinoff zeigte bei 80° 2 aktive H-Atome pro Mol an. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung ließ sich ein Silbersalz fällen. Ebenso gelang die Darstellung eines gelben Kupfersalzes, dessen Analyse 2 Atome Cu pro Mol Kohlenwasserstoff ergab. Damit war der Nachweis erbracht, daß die Wurtzsche Reaktion im Prinzip den gewünschten Verlauf genommen hatte und die beiden Acetylengruppen endständig lagen. Es blieb nun noch die Lage und Zahl der Doppelbindungen zu klären. Bei der Perhydrierung wurden 5,8 Mole H_2 aufgenommen gegenüber der berechneten Anzahl von 6, und die Messung der UV-Absorption zeigte ein Maximum bei 230 $m\mu$ mit einer Extinktion von $\epsilon = 14\ 300$. Aus diesen Daten ging hervor, daß einmal die zu erwartende Anzahl von Doppel- und Dreifachbindungen vorhanden war, und daß zum anderen je eine Doppelbindung in Konjugation zu einer Acetylengruppe lag.

Zur weiteren Sicherung der Konstitution haben wir den C_{12} -Kohlenwasserstoff (II) noch einem Ozonabbau unterworfen. Benutzt wurden Präparate, die ganz frisch destilliert worden waren, denn selbst im Hochvakuum eingeschmolzen wird der C_{12} -Kohlenwasserstoff schnell gelbgrün. Die Ozonisierung zeitigte nun einen überraschenden Befund. Wir konnten Formaldehyd nachweisen. Es mußte also zum Teil eine Doppelbindungsverlagerung aus der geraden Kette in die Methylseitenkette stattgefunden haben. Folgende drei Konstitutionsmöglichkeiten waren deshalb für den C_{12} -Kohlenwasserstoff in Betracht zu ziehen: II, VII und VIII.



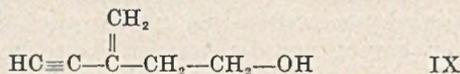
Zur Entscheidung, welche Konstitution vorlag, bestimmten wir den bei der Ozonisierung entstehenden Formaldehyd, die Ameisensäure, die Brenztraubensäure und die Bernsteinsäure quantitativ und kamen zu dem Ergebnis, daß der C_{12} -Kohlenwasserstoff mit einem Sdp. von 25 bis 45°/0,005 wahrscheinlich ein Gemisch der drei Isomeren II, VII und VIII darstellt. Die Auffindung von Bernsteinsäure zeigt an, daß ein Teil des

C_{12} -Kohlenwasserstoffes in der erwarteten Konstitution II vorliegt, und das Auftreten von Formaldehyd macht die Anwesenheit der Isomeren VII und VIII sehr wahrscheinlich.

Wir versuchten nun durch fraktionierte Destillation eine Auftrennung zu erreichen, was bis zu einem gewissen Grade auch gelang. So verschiebt sich das Mischungsverhältnis zwischen den drei Isomeren mit steigendem Siedepunkt zugunsten von II. Wir konnten z. B. für die Fraktion mit einem Sdp. 25—35°/0,005 eine Zusammensetzung von etwa 20% II sowie 80% VII und VIII ermitteln, während für die Fraktion Sdp. 35—45°/0,005 etwa 50% an II sowie 50% an VII und VIII gefunden wurden. Diese Prozentzahlen sind naturgemäß Schwankungen je nach dem Grad der Fraktionierung unterworfen.

Die Ozonisierung ließ sich am besten in Eisessig durchführen, wobei der entstehende Formaldehyd teilweise zu Ameisensäure oxydiert wurde⁵⁾. Der verbliebene Formaldehyd wurde als Formal-dimeton bestimmt, die Ameisensäure mit rotem Quecksilberoxyd zu CO_2 oxydiert und dieses mittels Natronkalk gravimetrisch bestimmt. Die Brenztraubensäure konnte durch Behandlung mit Jod in alkalischer Lösung in Jodoform übergeführt werden, und ließ sich dann entweder durch Titration des unverbrauchten Jods oder auch durch gravimetrische Bestimmung des Jodoforms ermitteln. Zur quantitativen Erfassung der Bernsteinsäure wurde der primär entstandene Succindialdehyd mit N_2O_3 zur Säure oxydiert und diese dann in das Bariumsalz überführt; die Bestimmung des Bariumgehaltes ergab die Menge an Bernsteinsäure.

Es galt nun die Frage zu prüfen, ob die Verlagerung der Doppelbindung aus der geraden Kette in die Seitenkette während der Bildung oder Umsetzung von I geschah oder ob bereits das Ausgangsmaterial, der C_6 -Alkohol (VI), als Gemisch der isomeren Formen VI und IX vorlag.



Die Ozonisierung ergab auch hier etwas Formaldehyd, jedoch liegt der C_6 -Alkohol mindestens zu 95% in Form VI vor. Da aber auch eine Verunreinigung mit dem Ausgangsmaterial, dem Carbinol V, sich bei der Ozonisierung als Formaldehyd anzeigen muß, bleibt die Frage, ob hieran IX oder V beteiligt ist, vorerst noch offen. Auf keinen Fall wird die Tatsache erklärt, daß der C_{12} -Kohlenwasserstoff mit beiden Doppelbindungen in der geraden Kette (II) nur untergeordnet auftrat. Die Verschiebung der Doppelbindungen mußte daher während der Umsetzungen erfolgt sein. Unter der Annahme, daß diese Verschiebung bei der Durchführung der Wurtzschen Reaktion erfolgt, variierten wir deren Bedingungen. Dabei fanden wir, daß sich die Ausbeute an II steigern läßt, wenn die Wurtzsche Reaktion so gesteuert wird, daß sie möglichst langsam verläuft (vgl. Tab. A). Eine Änderung der Bromierungsbedingungen (VI—I) hatte keinen Einfluß auf die Ausbeute an II.

⁵⁾ Zeile und Meyer, B. 82, 267 (1949).

Bei allen bisher durchgeführten Versuchen hatten wir die Reaktion zwischen dem C₆-Bromid (I) und den Zinkspänen durch Zugabe von Jod katalysiert. Wir versuchten daher Jod als Katalysator auszuschalten und fanden im Zink-Kupfer-Paar einen geeigneten Ersatz. Das so dargestellte Produkt ergab jetzt nur eine geringe Menge an C₁₂-Kohlenwasserstoff vom Sdp. 25—40°/0,005, während die Hauptmenge bei 40—55° überging (vgl. Tab. A). Alle Versuche, VII und VIII in II umzulagern, blieben erfolglos.

Tab. A.

Sdp. 0,005 mm	15 min.	30 min.	90 min.	Zn-Cu-Paar
25—35°	91%	72%	26%	} 95%
35—45°	9%	28%	74%	
45—55°	—	—	—	

Die Tabelle stellt die Abhängigkeit der Ausbeute an II von der Dauer der Wurtzschen Reaktion dar. Die Prozentzahlen beziehen sich auf die Gesamtausbeute an C₁₂-Kohlenwasserstoff-Isomeren. Alle Werte sind das Mittel aus einer Reihe von Umsetzungen.

Beschreibung der Versuche⁶⁾

Experimentell mitbearbeitet von Franz Westphal
und Eva-Gisela Meth

Darstellung des C₆-Bromids (I)⁴⁾

Zu 30 g C₆-Alkohol (VI), frisch destilliert, Sdp. 70—71°/13, wurden in 100 ccm abs. Äther und unter Rühren und Kühlung auf —10 bis —20° 28 g Phosphortribromid in 40 ccm Äther innerhalb 45 Min. zuge tropft. Es wurde noch 2 Stdn. bei —10° gerührt, wobei sich die tiefrote Lösung in 2 Schichten trennte. Nach Aufgießen auf Eis wurde die wäßrige saure Schicht abgetrennt und die hellbraune ätherische Lösung mehrfach mit Bikarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die saure wäßrige Lösung wurde ebenfalls mit Bikarbonat neutralisiert, wobei die Farbe von rot nach gelb umschlug; sie wurde mehrfach ausgeäthert und die beiden neutralen Ätherlösungen vereint. Beim Abdestillieren des Äthers i. V. unter reinem N₂ wurde die gelbe Lösung des C₆-Bromids regelmäßig dunkel. Beim Stehen über Nacht schieden sich schwärzliche Flocken ab. Rohausbeute 50 g. Das Bromid reizt außerordentlich stark zu Tränen.

Darstellung des C₁₂-Kohlenwasserstoffes mittels Zink

50 g des rohen C₆-Bromids wurden in 140 ccm abs. Äther gelöst. Diese Lösung ließen wir auf 15 g oxydfreien Zinkgrieß (Korngröße 0,4—0,6 mm) in 30 ccm Äther zutropfen. Die Wurtzsche Reaktion wurde durch Zugabe etwa eines Zehntels der C₆-Bromidlösung zum Zink unter starkem Rühren und Einleiten von Stickstoff in Gang gebracht. Nach Zugabe eines Körnchens Jod zu diesem Gemisch wurde das Bad auf 60° erwärmt, wobei nach 5 bis 20 Min. die Reaktion

⁶⁾ Die Elementaranalysen wurden von Herrn Dr. A. Schoeller, Kronach, die UV-Spektren von Herrn Dr. H. Dannenberg, Tübingen, ausgeführt.

einsetzte. Da wir beim genauen Studium der Reaktion fanden, daß sich die Ausbeute an den einzelnen oben beschriebenen Isomeren durch die Geschwindigkeit der Zugabe des Restes der ätherischen C_8 -Bromidlösung steuern läßt, haben wir zunächst innerhalb 15 Min. alles zugetropft, wobei der Äther durch die Reaktionswärme im Sieden blieb. Später haben wir diese Zeiten auf 30, 90 und 150 Min. ausgedehnt, wobei Wärme von außen zugeführt werden mußte (Bad 30—45°).

In jedem Falle wurde noch eine halbe Stunde im Sieden gehalten. (Die Gesamtausbeuten an C_{12} -Kohlenwasserstoff-Isomeren blieb bei allen Variationen etwa die gleiche.) Die grünlich-braune Reaktionslösung wurde mit Eiswasser, dem einige Tropfen Eisessig zugesetzt waren, zersetzt. Die Ätherlösung wurde abgetrennt, mit Bikarbonat und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. V. unter N_2 der Äther abgedunstet. Der sehr angenehm riechende Rückstand wurde im Hochvakuum bei 0,005 mm destilliert. Aufgefangen wurde die Fraktion von 25 bis 45°; Ausbeute 12 g = 49,5%, berechnet auf C_8 -Alkohol. Der Destillationsrückstand betrug 10 g.

Die oben erhaltenen 12 g wurden fraktioniert destilliert.

Sdp. 0,005 mm	Dauer der Reaktion				n_D^{20}
	15 Min.	30 Min.	90 Min.	150 Min.	
25—35°	10,3 g	8 g	2,9 g	2,8 g	1,4793
35—45°	1 g	3,1 g	8,4 g	8,5 g	1,4810
Rückstand	0,6 g	0,5 g	0,4 g	0,4 g	

Darstellung des C_{12} -Kohlenwasserstoffs mittels Kupfer-Zink-Paar

Die Darstellung erfolgte im wesentlichen analog der eben gegebenen Vorschrift, nur wurden an Stelle des reinen Zinks 15 g Zink-Kupfer-Paar benutzt und nicht mit Jod aktiviert. Das C_8 -Bromid wurde innerhalb 90 Min. unter Wärmezufuhr zugegeben, Badtemperatur 45°. Ausbeute aus 50 g Roh- C_8 -Bromid 10 g C_{12} -Kohlenwasserstoff-Isomeregemisch. Bei der Destillation wurde die Fraktion von 25 bis 55°/0,005 aufgefangen. Die fraktionierte Destillation ergab bei 0,005 mm von 25 bis 35° 0,5 g ($n_D^{20} = 1,4788$) und von

35 bis 55° 9,1 g ($n_D^{20} = 1,5051$); Rückstand 0,2 g.

Die analytischen Daten wurden von dem C_{12} -Kohlenwasserstoff-Isomeregemisch mit einem Sdp. 25—45°/0,005 ermittelt.



Perhydrierung. 949,2 mg wurden mit 5proc. Pd-BaSO₄-Katalysator in Eisessig hydriert.

Verbr. 780 ccm H₂ (korr.) Ber. 807 ccm H₂ (für 6 F). In Ätherlösung wurde ein UV-Absorptionsmaximum bei 230 m μ und eine Extinktion ϵ von 14 300 ermittelt. Akt. H: Ber. 2; Gef. 1,9 bei 80°.

Kupfersalz. 1 g Kupfersulfat wurde in wenig Wasser gelöst und 4 ccm 20proc. Ammoniak zugefügt. Zu dieser Lösung wurden dann 3 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 10 ccm Wasser zugetropft und alles so lange geschüttelt, bis Entfärbung eingetreten war. Nach Auffüllen auf 50 ccm mit Wasser wurden 25 ccm abgenommen und mit 600 mg C_{12} -Kohlenwasserstoff 10 Min. geschüttelt⁷⁾. Es fällt ein

⁷⁾ Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 5. Auflage, Seite 666 (1931).

gelbes Kupfersalz aus, das abgesaugt wurde und nach Waschen mit Methanol und Äther im Exsiccator getrocknet wurde. Zur Analyse wurden 38,9 mg eingewogen und vorsichtig mit 2—3 Tropfen Salpetersäure ($D = 1,25$) versetzt und bis zur Gewichtskonstanz gelüht. Gef. 21,7 mg CuO.

$C_{12}H_{12}Cu_2$ (283,35) Ber. Cu 44,8 Gef. Cu 44,6

Ozonisierung der einzelnen Fraktionen

Die Ozonisierung wurde mit einem Siemens-Ozonisator Type OZ durchgeführt. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 l pro Stunde lieferte er einen 4 Vol-Proc. Ozon enthaltenden Sauerstoff. Es wurden jeweils 3 g des Kohlenwasserstoffs eingewogen, in 20 ccm Eisessig gelöst und 9 Stdn. bei 0° ozonisiert. Darauf wurde mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und 2 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die so erhaltene Stammlösung wurde zur quantitativen Bestimmung benutzt⁵⁾.

Bestimmung des Formaldehyds⁶⁾

20 ccm der Stammlösung wurden mit 50 ccm einer gesättigten wäßrigen Dimedon-Lösung versetzt und über Nacht stehengelassen. Das ausgefallene Formal-dimedon wurde filtriert, gewaschen und bei 110° getrocknet. Schmp. 188°, der Mischschmp. mit reinem Formal-dimedon zeigte keine Depression.

Bestimmung der Ameisensäure

a) Mit Quecksilber-II-chlorid⁶⁾. Die in 10 ccm Stammlösung enthaltene Ameisensäure wurde mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde nun mit 50 ccm einer filtrierten Lösung von 200 g $HgCl_2$, 300 g Natriumacetat, 80 g Natriumchlorid in 1000 ccm Wasser versetzt. Die Lösung trübte sich sofort und wurde 3 Stdn. auf ein siedendes Wasserbad gesetzt, das ausgefallene Quecksilber-I-chlorid wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet.

Bestimmungen, die ohne vorherige Wasserdampfdestillation mit der Stammlösung direkt durchgeführt wurden, ergaben unreine Fällungen und damit zu hohe Werte.

b) Mit rotem Quecksilberoxyd⁶⁾. 10 ccm der Stammlösung wurden in einem 100-ccm-Kolben mit 50 ccm Wasser und 10 g rotem Quecksilberoxyd versetzt. Das Kölbchen wurde über einen kurzen Rückflußkühler mit einem U-Rohr, das mit Calciumchlorid gefüllt war, und mit 2 vorher gewogenen Natronkalk-Röhrchen sowie mit einem Blasenähler (conc. Schwefelsäure) verbunden. Darauf erhitze man das Kölbchen 10 Min. unter Schütteln und Durchleiten eines mäßigen Stickstoffstromes zum Sieden, und leitete nach beendeter Reaktion noch weitere 20 Min. Stickstoff durch die Apparatur.

Beide Methoden der Ameisensäure-Bestimmung führten zu übereinstimmenden Ergebnissen.

Bestimmung der Brenztraubensäure

a) Jodometrisch⁷⁾. 1 ccm der Stammlösung wurde mit 10 ccm n/1-Natronlauge und 40 ccm n/10-Jodlösung versetzt und eine Std. stehengelassen. Hierauf wurde mit n/1-Schwefelsäure angesäuert und das überschüssige Jod mit n/10-Thiosulfatlösung zurücktitriert.

⁵⁾ Franzen und Egger, J. prakt. Chem. 83, 323 (1911); Szelényi, Z. Unters. Lebensmittel 63, 534 (1932); Bauer, Die organische Analyse, Leipzig 1945, S. 235.

⁶⁾ H. Wieland, A. 436, 233 (1924).

b) Gravimetrisch¹⁰⁾. 3 ccm der Stammlösung wurden in einer 50 ccm fassenden Schüttelmensur mit 25 ccm n/1-Natronlauge und 10 ccm n/1-Jodlösung versetzt. Das ausfallende Jodoform wurde absitzen gelassen und die überstehende Lösung weitgehend dekantiert. Das Jodoform wurde nun in 15 ccm Äther aufgenommen und 10 ccm der ätherischen Lösung in einem tarierten Wägegläschen eingedunstet. Der Rückstand wurde noch 3 Stdn. im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die so ermittelten Werte lagen um etwa 5% höher als die jodometrisch gefundenen.

Bestimmung der Bernsteinsäure^{11,12)}

Durch 15 ccm der Stammlösung wurde im Verlauf von 4 Stdn. ein lebhafter Strom von N_2O_3 (aus Natriumnitrit und Salzsäure) geleitet. Die Lösung wurde darauf 12 Stdn. stengelassen und i. V. bis fast zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand wurde dann in 10 ccm Wasser aufgenommen. Nach Neutralisation mit Natronlauge wurde die Lösung in der Siedehitze mit einem Überschuß an Bariumchlorid-Lösung versetzt, das ausgefallene Bariumsuccinat abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und anschließend mit verd. Salzsäure vom Filter gelöst. Das Barium wurde aus der salzsauren Lösung mit Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt.

Zur Identifizierung der Bernsteinsäure wurde die mit N_2O_3 oxydierte Stammlösung zur Trockne eingedunstet, der Rückstand mit wenig kaltem Äther nachgewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 183° , Mischschmp. mit reiner Bernsteinsäure bei 183° .

Bei der Ozonisierung der beiden C_{12} -Kohlenwasserstoff-Fractionen vom Sdp. $25-35^\circ/0,005$ (A) und $35-45^\circ$ (B) fanden wir bei einer Einwaage von 300 mg:

Spaltprodukte	Gef.		Ber. für die Konstitution		
	A	B	II	VII	VIII
Formaldehyd	19 mg	18 mg	—	57 mg	114 mg
Ameisensäure	201 mg	181 mg	175 mg	175 mg	175 mg
Brenztraubensäure	125 mg	133 mg	335 mg	167 mg	—
Bernsteinsäure	38 mg	89 mg	224 mg	—	—

Ozonisierung des C_6 -Alkohols

Bei der Ozonisierung in Tetrachlorkohlenstoff konnten qualitativ Formaldehyd als Formal-dimedon und Glykolaldehyd als Dimedon-Verbindung nachgewiesen werden.

Zur Bestimmung der Brenztraubensäure und der Ameisensäure wurde in Eisessig ozonisiert.

Wir fanden bei einer Einwaage von 200 mg:

	Gef.	Ber.
Formaldehyd (mit Glykolaldehyd)	6 mg	—
Ameisensäure	198 mg	96 mg
Brenztraubensäure	162 mg	183 mg

¹⁰⁾ Krämer, B. 13, 1000 (1880).

¹¹⁾ Harries und Krützfeld, B. 39, 3671 (1906).

¹²⁾ Schmitt und Hiepe, Z. analyt. Chem. 21, 536 (1882); Rau, Z. analyt. Chem. 32, 484 (1893).

Der bei der Ozonisierung entstehende Glykolaldehyd wird weitgehend zu Ameisensäure abgebaut und täuscht zu hohe Werte vor¹³⁾; zur Ermittlung des Reinheitsgrades des C₆-Alkohols diente daher der Brenztraubensäure-Wert.

Alle Ozonisierungen verliefen zu 70–80%.

Der Firma Hoffmann-La Roche, Basel, sind wir für die Überlassung des C₆-Alkohols zu Dank verpflichtet.

Untersuchungen an Steroiden, XXXI*)

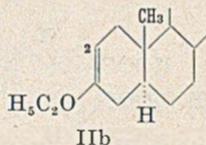
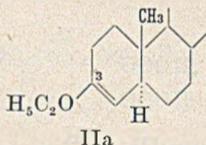
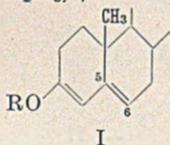
Konstitution der Enoläther des Cholestanons und Koprostanons

Von Hans Herloff Inhoffen, Willy Becker und Georg Kölling

(Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig)

(Eingelaufen am 26. Januar 1950)

Die Konstitution des Cholestanon-enol-acetats (I, R = COCH₃) wurde schon vor längerer Zeit sowohl auf chemischem¹⁾ als auch physikalischem²⁾ Wege aufgeklärt. Die beiden Doppelbindungen befinden sich hiernach zwischen den C-Atomen 3 und 4 sowie 5 und 6, also in verschiedenen Ringen des Steroid-Skeletts. Zum gleichen Ergebnis führte die Konstitutionsaufklärung des Cholestanon-enol-äthyläthers (I, R = C₂H₅)³⁾.



Es gelang nun, diesen Enoläther partiell an der $\Delta^{5,6}$ -Bindung zu hydrieren, wobei das Hauptprodukt der Cholestanon-enol-äthyläther entstand³⁾. Obwohl nach dieser Darstellungsweise von den beiden möglichen Lagen der restlichen Doppelbindung diejenige der Formel IIa für wahrscheinlicher gehalten werden konnte, ergab die Bromierung in Eisessig unter sofortiger Bromaufnahme eine glatte Bildung des 2-Bromcholestanons (V). Dieser Befund sprach für die Formel IIb.

Der auf dem neuen Wege dargestellte Cholestanon-enol-äthyläther (II) stimmte nach Schmp. und Mischschmp. mit dem aus Cholestanon über das Diäthylacetal⁴⁾ dargestellten Produkt überein. Da bisher keine

¹³⁾ Payne und Lemon jr. Am. Soc. 63, 226 (1941).

*) XXX. Mitteilung A. 568, 52 (1950).

¹⁾ H. H. Inhoffen, B. 69, 2141 (1936).

²⁾ U. Westphal, B. 70, 2128 (1937).

³⁾ H. H. Inhoffen, G. Stoeck, G. Kölling und U. Stoeck, A. 568, 52 (1950).

⁴⁾ A. Serini und H. Köster, B. 71, 1766 (1938).

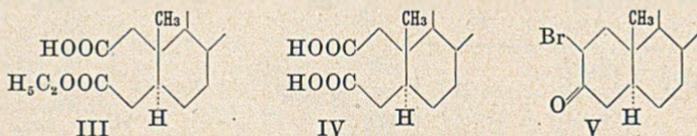
Hinweise für die Konstitution dieses Enoläthers vorlagen, erschien es wünschenswert, diese eindeutig sicherzustellen und dabei gleichzeitig die Lage der Enoldoppelbindung im bisher noch nicht bekannten Koprostanon-enol-äthyläther (VII) zu klären.

Cholestanon wird — als Keton der *allo*-Steroid-Reihe — zuerst stets am C-Atom 2 substituiert (z. B. mit Brom⁵) bzw. Schwefelsäure⁶) und bei der Oxydation mit Chromsäure zwischen den C-Atomen 2 und 3 gespalten⁷). Koprostanon hingegen — als Keton der C₅-*cis*-Steroid-Reihe — wird stets am C-Atom 4 bromiert⁵) und überwiegend dorthin sulfuriert⁸), sowie oxydativ hauptsächlich zwischen den C-Atomen 3 und 4 aufgespalten⁹).

Entsprechend diesen verschieden bevorzugten Reaktionen der Sterin-3-Ketone der *allo*-Reihe einerseits und der C₅-*cis*-Reihe andererseits war auch die Lage der Doppelbindungen im Cholestanon-enol-äthyläther zwischen den C-Atomen 2 und 3 (IIb) und im Koprostanon-enol-äthyläther zwischen 3 und 4 (VII) zu vermuten.

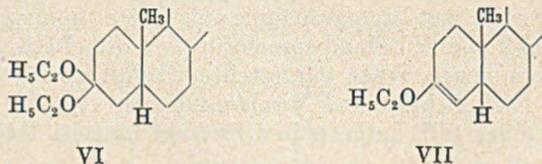
Dies konnten wir bestätigen einmal durch oxydative Ringsprengung mit Ozon und zum anderen durch additive Bromierung der Enoläther-Doppelbindung.

Die Ozonisierung führte beim Cholestanon-enol-äthyläther (IIb) über das Ozonid und den nicht identifizierten Halbester (III) mit über 40proc. Ausbeute zur Dicarbonsäure C₂₇H₄₈O₃ (IV), die mit der von Windaus und Uibrig⁷) dargestellten Säure identisch war.



Die Bromierung in absolutem Äther ergab momentan und mit über 90% Ausbeute das 2-Brom-cholestanon (V).

Koprostanon-enol-äthyläther (VII) wurde analog den Angaben von Serini und Köster⁴) aus Koprostanon über das Diäthylacetal (VI) dargestellt.



⁵) A. Butenandt und A. Wolff, B. 68, 2091 (1935).

⁶) A. Windaus und E. Kuhr, A. 532, 52 (1937).

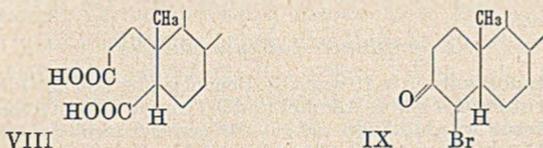
⁷) A. Windaus und Cl. Uibrig, B. 47, 2384 (1914).

⁸) A. Windaus und K. H. Mielke, A. 536, 116 (1938).

⁹) J. A. Gardner und W. Godden, Biochem. J. 7, 590 (1913).

Da beide Derivate in Analogie zu den Schmelzpunkten des Cholestanon-diäthylacetals und des Cholestanon-enol-äthyläthers vermutlich einen tieferen Schmelzpunkt als Koprostanon besitzen, wurden sie sofort als Öle weiter umgesetzt. Bemerkenswert ist, daß die thermische Spaltung des Koprostanon-diäthylacetals bereits bei 140—160° gelingt, während die entsprechende Verbindung des Cholestanons erst bei 190—210° gespalten wird.

Die oxydative Ringsprengung mit Ozon gelang genau wie beim Cholestanon-enol-äthyläther und führte über die Ester-säure zur Dicarbonsäure $C_{27}H_{46}O_4$ (VIII) in 30proc. Ausbeute, die mit der nach Gardner und Godden⁹⁾ dargestellten Säure identisch war.



Auch die additive Bromierung in Äther ergab 4-Bromkoprostanon (IX).

Diese Ergebnisse beweisen, daß die Doppelbindungen im Cholestanon-enoläther zwischen den C-Atomen 2 und 3 und im Koprostanon-enoläther zwischen den C-Atomen 3 und 4 liegen. Somit wandert bei der partiellen Hydrierung des Cholestanon-enoläthers zum Cholestanon-enoläther die verbleibende Doppelbindung in die 2,3-Stellung.

Experimenteller Teil¹⁰⁾

Ozonisierung des Cholestanon-enol-äthyläthers (IIb)

Durch eine Lösung von 1,55 g Cholestanon-enol-äthyläther in 30 ccm Tetra-chlorkohlenstoff wurde 150 Min. Ozon geleitet. (Konzentration 3,5 Vol-Proc., Strömungsgeschwindigkeit 30 ccm/Min.) Die nunmehr trübe Lösung wurde i. V. bei 10° eingengt und das Ozonid als Schaum erhalten.

Das Ozonid wurde in 15 ccm Eisessig aufgenommen und durch Zugabe von 0,31 g Chromsäure in weiteren 5 ccm Eisessig unter Kühlung oxydiert. Nach 30 Min. wurde die überschüssige Chromsäure mit Methanol reduziert, die Lösung in Wasser eingegossen und mehrfach ausgeäthert. Die mit Wasser gewaschenen Ätherauszüge wurden eingedampft und ergaben den Halbester als Öl.

Dieser wurde in 30 ccm Methanol mit 1,5 g Ätznatron durch 2stündiges Kochen verseift, wobei nach und nach Wasser zugegeben wurde. Nach Abdunsten des Methanols und weiterem Verdünnen mit Wasser wurden die nichtsauren Anteile (30 mg) mit Äther entfernt. Aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung wurde die sich ausscheidende Dicarbonsäure in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser neutral gewaschen und eingengt, bis die Dicarbonsäure ausfiel. Nach Umkrystallisieren aus Methanol ergaben sich 550 mg vom Schmp. 180—182° und weitere 110 mg vom Schmp. 175—180°, das sind 41%. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther stieg der Schmp. auf 194—196°.

¹⁰⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Ein Teil der Säure wurde mit Diazomethan verestert; der Ester schmolz bei 59—60,5°.

Die Mischschmp. mit der nach Windaus und Uibrig⁷⁾ aus Cholestanon bereiteten Dicarbonsäure (IV) bzw. deren Dimethylester mit den erhaltenen Präparaten ergaben keine Depressionen.

Bromierung des Cholestanon-enol-äthyläthers (IIb)

0,7 g Cholestanon-enol-äthyläther wurden in 25 cem abs. Äther gelöst und bei 0° mit 0,25 g Brom in 10 cem abs. Äther versetzt. Es trat sofort Entfärbung ein. Die beginnende Krystallisation wurde durch Einengen i. V. vervollständigt und 0,44 g vom Schmp. 164—166° sowie weitere 0,31 g vom Schmp. 160—162° erhalten, das sind 95%. Nach Umkrystallisieren aus Aceton-Methanol lag der Schmp. bei 169—170° und gab mit 2-Brom-cholestanon (V) keine Depression.

Koprostanon-diäthylacetal (VI)

4,0 g Koprostanon wurden in 10 cem abs. Benzol gelöst und mit 1,7 g o-Ameisensäure-äthylester sowie 1,4 g abs. Alkohol und 9 Tropfen HCl in Äthanol (17proc.) versetzt. Die Lösung wurde 2 Stdn. auf 75—80° erwärmt, wobei sie sich gelbbraun färbte. Nach Abkühlen wurde mit alkoholischer Natronlauge alkalisch gemacht, in Wasser eingegossen und mehrfach ausgeäthert. Die neutral gewaschene ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Es blieben 4,35 g Öl zurück, das nicht krystallisierte, aber nach der Äthoxylgruppen-Bestimmung zu 93% aus Koprostanon-diäthylacetal (VI) bestand.

$C_{31}H_{56}O_2$ Ber. H_5C_2O 19,7 Gef. 18,1; 18,5

Koprostanon-enol-äthyläther (VII)

4,3 g öliges Koprostanon-diäthylacetal (VI) wurden i. V. (20 mm) erwärmt. Bei 90° begann geringe Blasenentwicklung einzusetzen, die sich oberhalb 140° verstärkte. Nach einstündigem Erhitzen auf 140—160° war die Alkoholabspaltung beendet. Die zurückbleibenden 3,69 g Öl krystallisierten nicht, bestanden aber nach den Werten der Äthoxylgruppenbestimmung zu 86% aus Koprostanon-enol-äthyläther (VII).

$C_{29}H_{50}O$ Ber. H_5C_2O 10,9 Gef. 9,2; 9,6

Ozonisierung des Koprostanon-enol-äthyläthers (VII)

Die Ozonisierung wurde analog der des Cholestanon-enol-äthyläthers (II) durchgeführt.

Aus 1,13 g (VII) ergaben sich 0,31 g einer Säure vom Schmp. 225—230° und weitere 0,05 g vom Schmp. 218—222°, das sind 30%.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther blieb der Schmp. bei 245—246° konstant. Das Produkt gab mit der nach Gardner und Godden⁸⁾ aus Koprostanon dargestellten Dicarbonsäure $C_{27}H_{46}O_4$ (VIII) keine Depression.

Bromierung des Koprostanon-enol-äthyläthers (VII)

Analog zur Bromierung des Cholestanon-enol-äthyläthers (IIb) ergaben 1,72 g des öligen Koprostanon-enol-äthyläthers 1,45 g eines Bromids, das bei 91—95° schmolz. Bei weiterem Einengen wurden 0,22 g vom Schmp. 84—86° erhalten, das sind insgesamt 87%. Nach Umkrystallisieren aus Aceton-Methanol schmolz das Produkt bei 109—110° und ergab mit 4-Brom-Koprostanon (IX) keine Depression.

Über stufenweise Hydrierung von Tetrazoliumsalzen¹⁾

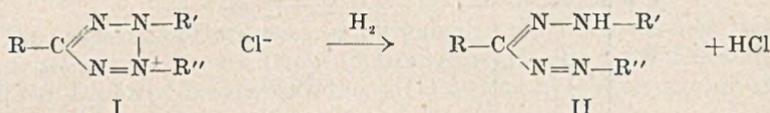
Von Dietrich Jerchel und Richard Kuhn

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg,
Institut für Chemie)

(Mit 1 Figur im Text)

(Eingelaufen am 11. Januar 1950)

Man gebraucht Tetrazoliumsalze, insbesondere Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) zur Sichtbarmachung von Reduktionsprozessen in pflanzlichen und tierischen Geweben, Bakterien, Pilzen u. a., aber auch bei biochemischen Vorgängen²⁾, die losgelöst von der Zelle ablaufen. Durch die Reduktion verwandelt sich das wasserlösliche, farblose Tetrazoliumsalz (I) in das wasserunlösliche, rote, luftbeständige Formazan (II).



Im hiesigen Institut bemerkte man, daß bei manchen biologischen Objekten sich zunächst rotes Formazan bildete, die Intensität der Färbung aber nach kürzerer oder längerer Zeit wieder abnahm³⁾. So konnte E. F. Möller⁴⁾ bei Versuchen mit *Bact. pyocyaneus* in Phosphatpuffer beobachten, daß die nach 20 Stunden aufgetretene maximale Rotfärbung im Verlauf von weiteren 100 Stunden fast völlig wieder verschwand (Fig. 1).

Eine ähnliche Erscheinung wurde in einem zellfreien System von R. Kuhn und F. Linke⁵⁾ festgestellt. Hefemacerationssaft, der auf $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ seines Volumens eingedickt war, ergab nach 1 Stunde quantitative Umwandlung des zugesetzten TTC in Triphenylformazan; in weiteren 8 Stunden verschwanden etwa 40% des Formazans wieder; TTC war nachweislich nicht zurückgebildet worden. Bei in 0,1proc.

¹⁾ Vorgetragen von D. Jerchel bei der Hauptversammlung Deutscher Chemiker, München, am 29. September 1949.

²⁾ s. dazu Zusammenfassungen von D. Jerchel, *Fiat Review of Biochemistry* Bd. 39, 61, Teil I; 1, Teil IV; neuere Literatur bei D. Jerchel und H. Fischer, *Ann.* 563, 200 (1949).

³⁾ Tab. 3 auf Seite 65, *Fiat Review of Biochemistry* 39, Teil I (zitiert unter 2).

⁴⁾ Unveröffentlicht; bei diesen Versuchen wurde Methyl-diphenyl-tetrazoliumchlorid angewandt.

⁵⁾ Diss. F. Linke, Heidelberg 1950.

TTC-Lösung heranwachsenden Kressepflänzchen konnte F. Moewus eine ähnliche Erscheinung bemerken. Er beobachtete, daß die in der äußersten Wurzelspitze liegende Teilungszone mit den meristematischen Zellen nicht, wie man erwarten könnte, besonders intensiv gefärbt wird, sondern sich durch gar keine oder sehr schwache Färbung auszeichnet, während die anschließenden Teile der Wurzel (Streckungszone) und die meisten anderen Pflanzenteile unter diesen Bedingungen rot gefärbt werden.

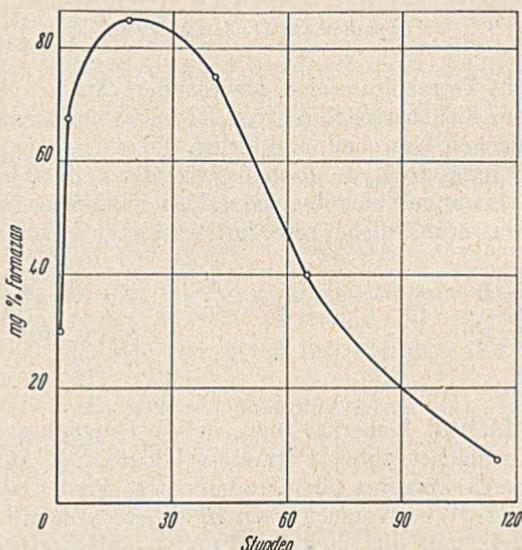


Fig. 1. Abhängigkeit der Reduktion von Methyl-diphenyltetrazoliumchlorid durch *Bact. pyocyaneus* (Stamm 0421 Py) von der Einwirkungsdauer. 37° , $p_{\text{H}} = 8,5$, Zusatz von 1,9% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Konzentration: 267 mg/‰.

Bei diesen Farbaufhellungen liegt es nahe, an eine Weiterhydrierung der Formazane zu denken und zu vermuten, daß bestimmte, besonders stark reduzierende Fermentsysteme die Fähigkeit hierzu besitzen. Um die hier möglichen farblosen Hydrierungsstufen kennenzulernen, versuchten wir präparativ mit Hilfe der katalytischen Hydrierung und unter Verwendung von Reduktionsmitteln die Isolierung solcher Produkte.

Schon die orientierend angewandte Methode der katalytischen Mikrohydrierung zeigte, wie leicht sich die Stufe des Formazans durchschreiten läßt (Tab. 1). Unter milden Bedingungen mit Palladium auf Bariumsulfat (5proc.) in Alkohol kam die Hydrierung von TTC nach Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff, diejenige von C-Methyl-diphenyltetrazoliumchlorid schon nach Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff zum

Stillstand. Die diesen Tetrazoliumsalzen entsprechenden Formazane nehmen unter den angegebenen Bedingungen, wie erwartet, 1 Mol Wasserstoff weniger auf.

Tab. 1. Mikrohydrierungen von Tetrazoliumsalzen und Formazanen
Lösungsmittel: Alkohol; Katalysator: Pd/BaSO₄ (5proc.); T = 25°

Triphenyl-tetrazolium-chlorid

2,878 mg Sbst. in 2 cem Lsgsm. mit 3,3 mg Katal.

Endwert nach 3 Stdn.

3 Mol H₂*Triphenyl-formazan*

1,732 mg Sbst. in 2 cem Lsgsm. mit 9,3 mg Katal.

Endwert nach 1 Std.

2 Mol H₂*Methyl-diphenyl-tetrazolium-chlorid*

3,879 mg Sbst. in 2 cem Lsgsm. mit 5,3 mg Katal.

Endwert nach 2 Stdn.

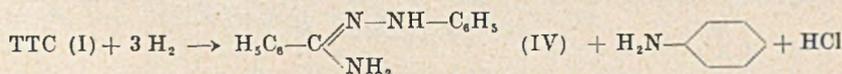
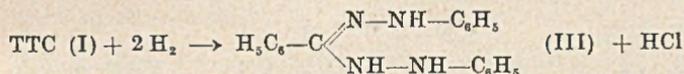
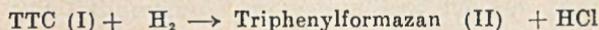
2 Mol H₂*Methyl-diphenyl-formazan*

1,920 mg Sbst. in 2 cem Lsgsm. mit 8,8 mg Katal.

Endwert nach 10 Min.

1 Mol H₂

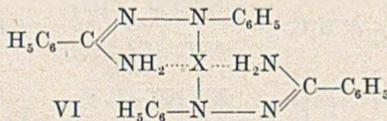
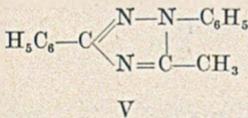
Die präparative Durcharbeitung ergab, daß aus TTC nach dem Durchschreiten der Stufen des Triphenylformazans (II) und des unbeständigen Nβ,Nβ'-Diphenyl-benzhydrazidins (III) ω-Phenyl-benz-amidrazon (IV) gebildet wird.



Diphenylbenzhydrazidin (III) ist eine nur unter peinlichstem Luftausschluß in Lösung zu erhaltende farblose Substanz. Schon beim Eindampfen der Lösung beobachtet man eintretende Rotfärbung. Diphenylacethydrazidin jedoch, das Endprodukt der milden katalytischen Hydrierung von Methyl-diphenyltetrazoliumchlorid, konnte als Chlorhydrat und als Pikrat gefaßt werden. Für die auf anderem Wege von H. Voswinkel⁶⁾ über das Chlorhydrat dargestellte Base wird auch von diesem Autor beschrieben, daß man bei der Bestimmung des Schmelzpunktes nach Rotfärbung immer denjenigen des Methyl-diphenylformazans findet. Die Beständigkeit der C-Aryl-hydrazidine scheint geringer zu sein als die der C-Alkyl-Verbindungen.

⁶⁾ Ber. 36, 2483 (1903); Darstellung über Acetonitril → Acetiminäther oder aus Formazan mittels (NH₄)₂S.

Aus TTC entsteht nach Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff (Pd/BaSO₄ oder Raney-Nickel) das farblose ω -Phenylbenzamidrazon (IV). Die gleiche Verbindung läßt sich unter Verwendung von Natrium-dithionit als Reduktionsmittel in alkoholischer Lösung erhalten. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrates deckt sich mit demjenigen der nach H. Voswinkel⁶⁾ aus Benziminoäther mit Phenylhydrazin erhaltenen Substanz. Zur Abtrennung von Anilin wurde zuerst das Pikrat dargestellt — Anilin-Pikrat zerfällt in der Wärme — und aus diesem dann reinstes Benzamidrazonchlorhydrat erhalten. Es gelang uns, daraus das bisher in fester Form noch unbekannte freie Phenylbenzamidrazon darzustellen, eine unbeständige, sich an der Luft verfärbende Substanz mit stark reduzierenden Eigenschaften. Aus ammoniakalischer Silberlösung wird Silber ausgeschieden, TTC wird zu Triphenylformazan hydriert. Zur Identifizierung wurden die Produkte aus TTC und aus dem Iminoäther mit Benzoylchlorid, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid umgesetzt. Wir erhielten schmelzpunktidentische Produkte von 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol⁷⁾ und von dem bisher in der Literatur noch nicht beschriebenen 1,3-Diphenyl-5-methyl-1,2,4-triazol (V). Setzt man das Amidrazon in kochendem Alkohol mit Phenylhydrazin um, so entsteht unter Abspaltung von Ammoniak Triphenylformazan. Zur Charakterisierung des Amidrazons geeignet waren weiter die tief gefärbten, scharf schmelzenden Kupfer- und Kobalt-Komplexverbindungen (VI). Durch Umkrystallisation ließen sich diese Verbindungen allerdings nicht reinigen; bei der Erwärmung im Lösungsmittel trat Zerfall ein.



X = Cu oder Co

Als weiteres Hydrierungsprodukt von TTC tritt bei der Behandlung mit 3proc. Natriumamalgam Benzaldehyd-phenylhydrazon auf.

Die Durchführung der katalytischen Mikrohydrierung von TTC in Eisessig mit Platinoxid ergab, daß dabei die unter milden Bedingungen faßbare Stufe des Amidrazons ohne Knick im Kurvenverlauf durchschritten wird. In mehrfach durchgeführten Versuchen blieb die Wasserstoffaufnahme bei 14 Mol stehen⁸⁾. Versucht man bilanzmäßig diesen Wasserstoffwert zu deuten, dann ergibt sich z. B. die folgende Möglichkeit (Tab. 2).

⁷⁾ a) R. Engelhardt, J. pr. 54, 152 (1896); b) H. Wolchowe, M. 37, 479 (1916); c) G. Pellizari, Gazz. 41, II, 37 (1911).

⁸⁾ Unter gleichen Bedingungen nahm Phenylbenzamidrazon, bei dessen Bildung ja 1 Mol Anilin abgespalten wird, 8 Mol Wasserstoff auf. Entsprechend werden bei der Hydrierung von Methyl-diphenyl-tetrazoliumchlorid nur 11 Mol verbraucht.

Tab. 2. Mikrohydrierung von TTC
 Lösungsmittel: Eisessig; Katalysator: Platinoxid

Tetrazoliumsalz → Formazan	1 Mol Wasserstoff
Formazan → Hydrazidin	1 „ „
Hydrazidin → Amidrazon	1 „ „
Amidrazon → Hydrazon	1 „ „
3 Phenyl → 3 Cyclohexyl	9 „ „
Hydrazon → Hydrazin	1 „ „
	14 Mol Wasserstoff

Präparativ ließen sich die danach zu erwartenden Endprodukte der Hydrierung bisher jedoch nicht fassen; schon die Mikrohydrierung mit großen Mengen an Katalysator (auf 1 mg TTC 10 mg PtO₂) benötigte bis zur Erreichung des konstanten Endwertes viele Stunden.

TTC ist gegenüber tierischem Gewebe außerordentlich giftig⁹⁾. Orientierende Toxizitätsprüfungen an Mäusen ergaben, daß eine zellmögliche biochemische Hydrierung zum Phenyl-benzamidrazon nicht der Grund hierfür sein kann. Diese Verbindung ist mindestens 10mal weniger giftig (Tab. 3).

Tab. 3. Orientierende Toxizitätsprüfung an Mäusen
 intraperitoneale Injektion der Dosis in 0,5 ccm physiol. NaCl-Lösung

<i>Triphenyl-tetrazolium-chlorid</i>	<i>ω-Phenyl-benzamidrazon</i>
50 mg/kg † nach 15 Min.	500 mg/kg † nach 3 Min.
37 mg/kg 24 „	400 mg/kg etwa 40 Min.
25 mg/kg 33 „	300 mg/kg stärkste Gleichgewichtsstörungen
12 mg/kg 8 Stdn.	100 mg/kg Gleichgewichtsstörungen
5 mg/kg ohne Befund	

Herrn Hans Fischer ist für seine fleißige und geschickte Mithilfe bei der Ausführung des präparativen Teiles dieser Arbeit, Herrn Heinrich Trischmann für die Durchführung der Mikrohydrierungen zu danken.

Beschreibung der Versuche¹⁰⁾

Katalytische Hydrierung von Triphenyl-tetrazolium-chlorid

4 g TTC wurden in 60 ccm Äthylalkohol gelöst und mit Wasserstoff unter Zusatz von 350 mg Pd/BaSO₄ (5proc.) hydriert. Nach etwa 10 Stdn. waren 3 Mol Wasserstoff aufgenommen. Man filtrierte die farblose Lösung vom Katalysator ab und verdampfte das Lösungsmittel i. V. Der ölige, leicht rot gefärbte Rückstand wurde mit Äther oder Essigester verrieben; dabei wurde er fest. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhielt man 800 mg Hydrochlorid des ω-Phenyl-benzamidrazons in farblosen Nadeln vom Schmp. 122–124°. Mit Vorteil konnten wir zur Abtrennung von mitentstandenen Anilin die Reinigung über das Pikrat (beschrieben im Hydrierungsversuch mit Natriumdithionit) führen. Ani-

⁹⁾ H. Lettré und M. Albrecht, H. 279, 206 (1943); D. Jerchel und H. Fischer, Ann. 563, 204, 210 (1949).

¹⁰⁾ Alle Schmelzpunktsbestimmungen wurden im Berl-Block durchgeführt.

lipikrat zerfällt in alkoholischer Lösung in der Wärme, Phenylbenzamidrazon-pikrat ist dagegen unter diesen Bedingungen beständig.

$C_{13}H_{13}N_3 \cdot HCl \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (256,7) Ber. C 60,81 H 5,89 N 16,37
Gef. » 60,51 » 5,95 » 16,60

Löste man das reine Hydrochlorid in Wasser und gab 2n-Sodalösung hinzu, so schied sich die Base zunächst als Öl ab. Mit Äther wurde ausgeschüttelt, getrocknet und abgedampft. Der ölige Rückstand krystallisierte und ließ sich aus Alkohol/Wasser umkrystallisieren. Schmp. 86—87°. Die Kristalle verfärbten sich beim Aufbewahren.

$C_{13}H_{13}N_3$ (211,3) Ber. C 73,90 H 6,20 N 19,89 Mol. Gew.
Gef. » 73,50 » 6,00 » 19,58 (in Exalton) 222,6

Hydrierung von Triphenyl-tetrazolium-chlorid mit Natriumdithionit

5 g TTC wurden in 800 ccm Äthylalkohol gelöst und zum Sieden erhitzt. Hierzu gab man in 5 Portionen 15 g Natriumdithionit in 80 ccm 2n-Sodalösung und 80 ccm Wasser. Man hielt die Lösung auf dem Dampfbad; nach 15 Min. war die anfangs aufgetretene, tiefrote Farbe verschwunden. Nach dem Abdampfen der Hauptmenge des Alkohols wurde die übrigbleibende wäbrig-alkoholische Lösung mit Äther ausgeschüttelt, nach der Trocknung und dem Vertreiben des Äthers in wenig Alkohol aufgenommen und mit gesättigter alkoholischer Lösung von Pikrinsäure versetzt. Auf Zusatz von Wasser fiel das Pikrat des ω -Phenylbenzamidrazons in Krystallnadeln aus; es ließ sich aus Alkohol/Wasser umkrystallisieren. Schmp. 197—198°.

$C_{13}H_{13}N_3 \cdot C_6H_3N_3O$, (440,4) Ber. C 51,85 H 3,66 N 19,09
Gef. » 51,54, 51,82 » 3,76, 3,69 » 19,23, 19,27

Zerlegte man das Pikrat mittels Salzsäure und ätherte man aus, so konnte das Phenylbenzamidrazon in außerordentlicher Reinheit erhalten werden (1,8 g Hydrochlorid aus 5 g TTC).

1,3-Diphenyl-5-methyl-1,2,4-triazol (V)

500 mg ω -Phenylbenzamidrazon wurden mit 2 ccm Essigsäureanhydrid 5 Min. gekocht. Es ging nach kurzer Zeit alles in Lösung. I. V. wurde zur Trockne gedampft und der Rückstand ausgeäthert. Nach dem Trocknen konnten durch Einleiten von HCl-Gas 400 mg Chlorhydrat des Diphenyl-methyl-triazols gewonnen werden. Krystallisation aus Alkohol. Schmp. 199—201°.

$C_{15}H_{14}N_3Cl$ (271,7) Ber. C 66,29 H 5,19
Gef. » 66,20, 66,23 » 5,14, 5,19

Das gleiche Produkt wurde aus dem nach H. Voswinkel²⁾ gewonnenen Phenylbenzamidrazon erhalten.

Aus dem Hydrochlorid wurde nach der Behandlung mit überschüssiger Sodalösung, Aufnehmen in Äther und Abdampfen die Base (Diphenylmethyltriazol) in mikroskopisch kleinen Nadeln vom Schmp. 92° erhalten. Aus Alkohol/Äther ließ sich dieses Triazol umkrystallisieren.

$C_{15}H_{12}N_3$ (235,3) Ber. C 76,57 H 5,57 N 17,86
Gef. » 76,41, 76,79 » 5,50, 5,55 » 18,34, 18,60

Behandelte man 1 g ω -Phenylbenzamidrazon mit 5 g Acetylchlorid bei Siedetemperatur während 30 Min., kühlte ab, versetzte mit Sodalösung und ätherte aus, so erhielt man eine Base, deren außerordentlich hygroskopisches

Chlorhydrat bei 142—152° schmolz. Unterwarf man diese Base einer Destillation bei 14 mm, so erhielt man ein krystallin-erstarrendes Öl, dessen Chlorhydrat identisch mit demjenigen aus dem Amidrazon und Essigsäureanhydrid gewonnenen war. Ausbeute 500 mg.

1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol

Zur Charakterisierung des aus TTC gewonnenen Phenyl-benzamidrazons wurde durch Behandlung mit überschüssigem Benzoylchlorid Triphenyltriazol vom Schmp. 93—94° dargestellt. Es krystallisierte nach der Destillation bei 14 mm aus Alkohol/Wasser in gelben Nadeln. Aus dem Phenylbenzamidrazon nach Voswinkel bereitet, erhielten wir ein identisches Triphenyltriazol. Die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte 104°^{6a}), 103—104°^{6b}), 104—105°^{6c}) waren höher. Aus diesem Grund wurde die Substanz durch Analyse identifiziert.

$C_{26}H_{18}N_3$ (297,3) Ber. C 80,78 H 5,09 N 14,13
Gef. » 80,65 » 5,05 » 14,51

Aus dem analysenreinen Triphenyltriazol ließ sich ein Chlorhydrat vom Schmp. 154—156° gewinnen. Die Literatur gibt für diese Verbindung die Schmelzpunkte 169°^{6a}), 174°^{6c}) an.

Kupferverbindung von ω -Phenyl-benzamidrazon

100 mg Phenyl-benzamidrazon-chlorhydrat wurden in 5 ccm Wasser gelöst und tropfenweise mit 2n-NaOH versetzt, so lange bis nichts mehr ausfiel. In fester Form fällt das Amidrazon an; mit kaltem Wasser wird gewaschen und in Methanol gelöst. Hierzu gibt man etwas mehr als die berechnete Menge methanolischer Lösung von Kupferacetat. Die Komplexverbindung fiel nach Zugabe von wenig Wasser in Form von blauen Nadeln an. Schmp. 108—110° (Zers.). Beim Versuch der Umkrystallisation trat Zersetzung ein.

$C_{26}H_{24}N_6Cu$ Ber. C 64,50 H 5,00
Gef. » 64,03 » 4,97

Kobaltverbindung von ω -Phenyl-benzamidrazon

Aus 100 mg Phenyl-benzamidrazon-chlorhydrat wurden unter den für den Kupferkomplex beschriebenen Bedingungen 50 mg der Kobaltverbindung vom Schmp. 204° erhalten. Diese Verbindung ist beständiger als die Kupferverbindung, sie ließ sich jedoch auch nicht durch Krystallisation reinigen.

$C_{26}H_{24}N_6Co$ (497,5) Ber. C 62,77 H 5,27
Gef. » 61,18 » 5,30

Hydrierung von Triphenyl-formazan mit Natriumamalgam

1,5 g Triphenyl-formazan wurden in 150 ccm heißem Alkohol aufgeschlämmt. Dazu gab man in 5-g-Portionen innerhalb 2 Stdn. 100 g 3proc. Natriumamalgam. Während dieser Zeit wurde durch Zugabe von Eisessig die Lösung schwach sauer gehalten. Ausgeschiedenes Natriumacetat brachte man durch Zusatz von Wasser in Lösung. Danach wurde mit Soda alkalisch gemacht, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet. Das nach dem Vertreiben des Äthers verbliebene Lösungsmittel war von Krystallen durchsetzt. Wir strichen auf Ton und krystallisierten die zurückbleibende Substanz aus Methanol um. Nach zweimaliger Krystallisation konnten so 120 mg Benzaldehyd-phenylhydrazon erhalten werden. Schmp. 149—150°, Misch-Schmp. 149—150°.

Behandelte man 3 g TTC auf gleiche Weise mit 100 g 3proc. Natriumamalgam, so erhielt man 100 mg Phenylhydrazon des Benzaldehyds.

Katalytische Hydrierung von Methyl-diphenyl-tetrazolium-chlorid

3 g Methyl-diphenyl-tetrazolium-chlorid wurden in 150 ccm Äthylalkohol gelöst und mit Wasserstoff unter Anwendung von Pd/BaSO₄ (5proc.) hydriert. Nach der Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff war die Reaktion beendet. Vom Katalysator wurde filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Das Hydrochlorid des Nβ,Nβ'-diphenyl-acetylhydrazidins krystallisierte in farblosen Nadeln. Daraus ließ sich ein Pikrat vom Schmp. 115—117° gewinnen, das aus Alkohol/Wasser in Nadeln erhalten werden konnte.

C₁₄H₁₆N₄ · C₆H₅N₃O₇ (469,4) Ber. C 51,17 H 4,08 N 20,89
Gef. » 51,04 » 3,87 » 20,98

Gab man zur wäßrigen Lösung des Hydrochlorids Sodalösung, so fiel das Hydrazidin zunächst als hellbräunliches, festes Produkt aus, das sich aber nach kurzer Zeit tiefbraun verfärbte. Nahm man in Benzol auf, dann wurde beim Durchleiten von Luft die Lösung unter Bildung von Methyl-diphenylformazan kräftig rot.

Hydrierung von Methyl-diphenyl-formazan mit Natriumdithionit

5 g Methyl-diphenyl-formazan wurden in 150 ccm Äthanol heiß gelöst und mit 10 g Natriumdithionit in 40 ccm Wasser versetzt. Nach 5 Min. war die Lösung entfärbt. Man erhitzte noch 10 Min. weiter und filtrierte. Die Lösung wurde sodann stark eingeeengt und mit wenig 2n-HCl versetzt. Das rückgebildete Formazan ließ sich ausäthern. Die gelbliche Lösung wurde mit Na₂CO₃-Lösung versetzt, das Hydrazidin in Äther aufgenommen und nach der Trocknung durch Einleiten von HCl-Gas das Hydrochlorid in Nadeln gefällt. Nach der Krystallisation aus Alkohol/Äther zeigte es den Schmp. 142°. Das aus diesem Hydrochlorid hergestellte Pikrat schmolz bei 114—115°. Die Mischprobe (Schmp. 115°) mit dem Pikrat des Hydrazidins aus dem katalytischen Hydrierungsansatz ergab Identität der beiden Verbindungen.

Zur Kenntnis aliphatischer Carbodiimide. V. Mitt.

Von *Erich Schmidt*, *Willi Striewsky* †, *Matthias Seefelder*
und *Fritz Hitzler*

(Mitbearbeitet von *René Gottfried Jennen* und *Hans von Martius*)

(Aus dem chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie
der Wissenschaften in München)

(Eingelaufen am 19. Dezember 1949)

Nach den Ergebnissen der Mitteilung IV¹⁾ trägt die Mehrzahl der bestehenden aliphatischen Carbodiimide an der N=C=N-Gruppe den tertiären Butyl-Rest. Das tert. Butyl-senföl, welches für die Darstellung dieser Carbodiimide notwendig ist, bereiten wir durch Umlagerung des

¹⁾ A. 560, 222 (1948); in dieser Abhandlung ist auf S. 224 in Zeile 3 v. o. und in Zeile 11 v. u. jeweils zu streichen: (1 Mol).

tert. Butyl-rhodanids mittels Zinkchlorid als Katalysator²⁾. Die vollständige und leichte Isomerisierung des tert. Butyl-rhodanids sowie der Homologen ist offenbar durch die Beweglichkeit des Rhodan-Restes am tertiär gebundenen Kohlenstoffatom³⁾ sehr begünstigt.

Tert. Butyl-rhodanid wird im Gemisch mit tert. Butyl-senföl nach unseren Angaben einfacher als bisher⁴⁾ durch Umsetzung von tert. Butylchlorid mit wäßrigen Lösungen⁵⁾ von Ammonium-rhodanid in guter Ausbeute bereitet. Die mühelose Umwandlung des Rhodanid-Senföl-Gemisches in das einheitliche tert. Butyl-senföl macht diese Verbindung zu einem beachtlich leicht zugänglichen Senföl. Diese Darstellung des tert. Butyl-senfüls ist nicht nur wohlfeiler als diejenige aus tert. Butylamin⁶⁾, vielmehr ermöglicht sie, diese Base aus tert. Butyl-senföl mittels Hydrolyse vorteilhafter als nach anderen Verfahren⁷⁾ zu erhalten.

Ehedem empfahlen wir, Senföle mit Aminen in Äther, Petroläther, Benzol oder Chloroform zu Thioharnstoffen zu vereinigen; nun berichten wir, daß auch die gebräuchlichen wäßrigen Lösungen von Ammoniak, Hydrazin, Methylamin, 1,2-Diamino-äthan zur Darstellung des N-[tert.-Butyl]-thioharnstoffs, 4-[tert.-Butyl]-thiosemicarbazids, N-Methyl-N'-[tert.-butyl]-thioharnstoffs, α,β -Bis-[ω -tert.-butyl-thioureido]-äthans sich bewähren.

Beschreibung der Versuche

Tert. Butyl-senföl

1. In einer gut schließenden Flasche von 1 l Inhalt werden 274 g (3,6 Mol) fein zerriebenes, im Exsiccator über Natriumhydroxyd getrocknetes, reines Ammoniumrhodanid und 51 g (0,375 Mol) wasserfreies Zinkchlorid⁸⁾ mit 60 ccm (3,3 Mol) Wasser und 277,8 g (3 Mol) tert. Butylchlorid⁹⁾ übergossen. Der anfangs rötliche, später gelbe Brei wird unter öfterem Schütteln bei Raumtemperatur 48 Stdn. aufbewahrt, alsdann 48 Stdn. auf der Maschine geschüttelt und hierauf mit 480 ccm Wasser verdünnt. Die Salze sind bis auf geringe Mengen

²⁾ Die katalytisch bewirkte Umlagerung eines Rhodanids war bis jetzt nur vom Methyl-rhodanid bekannt, indes waren die beobachteten Mengen an Methyl-senföl sehr geringe. A. Smits und H. Vixeboxse, C. 1914 II, 820; J. Gillis, R. 39, 332, 335 (1920).

³⁾ F. Hitzler, Z. Naturforschg. 3b, 237 (1948); vgl. Anm. 14.

⁴⁾ M. S. Kharasch, E. M. May und F. R. Mayo, Am. Soc. 59, 1580 (1937).

⁵⁾ Vgl. die Angaben von E. Schmidt, W. Striewsky und F. Hitzler zur Darstellung des [β -Brom-allyl]-senfüls, A. 560, 228 (1948).

⁶⁾ H. J. Backer, H. Mulder und W. Froentjes, R. 54, 59 (1935); W. Rudneff, B. 11, 988 (1878); 12, 1023 (1879).

⁷⁾ Vgl. D. E. Pearson, J. F. Baxter und K. N. Carter, Am. Soc. 70, 2290 (1948).

⁸⁾ Ohne Verwendung von Zinkchlorid wird die künftige Trennung der wäßrigen Schicht von dem erhaltenen Öl durch reichliche Mengen einer abgeschiedenen, gelben, kolloiden Substanz sehr erschwert. Vgl. H. L. Wheeler und H. F. Merriam, Am. Soc. 24, 441, 447 (1902); H. P. Kaufmann, Ar. 263, 705 (1925); vgl. Anm. 10 u. 13.

⁹⁾ Zuvor an einer Widmer-Spirale über etwas wasserfreiem Kaliumcarbonat destilliert.

einer dunkelgefärbten, kolloiden Substanz alsbald gelöst, welche die befriedigende Trennung der beiden Schichten verhindert. Daher wird aus dem Scheidetrichter nur die klare, wäßrige Schicht abgelassen; das gleiche ist nach dem dreimaligen Waschen des Öls mit je 100 ccm Wasser jedesmal zu beachten. Hierauf wird das Öl im Scheidetrichter über 4 g zerkleinertem Natriumhydroxyd unter häufigem Schütteln aufbewahrt. Wenn das Alkali gelöst und die wäßrige Schicht getrennt ist, wird das Öl aus einem Schriffkolben von 750 ccm Inhalt in einen mit Eis gekühlten Scheidetrichter von 500 ccm Inhalt unter 30 mm, gegen Ende der Destillation unter 10 mm Druck von dem gelben Rückstand langsam abdestilliert. Das Öl wird von dem Wasser nunmehr mühelos getrennt, im Scheidetrichter mit 2 g Natriumhydroxyd getrocknet und nach 24 Stdn. über 4 g Natriumhydroxyd in eine mit Eis gekühlte Vorlage unter 30 mm, zuletzt unter 10 mm Druck langsam destilliert. Ausbeute 303 g (87,7% d. Th.)¹⁰. Das farblose, klare¹¹) Destillat, bei -14° noch flüssig, ist ein neutral reagierendes Gemisch¹²) von etwa 78% tert. Butyl-rhodanid mit 22% tert. Butyl-senföl¹³), gibt, mit einer wäßrigen Lösung von Ferrichlorid behandelt, bei Raumtemperatur allmählich, beim Erwärmen sofort das rote, in Äther oder Amylalkohol lösliche Ferri-rhodanid¹⁴) und reagiert mit einer wäßrigen Lösung von Silbernitrat unter Abscheidung von Silber-rhodanid. Das Gemisch ist in 94proc. Ameisensäure löslich.

Aus einem Claisen-Kolben destillieren unter 10 mm einige Tropfen des Gemisches bis 32° , dessen größter Teil zwischen $32-37^{\circ}$, ein kleiner Rest bis 40° ohne Rückstand (Ölbad-Temp. etwa 55°).

Dieses Gemisch ist gemäß seiner Ausbeute sowie Zusammensetzung^{10, 13}) am besten geeignet zur ergiebigen Darstellung des einheitlichen, bisher unbekanntes tert. Butyl-rhodanids, Sdp. $39-40^{\circ}/10$ mm.

2. 303 g trockenes Gemisch werden in einem Schriffkolben von 750 ccm Inhalt nach Zugabe von 9,1 g wasserfreiem Zinkchlorid¹⁵) geschüttelt; das Salz

¹⁰) Die Ausbeuten sind kleiner als 87,7% d. Th., wenn ehemals kein Zinkchlorid oder weniger als 0,125 Mol dieses Salzes auf 1 Mol tert. Butylchlorid verwendet wurde, und sind um nur 3,3% vermehrt bei Wahl von 0,5, 0,75 oder 1 Mol Zinkchlorid; vgl. Ann. 13.

¹¹) Wenn das Öl trübe ist, wird es nach erneutem Trocknen mit 2 g Natriumhydroxyd von diesem abdestilliert.

¹²) Das Gemisch siedet unter gew. Druck nicht unzersetzt; das Destillat enthält Rhodanwasserstoff und reagiert sauer.

¹³) Die fast gleiche Zusammensetzung besitzen diejenigen Gemische, für deren Darstellung kein Zinkchlorid oder weniger als 0,125 Mol dieses Salzes diente. Rhodanid-Senföl-Gemische, welche mittels 0,5 (0,75), [1] Mol Zinkchlorid bereitet wurden, enthalten nur 65 (35), [15,5] % Rhodanid, demnach um so weniger Rhodanid, je größer die jeweils gewählte Menge des Zinkchlorids war; nach diesen Befunden wird tert. Butyl-rhodanid auch durch große Mengen von Zinkchlorid in Anwesenheit von Wasser nicht vollständig umgelagert.

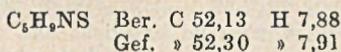
¹⁴) Vgl. das gleichartige Verhalten des 3,5-Dibrom-2-oxy-benzyl-rhodanids und des 3,6-Dibrom-4-oxy-2,5-dimethyl-benzyl-rhodanids; O. Stephani, B. 34, 4283 (1901); K. v. Auwers und C. Schumann, B. 34, 4276 (1901).

¹⁵) Wir bevorzugen Zinkchlorid vor anderen, ebenfalls sehr wirksamen umlagernden Katalysatoren, wie conc. Schwefelsäure, Phosphorperoxyd, wasserfreiem Ferrichlorid, Aluminiumchlorid, Antimonpentachlorid, weil bei Verwendung dieser Verbindungen das abdestillierte Senföl Rhodanwasserstoff enthält. Versuche, tert. Butyl-rhodanid durch 15stdg. Erhitzen im Einschlußrohr auf 180° , durch 200stdg. Erwärmen im siedenden Wasserbad oder in Lösung von siedendem Schwefelkohlenstoff, techn. Isoocetan (Sdp. $96-99^{\circ}$) oder Dioxan umzulagern, bewährten sich nicht. 50stdg. Bestrahlen des unverdünnten Gemisches mit ultravioletttem Licht war ohne besonderes Ergebnis.

Bemerkenswert ist die Umlagerung des tert. Butyl-rhodanids mittels Ameisensäure²⁰).

ist in dem Öl alsbald gelöst. Hierauf beobachtet man Erwärmung des Reaktionsgemisches und einen Belag an der Wand des Gefäßes. Nach 96 Stdn. wird das tert. Butyl-senföl von dem gelben Rückstand in eine mit Eis gekühlte Vorlage unter 30 mm, gegen Ende der Destillation unter 10 mm Druck langsam abdestilliert und als farblose, klare, neutral reagierende, kristallisierende Verbindung erhalten. Ausbeute 294 g (98% d. Th.).

Das Senföl destilliert aus einem Claisen-Kolben bei 30,5—32°/10 mm restlos, analysenrein, schmilzt bei 10,5—11,5¹⁶⁾, ist mit 94 proc. Ameisensäure nicht mischbar und ist lagerbeständig; mittels Ferrichlorid¹⁷⁾ oder Silbernitrat ist kein tert. Butyl-rhodanid nachweisbar.



Die einheitliche Zusammensetzung des Senföls ist durch dessen quantitative Bestimmung als N-(tert.-Butyl)-N'-cyclohexyl-thioharnstoff bewiesen; denn der Unterschied zwischen gef. Menge Senföl und angew. Substanz beträgt —0,3 bis +0,06%:

Angew. Subst. ¹⁸⁾	Gef. C ₁₁ H ₂₂ N ₂ S	Gef. C ₈ H ₁₄ NS	Unterschied in %
5,000 g	9,300 g	4,997 g	—0,05
5,000 g	9,310 g	5,003 g	+0,06
5,000 g	9,290 g	4,992 g	—0,16
5,000 g	9,300 g	4,997 g	—0,05
5,000 g	9,280 g	4,987 g	—0,26
5,000 g	9,310 g	5,003 g	+0,06

In einem Wägglas wird die Lösung von 5,00 g tert. Butyl-senföl in 40 ccm getrocknetem Petroläther (Sdp. 30—50°) mit Eis gekühlt; nach Zugabe von 5,2 ccm (= 4,5 g) über Kalium destilliertem Cyclohexylamin wird das verschlossene Wägglas unter Eiskühlung 2 Stdn. aufbewahrt. Nach etwa 24 Stdn. wird der gekühlte Thioharnstoff in einem gewogenen Glasfilter-Tiegel abgesaugt, verbliebene Reste des Thioharnstoffs werden in den Tiegel mittels Wasser gespült; der abfiltrierte Thioharnstoff wird nach dem Waschen mit 100 ccm Wasser i. V. über NaOH getrocknet. Das Gewicht des Thioharnstoffs ist nach 48stdg. Trocknen gewöhnlich unverändert.

Tert. Butylamin⁷⁾

115,2 g (1 Mol) tert. Butyl-senföl werden nach Zugabe von 57,5 g (1,17 Mol) 94proc. Ameisensäure¹⁹⁾ auf dem lebhaft siedenden Wasserbade in einem Kolben

¹⁶⁾ Der gleiche Schmp. wird auch nach erneuter Behandlung des Senföls mit Zinkchlorid beobachtet.

Nach der Angabe von W. Rudneff, B. 11, 988 (1878), 12, 1023 (1879) schmilzt tert. Butyl-senföl nach der Destillation unter gew. Druck bei 10,5°.

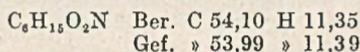
¹⁷⁾ Die rotbraune Färbung, welche beim Erwärmen von wäßriger Ferrichlorid-Lösung mit dem Senföl beobachtet wird, ist in Äther oder Amylalkohol unlöslich.

¹⁸⁾ Von jeweils verschiedenen Präparaten.

¹⁹⁾ W. Glud, Soc. 103, 941 (1913). Die Hydrolyse des tert. Butyl-senföls mittels Chlorwasserstoffsäure bewährt sich nicht; denn 115,2 g Senföl werden von 400 ccm siedender rauchender Chlorwasserstoffsäure nach 120 Stdn. in 50,4 g (46%) tert. Butylaminhydrochlorid und 28,6 g (53,5%) Ammoniumchlorid gespalten. Bemerkenswert ist, daß tert. Butyl-senföl durch Behandlung mit heißer wäßriger Natronlauge in N,N'-Di-[tert.-butyl]-thioharnstoff verwandelt wird; vgl. C. Rundqvist Ar. 236, 472 (1898); J. Gadamer, Ar. 237, 99, 103 (1899).

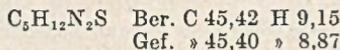
von 750 ccm Inhalt, mit eingeschliflenem Kühlrohr erwärmt. Das Senföl als obere Schicht verschwindet allmählich mit dessen zunehmender Spaltung, welche nach 80—120 Stdn. beendet ist; alsdann beobachtet man am unteren Ende des Kühlers einen fast farblosen kristallisierten Belag. Wenn das entweichende Gas eine Lösung von Bleiacetat während $\frac{1}{2}$ Stde. nicht schwärzt, wird der erkaltete Inhalt des Kolbens nach Zugabe von 20 ccm Wasser und 150 g grob gepulvertem Kaliumhydroxyd im Ölbad erhitzt, dessen Temperatur 80° beträgt und gegen Ende der Destillation auf etwa 150° gesteigert wird. Der Kolben trägt einen eingeschliflenen Destillations-Aufsatz; dessen abwärts gebogenes Abflußrohr führt durch den Hals eines zweiten Destillations-Kolbens von 50 bis 100 ccm Inhalt und reicht bis nahe auf den Boden der Kugel. Diese ist mit 4—6 g gepulvertem Kaliumhydroxyd beschickt und wird in einem Bad auf 60—70° erhitzt. Das Abflußrohr dieses Destillationskolbens trägt einen nicht zu kurzen Kühlmantel, welchen eisgekühltes Wasser durchfließt. Das destillierende tert. Butylamin tropft durch einen gebogenen Vorstoß in eine mit Kältemischung gekühlte Vorlage, ist rein und erweist sich nach Zugabe von Kalium als wasserfrei. Ausbeute 58 g (79,3% d. Th.²⁰). Sdp. 43°.

Acetat. Das Salz kristallisiert in zierlichen Nadeln beim Vermischen der Lösungen von tert. Butylamin und von Eisessig in getrocknetem Aceton. Nachdem etwas mehr Säure zugegeben wurde, als zur Salzbildung notwendig ist, wird das Acetat abgesaugt, mehrmals mit getrocknetem Aceton gewaschen und i. V. über NaOH getrocknet. Schmp. 116—147,5° nach vorherigem Sintern.



N-[tert.-Butyl]-thioharnstoff

In einer gut verschlossenen Bierflasche werden 46 g (0,4 Mol) tert. Butylsenföl mit 120 ccm 20proc. wäbrigem Ammoniak (1,4 Mol) 30 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. Der erkaltete, schön kristallisierte Thioharnstoff wird abgesaugt, nach dem Trocknen i. V. über NaOH zerrieben und erneut getrocknet. Ausbeute 50 g (94,6% d. Th.). 84 g der Verbindung werden zur Reinigung im Soxhlet mit 300 ccm Methanol behandelt; nach beendetem Lösen vermehrt die Zugabe von 300 ccm Wasser die Menge des bereits auskristallisierten Thioharnstoffs und man erhält 82,7 g (98,5%). Schmp. 169—171° u. Zers. Die Substanz zur Analyse wurde noch zweimal aus siedendem Wasser umkristallisiert; Schmp. 171—172° u. Zers.²¹).



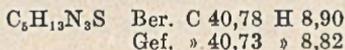
In siedendem Wasser oder Methylenchlorid ist der Thioharnstoff schwer löslich; 1 g wird von 10 (26) ccm siedendem Methanol (Aceton) gelöst.

²⁰) Die Ausbeute an tert. Butylamin ist etwas geringer, wenn die Lösung von 115,2 g Rhodanid-Senföl-Gemisch in 57,5 g 94proc. Ameisensäure, wie zuvor angegeben, behandelt wurde. Das Rhodanid wird allmählich umgelagert; das entstandene Senföl beginnt als obere Schicht nach mehreren Stdn. sich abzuscheiden und mit zunehmender Spaltung sich zu lösen, welche nach etwa 120 Stdn. beendet ist.

²¹) Nach Angabe von W. Rudneff, B. 12, 1023 (1879), M. S. Kharasch, E. M. May und F. R. Mayo, Am. Soc. 59, 1580 (1937) schmilzt *N*-[tert.-Butyl]-thioharnstoff bei 165° (168°) u. Zers. Diese Verbindung wurde indes auf andere Weise als die unserige erhalten.

4-[*tert.*-Butyl]-thiosemicarbazid

6,1 g einer 63proc. wäßrigen Lösung von Hydrazin (0,12 Mol) werden zu der mit Wasser gekühlten Lösung von 11,5 g (0,1 Mol) *tert.* Butyl-senföl in 50 ccm Methanol gegeben. Das Reaktionsgemisch ist nach etwa 5 Min. erstarrt, wird nach 2 Stdn. mit 250 ccm Wasser verdünnt und nach 12 Stdn. mit Eis gekühlt. Das abgesaugte Thiosemicarbazid wird i. V. über NaOH getrocknet. Ausbeute 13,3 g (90,3% d. Th.). Schmp. 135—136° u. Zers. Die Substanz zur Analyse, aus siedendem Wasser umkristallisiert, schmilzt auch nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser bei 137,5° u. Zers.



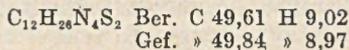
1 g Thiosemicarbazid ist in 20 ccm siedendem Wasser, in jeweils 2 ccm siedendem Methanol oder Methylenchlorid löslich. Die Verbindung wird aus ihrer Lösung in verd. Chlorwasserstoffsäure durch wäßriges Ammoniak gefällt.

N-Methyl-*N'*-[*tert.*-butyl]-thioharnstoff²²⁾

In einer Flasche von 250 ccm Inhalt werden 19,75 g einer 22proc. wäßrigen Lösung von Methylamin (0,14 Mol) nach Zugabe der Lösung von 11,5 g (0,1 Mol) *tert.* Butyl-senföl in 35 ccm Methylenchlorid 2 Stdn. aufbewahrt, alsdann 2 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die getrennte wäßrige Schicht wird mit 10 ccm Methylenchlorid ausgeschüttelt. Das Methylenchlorid der vereinigten Lösungen von Thioharnstoff wird auf dem Wasserbade nicht vollständig abdestilliert. Der Rückstand, in eine Porzellanschale gegossen und i. V. über NaOH vom Lösungsmittel befreit, ist alsbald erstarrt, wird unter 30 ccm Wasser zerrieben, abgesaugt und i. V. über NaOH getrocknet. Ausbeute 13,6 g (93,3% d. Th.). Schmp. 110 bis 111°.

 α,β -Bis-[ω -*tert.*-butyl-thioureido]-äthan

7,87 g einer 76,4proc. wäßrigen Lösung von 1,2-Diaminoäthan (0,1 Mol) werden zu der mit Wasser gekühlten Lösung von 23 g (0,2 Mol) *tert.* Butyl-senföl in 50 ccm Methanol gegeben. Das Reaktionsgemisch ist nach 9 Stdn. erstarrt, wird alsdann mit 200 ccm Wasser verdünnt und mit Eis gekühlt. Der abgesaugte Thioharnstoff wird i. V. über NaOH getrocknet. Ausbeute 26 g (89,6% d. Th.). Schmp. 146—148°. Die Substanz (10 g) zur Analyse wurde aus siedendem Methanol (30 ccm) nach Zugabe von *tert.* Butyl-senföl²³⁾ (0,5 g) umkristallisiert, mit Petroläther (Sdp. 30—50°) gewaschen und i. V. über NaOH getrocknet. Schmp. 153,5° u. Zers.



Die Verbindung ist in Wasser, 50proc. wäßrigem Methanol oder Äther schwer löslich.

²²⁾ Diese Darstellung des Thioharnstoffs ist einfacher als die früher beschriebene; A. 560, 225 (1948).

²³⁾ Wenn *tert.* Butyl-senföl nicht verwendet wird, ist der niedrige Schmp. des auskristallisierten Thioharnstoffs ein Hinweis auf dessen geringen Zerfall im siedenden Methanol; vgl. das gleichartige Verhalten des *N*-[*tert.*-butyl]-*N'*-cyclohexyl- sowie des *N,N'*-Di-[*tert.*-butyl]-thioharnstoffs; E. Schmidt, W. Striewsky und F. Hitzler, A. 560, 226, 227 (1948).

Selenenylthiolate

Von *Heinrich Rheinboldt* und *Ernesto Giesbrecht*(Aus dem Chemischen Institut der Philosophischen Fakultät der
Universität São Paulo, Brasilien)

(Eingelaufen am 21. Dezember 1949)

(Mit 2 Figuren im Text)

Zwischen die organischen Disulfide und Diselenide schiebt sich eine Klasse von Verbindungen gemischter Funktion, $R \cdot S \cdot Se \cdot R'$, ein. Diese „Sulfidselelide“ können formal als Ester hypothetischer Selenosulfensäuren, $R \cdot S \cdot SeH$, bzw. Thioselelensäuren, $R \cdot Se \cdot SH$, aufgefaßt werden. Für eine unzweideutige Nomenklatur empfiehlt sich jedoch eine andere Ableitung, die auch dem Charakter der Verbindungen besser gerecht wird. Ebenso wie man organische Disulfide¹⁾ und Diselenide²⁾ nach ihrem Verhalten bei der alkalischen Hydrolyse als Thiolate oder Selenolate von Sulfensäuren oder Selenensäuren zu betrachten berechtigt ist, so ist es zweckmäßig, die gemischten Verbindungen als Thiolate von Selenensäuren aufzufassen und sie als „Selenenylthiolate“ zu benennen.

Für die Darstellung der Verbindungen ergeben sich zwei verschiedene Wege. Entweder geht man von Selenenylhaliden (vorzugsweise den Bromiden) aus, die man mit Mercaptanen oder Thiophenolen reagieren läßt, oder man setzt umgekehrt Sulfenylhalide mit Selenomercaptanen oder Selenophenolen um. Die Verbindungen bilden sich nach beiden Verfahren außerordentlich leicht und in meist nahezu quantitativer Ausbeute. Da jedoch die Mercaptane leichter zugänglich und angenehmer zu handhaben sind als die entsprechenden Selenverbindungen, wird man für präparative Zwecke der ersteren Methode den Vorzug geben. Die Umsetzungen können in inerten Lösungsmitteln (Äther, Chloroform, Benzol, Toluol u. a.) vorgenommen werden; dabei kann man sich die bei der Schwerlöslichkeit vieler Sulfenyl- und Selenenylhalide erforderlichen großen Lösungsmittelmengen ersparen und diese in Suspension zur Reaktion bringen. In zahlreichen Fällen genügt es, die Komponenten innig miteinander zu verreiben.

Nach den Erfahrungen von Lecher³⁾ bei dem Umsatz von *o*-Nitrobenzolsulfenylchlorid mit Natriumphenolat in Alkohol, wird man auf

¹⁾ S. Smiles und J. Stewart, Chem. Soc. **119**, 1792 (1921). A. Schöberl, A. **507**, 111 (1933), **522**, 97 (1936). B. **70**, 1186 (1937). Vgl. auch R. Schiller und R. Otto, B. **9**, 1637 (1876); E. Fromm, B. **41**, 2266, 3403 (1908).

²⁾ O. Behaghel und H. Seibert, B. **65**, 813 (1932).

³⁾ B. **53**, 591 (1920). Vgl. auch S. Smiles und D. T. Gibson, Chem. Soc. **125**, 176 (1924).

die Verwendung alkoholischer Alkalimercaptid-Lösungen (namentlich bei der Oxydationsempfindlichkeit der Alkali-selenomercaptide) verzichten, jedoch reagieren die Alkalimercaptide glatt in benzolischer Suspension (Vers. 8b), ebenso wie Silber- (Vers. 8c), Quecksilber- (Vers. 11c) und Bleimercaptide, letztere u. U. in Benzol gelöst (Vers. 6, 9b). Auch die Magnesiumverbindungen, $RSMgX$ (Vers. 4) oder $RSeMgX$ (Vers. 1b), setzen sich in ätherischer Lösung mit Selenenyl- oder Sulfenylhaliden um. Wie die Halide reagieren auch die entsprechenden Selenenylthiocyanate⁴), Sulfenylthiocyanate (Vers. 3c) und -selenocyanate (Vers. 3d).

Nach diesen verschiedenen Methoden, für die im experimentellen Teil Beispiele gegeben werden, lassen sich sowohl symmetrische wie unsymmetrische Selenenylthiolate erhalten. Die symmetrischen Verbindungen, $R \cdot Se \cdot S \cdot R$, bilden ununterbrochene Mischkristallreihen sowohl mit den entsprechenden Disulfiden wie den Diseleniden; sie zeigen in dieser Beziehung dasselbe Verhalten wie letztere untereinander (Fig. 1). Auch unsymmetrische Selenenylthiolate, $R \cdot Se \cdot S \cdot R'$,

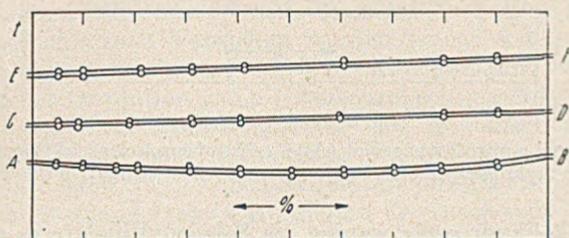


Fig. 1. Binäre Systeme:

Diphenyldisulfid (A) + Diphenyldiselenid (B)
Benzolselenenylthiophenolat (C) + Diphenyldisulfid (D)
Benzolselenenylthiophenolat (E) + Diphenyldiselenid (F)

geben mit den entsprechenden gemischten Disulfiden⁵), $R \cdot S \cdot S \cdot R'$, fortlaufende Mischkristallreihen (Fig. 2). Unter den zahllosen darstellbaren unsymmetrischen Verbindungen⁶), für welche eine Anzahl ausgewählter, möglichst variiert Beispiele gegeben wird, finden sich Verbindungspaare, die im Sinne der Formeln $R \cdot Se \cdot S \cdot R'$ und $R' \cdot Se \cdot S \cdot R$ isomer sind; diese Isomeren bilden miteinander Mischkristalle in allen Verhältnissen (Fig. 2).

⁴) H. Rheinboldt und Madeleine Perrier, Bull. Soc. chim. (im Druck).

⁵) Gemischte Diselenide sind noch unbekannt. Über ihre Darstellung und Eigenschaften werden wir demnächst an anderem Orte berichten.

⁶) Zu diesen gehört wahrscheinlich auch eine von G. T. Morgan und Mitarb. (Chem. Soc. 121, 2453 (1922).)

Die Selenenylthiolate besitzen scharfe Schmelzpunkte und lassen sich weit über ihren Schmelzpunkt erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden. Auch bleiben sie bei mehrstündigem Erhitzen in siedendem Alkohol oder Toluol vollkommen unverändert. Die Verbindungen zeigen sowohl im geschmolzenen Zustand wie in Lösung ausgesprochene Thermochromieerscheinungen. Sie sind alle gelb gefärbt, vom hellsten gelbstichig bis zum ausgesprochenen orangegelb; die Farben sind etwas kräftiger als die der entsprechenden Disulfide.

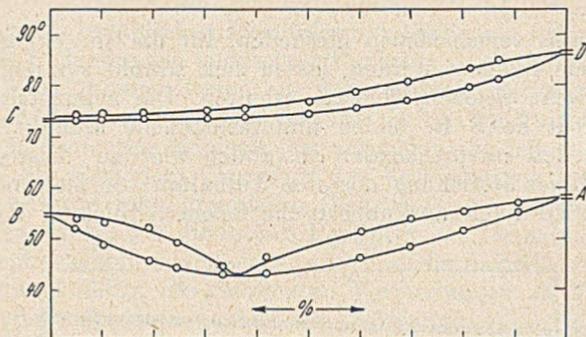
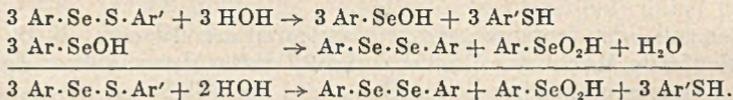


Fig. 2. Binäre Systeme:

Benzolselenenyl-*o*-nitrothiophenolat (A) + *o*-Nitrobenzolselenenyl-thiophenolat (B)
o-Nitro-*p*'-methyldiphenyldisulfid (C) + *o*-Nitrobenzolselenenyl-*p*-thiocresolat (D)

Durch Alkalihydroxyde werden die Selenenylthiolate in alkoholisch-wässriger Lösung mehr oder weniger leicht in Diselenid, Seleninsäure und Mercaptan gespalten. Da hierbei zunächst die charakteristischen Farben der Alkaliselenenate auftreten, ist anzunehmen, daß die alkalische Hydrolyse der Verbindungen nach folgendem Schema erfolgt:

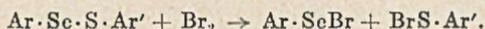


Die Mengen der isolierten Hydrolysenprodukte entsprechen diesem Reaktionsverlauf (Vers. 8d), der die vorgeschlagene Bezeichnung der Verbindungen als Selenenylthiolate rechtfertigt. Die hydrolytische Bildung von Mercaptanen erklärt auch die Tatsache, daß die gelösten Verbindungen mit einer Natriumazid-Jodlösung (Feigl'sches Reagenz⁷⁾) vom p_{H} -Wert 7,5—7,9 unter mehr oder weniger lebhafter Stickstoffentwicklung reagieren, während sie sich einem auf den p_{H} -Wert 4,3

⁷⁾ F. Feigl, Mikrochemie, 15 (N. F. 9), 1 (1934).

gepufferten Reagenz gegenüber vollkommen indifferent verhalten; die kristallisierten Verbindungen wirken auf das Reagenz überhaupt nicht ein.

Brom spaltet die in Chloroform gelösten Selenenylthiolate in Selenenyl- und Sulfenylbromid:



Falls das Selenenylbromid befähigt ist, Brom zu einem beständigen Arylselentribromid zu addieren, so entsteht letzteres in jedem Falle, auch bei ungenügender Brommenge:



Isolierbare Additionsprodukte von Quecksilberchlorid wurden nicht erhalten. Kocht man die Verbindungen jedoch längere Zeit mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung, so werden sie unter Bildung von Diselenid und Disulfid gespalten.

Bei der Oxydation der Selenenylthiolate bilden sich, je nach den Oxydationsbedingungen, verschiedene Produkte; zweifellos werden diese auch bei den verschiedenen Verbindungen nicht durchgängig gleich, sondern durch deren spezielle Konstitution bedingt sein. Bei den bisher unternommenen Versuchen wurden jedoch keine Oxydationsprodukte erhalten, bei denen die Selen-Schwefelbindung erhalten blieb. Bei energischer Oxydation von *o*-Nitrobenzol-selenenylthiophenolat mit Perhydrol in heißem Eisessig bildeten sich in nahezu theoretischen Mengen Seleninsäure und Sulfonsäure. Bei milderer Oxydation mit Perhydrol in Aceton wurde neben Sulfinsäure und Diselenid ein Produkt der Zusammensetzung $\text{ArSe}_2\text{O}_2\text{Ar}$ erhalten, dem nach seinen Eigenschaften die den sogenannten Disulfoxyden (Thiolsulfonsäureester) entsprechende Konstitution eines Selenolselenonsäureesters, $\text{Ar} \cdot \text{SeO}_2 \cdot \text{Se} \cdot \text{Ar}$, zukommen dürfte. Im Gegensatz zu den altbekannten Disulfoxyden, die von Zincke⁸⁾ auch unter den Hydrolysenprodukten der Sulfensäurechloride aufgefunden wurden, sind die entsprechenden Selenverbindungen bei der Hydrolyse von Selenenylhaliden nicht beobachtet worden und auch auf anderen Wegen bisher offenbar nicht zugänglich gewesen.⁹⁾

Versuche

Von den bei den Schmelzpunkten oder Schmelzintervallen angegebenen zwei Temperaturwerten bezieht sich ersterer auf den „Auftaupunkt“; als rein zu betrachtende Substanzen tauen und schmelzen innerhalb eines Grades¹⁰⁾.

⁸⁾ Th. Zincke u. Mitarb., A. 391, 58 (1912), 400, 2 (1913), 406, 105 (1914), 416, 87 (1918).

⁹⁾ Mit der eingehenderen Untersuchung dieser Verbindungen werden wir uns weiterhin beschäftigen.

¹⁰⁾ H. Rheinboldt, B. 74, 756 (1941).

Die Zustandsdiagramme fest-flüssig wurden mittels der „Auftau-Schmelzmethode“ bestimmt¹¹⁾. Der Typ der Diagramme wurde mittels der Koflerschen Kontaktmethode kontrolliert¹²⁾.

Die Selenbestimmungen wurden nach dem Verfahren von Fredga¹³⁾ ausgeführt.

Symmetrische Verbindungen

1. Benzolselenenyl-thiophenolat, $C_6H_5 \cdot Se \cdot S \cdot C_6H_5$

a) Aus Benzolselenenylbromid und Thiophenol. Wenn man 7,1 g Benzolselenenylbromid¹⁴⁾ mit 3,3 g Thiophenol in einem kleinen Achatmörser innig verreibt, bildet sich unter sehr lebhafter Bromwasserstoffentwicklung eine rote Flüssigkeit, die binnen kurzem vollkommen erstarrt. Das Reaktionsprodukt wird mehrmals mit 5proc. Sodalösung verrieben, mit Wasser ausgewaschen, bis dieses keine Bromreaktion mehr zeigt, und im Vakuumexsikkator neben Kaliumhydroxyd getrocknet. Ausbeute 7,2 g oder 90,2% d. Th.; Schmelzintervall 50 bis 52°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bildet die Substanz hellgelbe Nadelchen, die bei 57,3—58° scharf schmelzen. Wird die gelbe Schmelze auf höhere Temperatur erhitzt, so färbt sie sich mit steigender Temperatur über orange schließlich tiefrot. Nach Erhitzen auf 200° während 3 Min. kehrt bei langsamem Abkühlen die Farbe allmählich zu der ursprünglichen zurück und das erstarrte Produkt zeigt den unveränderten Schmp. der ursprünglichen Substanz.

$C_{12}H_{10}SSe$ (265,22) Ber. Se 29,77 S 12,09 M 265
Gef. » 29,49 » 11,88 » 267, 270, 268

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, aber gut in heißem Methanol, löslich in kaltem Äthanol, Äther, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther, Eisessig, Essigester, Benzol. Wird die hellgelbe 5proc. Lösung in Xylol langsam bis zum Sieden erhitzt, so wird die Farbe zunehmend tiefer und schließlich ausgesprochen orange, kehrt jedoch beim Abkühlen zu der ursprünglichen zurück. Durch 3ständiges Erhitzen in siedendem Xylol wird die Substanz nicht verändert und zeigt nach der Wiedergewinnung den ursprünglichen Schmelzpunkt. Gibt in alkoholischer oder ätherischer Lösung keine Additionsverbindung mit Quecksilberchlorid. Entwickelt, in Dioxan gelöst, mit einer Jod-Natriumazidlösung lebhaft Stickstoff und löst sich in 10proc. methylalkoholischer Kalilauge ohne Farbänderung.

b) Aus Benzolsulfenylchlorid und Phenylselenomagnesiumbromid. Zu einer mit Eiswasser gekühlten ätherischen Lösung von Phenylselenomagnesiumbromid, bereitet aus 0,96 g Magnesium, 6,25 g Brombenzol und 3,2 g grauem Selen in 50 ccm Äther, wurde unter Rühren eine Lösung von 5,8 g frisch dargestelltem Benzolsulfenylchlorid¹⁵⁾ (Sdp. 78—80°/10 mm) in 25 ccm Äther tropfenweise zugegeben. Jeder Tropfen der in die Grignardlösung einfallenden tiefroten Benzolsulfenylchloridlösung wurde sofort entfärbt und erst

¹¹⁾ H. Rheinboldt u. Mitarb., Journ. prakt. Chem. [2] 111, 242 (1925), 112, 187, 199 (1926), 113, 348 (1926).

¹²⁾ A. Kofler, Z. physik. Chem. A. 187, 363 (1940).

¹³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 121, 57 (1929).

¹⁴⁾ O. K. Edwards, W. R. Gaythwaite, J. Kenyon und H. Phillips, Chem. Soc. 1928, 2298. O. Behaghel und H. Seibert, B. 65, 815 (1932). Dargestellt mit 82% der theoret. Ausbeute durch Bromieren des Diselenids in CCl_4 ; Schmp. 61—62°, aus CCl_4 .

¹⁵⁾ H. Lecher und F. Holschneider, B. 57, 757 (1924).

bei Zugabe der letzten Anteile färbte sich die Lösung rötlich. Darauf wurde $\frac{1}{2}$ Std. zum mäßigen Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen auf zerklüftertes Eis gegossen, mit 8 ccm conc. Salzsäure angesäuert, die Ätherschicht abgetrennt und die wässrige Phase ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das nach Abdampfen des Äthers hinterbliebene dunkelgelbe Öl erstarrte im Kühlschrank vollkommen zu einer gelben krystallinen Masse: 8,80 g (82,7% d. Th.) vom Schmelzintervall 46—50°. Nach Umkristallisieren aus Methanol gelbe Nadelchen vom Schmp. 57—58°, die sich durch Mischschmelzprobe mit der nach a) dargestellten Substanz als identisch erwiesen.

c) Spaltung durch Brom. Gibt man zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 2,65 g des Benzolselenenylthiophenolats in 45 ccm Chloroform unter Umschütteln tropfenweise 3,2 g Brom hinzu, so bildet sich sofort ein braunroter Niederschlag. Nach 2stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde dieser abgetrennt und das Filtrat i. V. auf das halbe Volumen eingengt, wobei ein weiterer Anteil ausfiel. Die Gesamtmenge des braunroten krystallinen Körpers, der bei 98—100° schmolz, betrug 3,85 g. Nach Umkristallisieren aus Chloroform wurden große starkglänzende tiefrote Nadeln erhalten, die, entsprechend dem Schmp. von Phenylselentribromid¹⁶⁾, bei 105—106° schmolzen. Ausbeute 97,4% d. Th. Das i. V. vollkommen von Chloroform befreite Filtrat hinterließ ein dickes braunrotes, nicht krystallisierbares Öl (1,85 g), das, da keine Aussicht bestand, daraus das äußerst zersetzliche Benzolsulfenylbromid¹⁷⁾ als solches zu isolieren, mit 5 ccm Äthylalkohol versetzt wurde, wobei sich sofort farblose Nadeln bildeten, die durch Schmp. (60—61°, aus Methanol) und Mischschmp. als Phenylselenid identifiziert wurden. Ausbeute 1,0 g entsprechend 91,7% d. Th. Auch bei Anwendung von nur 0,01 Mol Brom oder weniger wird stets Phenylselenid gebildet neben einem untrennbaren Gemenge von unveränderter Substanz und Benzolsulfenylbromid.

d) Binäre Systeme mit Diphenyldisulfid und -diselenid. Benzolselenenylthiophenolat bildet mit Diphenyldisulfid und Diphenyldiselenid unterbrochene Mischkrystallreihen des Typs I der Bakhuis-Roozeboomschen Klassifikation. Das Disulfid und Diselenid bilden eine Mischkrystallreihe vom Typ III, deren Minimum sich bei etwa 50% und 58—59° befindet.

Binäres System: Benzolselenenylthiophenolat + Diphenyldisulfid

% Disulfid:	0,0	4,9	9,1	19,0	30,8	40,5	59,6	80,0	90,4	100,0
Auftaup:	57,3	57,5	57,5	57,7	58,1	58,4	58,9	59,3	59,7	60,0
Schmelzp:	58,1	58,2	58,3	58,5	59,9	59,1	59,8	60,2	60,5	60,8

Binäres System: Benzolselenenylthiophenolat + Diphenyldiselenid

% Diselenid:	0,0	5,2	9,8	20,8	30,8	41,4	60,4	79,9	89,8	100,0
Auftaup.:	57,3	57,5	57,8	58,0	58,4	58,8	59,5	60,1	60,6	61,0
Schmelzp.:	58,1	58,4	58,6	58,8	59,1	59,6	60,4	61,0	61,5	61,7

Binäres System: Diphenyldisulfid + Diphenyldiselenid

% Diselenid:	0,0	4,8	9,4	16,2	20,4	30,7	40,4	50,2	60,6	70,1	79,3	90,0	100,0
Auftaup.:	59,9	59,7	59,4	59,0	58,8	58,5	58,2	58,1	58,2	58,7	58,9	59,6	61,0
Schmelzp.:	60,8	60,5	60,1	59,9	59,7	59,4	59,2	59,0	59,3	59,4	59,6	60,5	61,7

¹⁶⁾ O. Behaghel und H. Seibert, B. 65, 816 (1932). D. G. Foster, Am. Soc. 55, 827 (1933).

¹⁷⁾ H. Lecher, B. 58, 409 (1925).

2. *o*-Nitrobenzolselenenyl-*o*-nitrothiophenolat

Beim innigen Verreiben von 5,6 g *o*-Nitrobenzolselenenylbromid (Schmp. 64—65°)¹⁸ mit 3,1 g *o*-Nitrothiophenol (Schmp. 58—59°) setzt erst nach mehreren Minuten eine Reaktion unter Entweichen von Bromwasserstoff ein, das Gemenge färbt sich rotbraun und erweicht, ohne sich jedoch ganz zu verflüssigen. Nach 1 Std. wurde das Reaktionsprodukt mit 5proc. Sodalösung und Wasser gewaschen und darauf i. V. neben Kaliumhydroxyd getrocknet: Braunes Pulver (7,0 g = 99%) vom Schmelzintervall 190—192°. Aus Essigester umkrystallisiert, glänzende grünlichgelbe, stäbchenförmige Krystalle vom Schmp. 197,3—198,2°.

$C_{12}H_8O_4N_2SSe$ (355,22) Ber. Se 22,23 N 7,89
Gef. » 22,22, 22,26 » 7,85

Unlöslich in Wasser; wenig löslich in heißem Methanol, Äthanol, Ligroin, leichter in Isopropylalkohol; löslich in heißem Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, Essigester, Benzol. Alkoholische 10proc. Kaliumhydroxydlösung löst in der Kälte schnell mit violetter Farbe. Die Substanz entwickelt, in Dioxan gelöst, mit dem Feigl'schen Reagenz langsam Stickstoff.

Unsymmetrische Verbindungen

3. Benzolselenenyl-*o*-nitrothiophenolat, $C_6H_5 \cdot Se \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (-*o*)

a) Aus Benzolselenenylbromid und *o*-Nitrothiophenol. Beim Verreiben von 2,4 g Benzolselenenylbromid¹⁴) mit 1,6 g *o*-Nitrothiophenol verflüssigt sich das Gemenge unter starker HBr-Entwicklung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die nach 2 Stdn. bei Raumtemperatur vollkommen erstarrt. Nach Reinigung mit verd. Sodalösung, Auswaschen mit Wasser und sorgfältigem Trocknen wurde das Rohprodukt (3,0 g = 95% d. Th.; Schmp. 50—51°) aus Petroläther (50—70°) umkrystallisiert und gab hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 58,0—58,8°¹⁹).

$C_{12}H_8O_2N_2SSe$ (310,22) Ber. Se 25,45 N 4,52
Gef. » 25,30 » 4,55

Unlöslich in Wasser; außerordentlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas weniger in kaltem Methanol, und relativ wenig in kaltem Petroläther. Kalte 10proc. methylalkoholische Kalilauge löst mit braunroter Farbe, entsprechend der Lösungsfarbe von Kalium-*o*-nitrothiophenolat. Bildet keine Additionsverbindung mit Quecksilberchlorid. Reagiert, in Dioxan, sehr lebhaft mit Natriumazid-Jodlösung. Die hellgelben Krystalle färben sich im Sonnenlicht nach längerer Zeit rötlich.

b) Aus *o*-Nitrobenzolsulfenylchlorid oder -bromid und Selenophenol. Zu einer Lösung von 0,95 g *o*-Nitrobenzolsulfenylchlorid²⁰) in 10 ccm Chloroform wurden 0,79 g Selenophenol, in 5 ccm Chloroform gelöst, gegeben,

¹⁸) O. Behaghel, B. 66, 713 (1933). Ausbeute 75% d. Th.

¹⁹) Für das entsprechende Disulfid wird von H. Lecher, B. 53, 584 (1920), der Schmp. 55°, von I. Danielsson, J. E. Christian und G. L. Jenkins, Journ. Amer. Pharm. Assoc. 36, 263 (1947), der Schmp. 49—50° angegeben. Ein von uns durch Verreiben äquimolarer Mengen von *o*-Nitrobenzolsulfenylbromid und Thiophenol dargestelltes Präparat schmolz, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methanol und aus Petroläther, bei 48,8—49,7°. Gelbe Nadeln, die etwas heller gefärbt sind als das entsprechende Selenenylthiolat.

²⁰) Th. Zincke und F. Farr, A. 391, 63 (1912). N. Kharasch, H. L. Wehrmeister und H. Tigerman, Am. Soc. 69, 1613 (1947).

wobei augenblickliche Reaktion unter HBr-Entwicklung und Aufhellung der Lösung erfolgte. Nach 24stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde die Lösung i. V. zur Trockene verdampft und der gelbe kristalline Rückstand, nach Ausziehen mit 5proc. Sodalösung und Nachwaschen mit Wasser, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: 1,50 g (96,5% d. Th.) vom Schmelzintervall 50—52°. Aus Petroläther umkrystallisiert gelbliche Nadeln vom Schmp. 58,0—58,9°, identisch mit den nach a) dargestellten.

Die Verwendung von *o*-Nitrobenzolsulfenylbromid (Schmp. 84—85°)²¹ führt zu demselben Ergebnis. Ausbeute 96,7% d. Th.

c) Aus *o*-Nitrobenzolsulfenyl-rhodanid und Selenophenol. Bei Zugabe einer Lösung von 0,79 g Selenophenol in 5 cem Chloroform zu einer solchen von 1,06 g *o*-Nitrobenzolsulfenyl-rhodanid (Schmp. 92,2—93,2°)²² in 10 cem Chloroform findet sofortige Reaktion unter intensiverer Gelbfärbung des Gemisches statt. Nach zweistündigem Verweilen bei Raumtemperatur wurde die Lösung i. V. zur Trockene verdampft und der durch Auswaschen mit Sodalösung und Wasser gereinigte Rückstand (1,50 g = 96,8% d. Th.; Schmelzintervall 49—51°) aus Petroläther krystallisiert. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 57,9 bis 58,9°, identisch mit der nach a) erhaltenen Substanz.

d) Aus *o*-Nitrobenzolsulfenyl-selenocyanat und Selenophenol. Vereinigt man eine Lösung von 0,79 g Selenophenol in 5 cem Chloroform mit einer Lösung von 1,30 g *o*-Nitrobenzolsulfenyl-selenocyanat²³ in 15 cem Chloroform, so fällt sofort unter Blausäureentwicklung rotes Selen aus. Nach zweistündigem Verweilen bei Raumtemperatur wurde von dem Niederschlag abfiltriert, das Filtrat jedoch, da sich aus ihm weiterhin Selen abzuschneiden begann, noch weitere 6 Stdn. bei Raumtemperatur belassen. Dann wurde filtriert, das Filtrat i. V. zur Trockene verdampft, der Trockenrückstand mit Sodalösung und Wasser behandelt und nach dem Trocknen (1,30 g = 83,5%; Schmelzintervall 47—50°) aus Petroläther krystallisiert. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 57,9 bis 58,8°, identisch mit vorigen.

e) Spaltung durch Brom. Zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 1,55 g der Verbindung in 10 cem Chloroform wurden unter Schütteln 1,6 g Brom tropfenweise zugegeben. Es bildete sich sofort ein braunroter krystalliner Niederschlag, der nach zweistündigem Verweilen der Mischung bei Raumtemperatur abgetrennt und mit wenig eiskaltem Chloroform gewaschen wurde: 1,90 g *Phenylselentribromid*, entsprechend 96,1% d. Th.; Schmp. und Mischschmp. mit einem authentischen Muster dieser Substanz²⁴) 104,5—105,5°. Der Trockenrückstand der i. V. eingedampften Mutterlauge bestand aus 1,15 g oder 98,3% der berechneten Menge an *o*-Nitrobenzolsulfenylbromid²¹), das aus Petroläther in Form gelber Nadeln vom Schmp. 83,5—85° erhalten und durch Mischschmp. identifiziert wurde.

4. Benzolselenenyl-*a*-thionaphtholat

Zu einer durch Außenkühlung auf 20° gehaltenen ätherischen α -Naphthylmercaptomagnesiumbromid-Lösung, bereitet aus 0,6 g Magnesium, 5,2 g α -Bromnaphthalin und 0,8 g Schwefel in 25 cem Äther, ließ man unter Umrühren eine Lösung von 5,9 g Benzolselenenylbromid in 75 cem Äther langsam zutropfen.

²¹) Th. Zincke und F. Farr, A. 391, 67 (1912). K. Fries und G. Schürmann, B. 47, 1129 (1914).

²²) H. Lecher und K. Simon, B. 54, 635 (1921); Schmp. 93—94°. N. Kharasch, H. L. Wehrmeister und H. Tigerman, Am. Soc. 69, 1614 (1947); Schmp. 91—92°.

²³) H. Rheinboldt und E. Giesbrecht, Am. Soc. 71, 1740 (1949).

²⁴) O. Behaghel und H. Seibert, B. 65, 816 (1932).

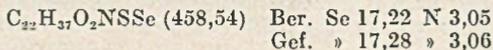
Jeder Tropfen der rotbraunen Lösung wurde sofort entfärbt, und erst gegen Ende nahm die Lösung eine bräunliche Färbung an. Nach ½stündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde die abgekühlte Lösung auf zerleinertem Eis gegossen, mit 5 ccm conc. Salzsäure angesäuert, die Ätherschicht abgetrennt und die Wasserschicht zweimal mit 50 ccm Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und über Drierit getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein zähes braunes Öl (7,0 g), aus dem nach mehrtägigem Verbleiben im Kühlschrank nacheinander insgesamt 3,6 g einer gelben Krystallmasse vom Schmelzintervall 46—50° auskrystallisierten. Der nicht unmittelbar krystallisierende Rest wurde in heißem Methylalkohol aufgenommen, die erhaltene Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und in den Kühlschrank verbracht, wo sich nach drei Tagen gelbe Krystalle auszuscheiden begannen, deren Menge auf 2,0 g anwuchs und die dasselbe Schmelzintervall wie die zuerst erhaltenen aufwies. Gesamtausbeute: 5,6 g oder 71% d. Th. Durch Umkrystallisieren aus wenig Petroläther (30—50°) wurden hellgelbe Nadelchen erhalten, die bei 59,5—60,5° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen.



Die Substanz ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, etwas weniger in kaltem Methanol und Petroläther. Sie löst sich ohne Farbänderung in kalter 10proc. methanolischer Kaliumhydroxydlösung, die auch in der Hitze keine Färbung bewirkt, und reagiert in Dioxan mit dem Feigl'schen Reagenz unter lebhafter Stickstoffentwicklung.

5. *o*-Nitrobenzolselenenyl-*n*-hexadecan-(1)-thiolat

Die Verbindung wurde dargestellt durch langsame Zugabe einer Lösung von 1,3 g *n*-Hexadecylmercaptan (Sdp. 186—188°/10 mm; Schmp. 18—19°²⁵) in 5 ccm Äther zu einer Lösung von 1,4 g *o*-Nitrobenzolselenenylbromid (Schmp. 64—65°²⁶) in 15 ccm Äther unter fortwährendem Umschütteln, wobei sich die Lösung gelb färbte. Nach 5stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde der Äther abgedampft. Das hinterbliebene gelbe Öl erstarrte sofort beim Erkalten. Nach mehrmaligem Verreiben des Reaktionsproduktes mit 5proc. Sodalösung und Auswaschen mit Wasser wurden 2,18 g oder 95,4% d. Th. an Rohprodukt vom Schmelzintervall 44—46° erhalten. Dieses lieferte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol leuchtend gelbe Blättchen, die bei 51—52° zu einer klaren gelben Flüssigkeit schmelzen.



6. *o*-Nitrobenzolselenenyl-cholesten-(3)-thiolat

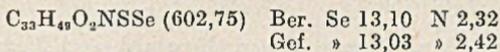
Bei Zugabe einer Lösung von 1,4 g *o*-Nitrobenzolselenenylbromid in 10 ccm Benzol zu einer Lösung von 2,52 g Cholesteryl-bleimercaptid²⁷) in 30 ccm Benzol färbt sich letztere gelb unter sofortiger Abscheidung eines farblosen krystallinen Niederschlags. Nach 12stündigem Stehen bei Raumtemperatur, unter öfterem Umschütteln, wurde von dem Niederschlag, dessen Menge 0,092 g, entsprechend einer 100proc. Bildung von Bleibromid, betrug, abfiltriert und die Benzol-

²⁵) B. Flaschenträger und G. Wannschaff, B. 67, 1122 (1934). H. J. Backor und J. Kramer, Rec. 53, 1101 (1934).

²⁶) O. Behaghel und H. Seibert, B. 66, 713 (1933).

²⁷) Th. Wagner-Jauregg und Th. Lonnartz, B. 74, 30 (1941).

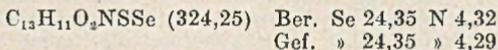
lösung i. V. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand bildete eine dunkelgelbe pulverige, etwas klebrige Masse (2,92 g = 97,2%), die bei 90—100° schmolz. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig wurde ein mikrokristallines mattgelbes Pulver erhalten, das nach 12stündigem Trocknen bei 90° und 0,5 mm bei 123,6—124,7° scharf zu einer kargelben Flüssigkeit schmolz.



Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in heißem Methanol und Äthanol, wenig löslich in kaltem, aber gut in heißem Aceton und Eisessig, löslich in kaltem Äther, Essigester, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther, Benzol. Wird von alkoholischer Kalilauge nur sehr langsam unter Violettfärbung gelöst; reagiert in Dioxanlösung nicht mit dem Feigl'schen Reagenz.

7. *o*-Nitrobenzolselenenyl-phenylmethanthiolat

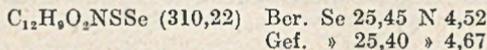
Beim Verreiben von 2,10 g des Selenenylbromids mit 0,93 g Benzylmercaptan löst sich ersteres unter heftiger HBr-Entbindung auf und nach zwei Stunden ist das Ganze fest geworden. Nach Ausziehen mit 5proc. Sodalösung und Waschen mit Wasser wurden 2,20 g (91% d. Th.) einer gelben Krystallmasse erhalten, die bei 46—48° schmolz und nach Umkrystallisieren aus Methanol tiefgelbe glänzende Blättchen lieferte, die bei 53,8—54,6° zu einer gelben klaren Flüssigkeit schmolzen. Bei 200° ist die Schmelze tiefrot und klar; mehrere Minuten bei dieser Temperatur belassen und dann langsam abgekühlt, erlangt die Schmelze allmählich ihre gelbe Farbe wieder und die erstarrte Substanz zeigt nicht die geringste Veränderung ihres ursprünglichen Schmelzpunktes. Das entsprechende Disulfid schmilzt bei 54°²⁸⁾.



Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Äther, Aceton, Essigester, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol; gut löslich in der Hitze, jedoch wenig bei Raumtemperatur in Methanol, Äthanol, Eisessig, Petroläther. Nach 3stündigem Erhitzen in siedendem Xylol erweist sich die wiedergewonnene Substanz als vollkommen unverändert. Löst sich langsam in kalter, sofort in heißer 10proc. methylalkoholischer Kalilauge mit tiefvioletter Farbe und entwickelt, in Dioxanlösung, mit dem Feigl'schen Reagenz langsam Stickstoff.

8. *o*-Nitrobenzolselenenyl-thiophenolat, Ar · Se · S · C₆H₅.

a) Darstellung aus dem Selenenylbromid und Thiophenol. Beim Verreiben von 14 g Selenenylbromid mit 5,5 g Thiophenol löst sich ersteres unter heftiger HBr-Entwicklung, jedoch erstarrt das Ganze bald vollkommen. Nach 24stündigem Verweilen bei Raumtemperatur wurde mehrmals mit 5proc. Sodalösung verrieben, mit Wasser nachgewaschen und über Kaliumhydroxyd i. V. getrocknet: 15 g oder 97,4% einer gelben Krystallmasse, die bei 48—50° schmolz und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol gelbe glänzende Nadeln vom Schmp. 54—55° lieferte. Bei 200° ist die ursprünglich gelbe Schmelze tiefrot gefärbt; beim Abkühlen kehrt die gelbe Farbe zurück und die erstarrte Substanz besitzt denselben Schmp. wie zuvor.



²⁸⁾ H. B. Footner und S. Smiles, Chem. Soc. 127, 2887 (1925).

Unlöslich in Wasser; wenig löslich in kaltem, aber leicht in heißem Methanol, Äthanol und Petroläther; leicht löslich in kaltem Äther, Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol. Wird durch 3stündiges Erhitzen in siedendem Xylol nicht verändert. Löst sich in kalter 10proc. alkoholischer Kalilauge mit tiefvioletter Farbe und reagiert in Dioxan lebhaft mit dem Feigl'schen Reagenz.

b) Darstellung aus dem Selenenylbromid und Natriumthiophenolat. Beim Vereinigen einer Lösung von 0,56 g des Selenenylbromids in 5 cem Benzol mit einer Suspension von 0,27 g des Natriummercaptids in dem gleichen Volumen Benzol fällt sofort Natriumbromid aus. Nach zweistündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde von diesem abfiltriert und das Filtrat i. V. eingedampft. Der gelbe krystalline Trockenrückstand (0,58 g = 93,8%), der bei 50—51° schmolz, gab nach Umkrystallisieren aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 53,8—54,8°, die mit dem nach a) erhaltenen Präparat keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

c) Darstellung aus dem Selenenylbromid und Silberthiophenolat. Zu einer Suspension von 0,44 g Silbermercaptid in 15 cem Benzol wurde unter kräftigem Schütteln eine Lösung von 0,56 g des Selenenylbromids in 5 cem Benzol gegeben. Es fiel sofort Silberbromid aus unter Gelbfärbung der Lösung. Aus der nach dreistündigem Stehen filtrierten Lösung wurden nach Abdampfen des Benzols i. V. 0,58 g (93,8%) eines gelben krystallinen Rückstandes vom Schmelzintervall 48—50° erhalten, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 53,7—54,7° lieferte.

d) Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge. Es wurden 3,10 g *o*-Nitrobenzolselenenylthiophenolat mit 30 cem einer 6proc. wäßrig-alkoholischen (1:1) Kalilauge unter Rückfluß erhitzt. Die anfänglich violette Lösung färbte sich zunächst zunehmend tiefer, hellte dann jedoch wieder auf und war schließlich fast farblos. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit überschüssiger verd. Salzsäure (1:1) angesäuert, wodurch ein dunkelgelber Niederschlag (A) ausfiel, der von der farblosen, nach Thiophenol riechenden Lösung (B) getrennt wurde. Aus dem Filtrat (B) wurde durch Wasserdampfdestillation das Thiophenol entfernt, das in Äther aufgenommen und nach Auswaschen des ätherischen Extraktes mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers destilliert wurde: Sdp. 160—161°; Ausbeute 1,0 g, entsprechend 90,8% d. Th. Das Thiophenol wurde weiterhin durch Überführung in 2,4-Dinitrodiphenylsulfid vom Schmp. 120—121° und Mischschmp. mit einer Probe dieser Substanz identifiziert²⁹⁾.

Der dunkelgelbe Niederschlag (A) wurde mit 20proc. Sodalösung ausgezogen, wobei lebhafte Kohlendioxydentwicklung eintrat. Es hinterließ ein gelber unlöslicher Rückstand, der nach Umkrystallisieren aus Benzol gelbe Nadeln lieferte (Schmp. 210—211°), die durch Mischschmp. mit einer Probe der authentischen Verbindung als *o,o'*-Dinitrodiphenylselenid identifiziert wurden. Ausbeute 1,31 g, entsprechend 97,8% d. Th.

Der Sodaauszug wurde schwach mit Salpetersäure (1:1) angesäuert, wodurch ein gelblicher krystalliner Niederschlag (0,48 g) ausfiel, der um 180° schmolz. Ein weiterer Anteil (0,20 g) derselben Substanz wurde aus dem nach Entfernen des Thiophenols zurückgebliebenen Filtrat (B) gewonnen durch Verdampfen zur Trockene bei 40° i. V., Ausziehen des Trockenrückstandes mit Sodalösung und Ansäuern der letzteren mit Salpetersäure. Gesamtausbeute 0,68 g oder 87,2% d. Th. an *o*-Nitrobenzolseleninsäure, die durch Umkrystallisieren aus schwach

²⁹⁾ R. W. Bost, J. O. Turner und R. D. Norton, Am. Soc. 54, 198C (1937). N. M. Cullinane, C. G. Davies und G. I. Davies, Chem. Soc. 1936, 1436.

salpetersaurem Wasser bei Gegenwart von Aktivkohle rein erhalten wurde. Farblose Krystalle vom Schmp. 183—184°³⁰⁾.

e) Spaltung durch alkoholische Quecksilberchloridlösung. Bei Zugabe von 25 ccm einer 15proc. alkoholischen Quecksilberchloridlösung zu einer Lösung von 1,55 g des Thiophenolats in 25 ccm Äthylalkohol erfolgt keine Fällung, auch nicht nach Verlauf mehrerer Tage. Kocht man jedoch das Gemisch 4 Stdn. unter Rückfluß, so nimmt die gelbe Lösung einen mehr und mehr orangen Ton an und läßt nach und nach einen gelben krystallinen Körper ausfallen. Dieser wurde nach dem Abkühlen abfiltriert und mit Alkohol gewaschen; er enthielt kein Quecksilber, jedoch Stickstoff und Selen, schmolz bei 206—210° und gab nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol gelbe Nadeln vom Schmp. 210—211°, die mit *o,o'*-Dinitrodiphenyldiselenid keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten. Ausbeute 0,70 g oder 69,7% d. Th. Das alkoholische Filtrat dieses Körpers wurde i. V. zur Trockene eingedunstet und hinterließ eine gelbliche krystalline Masse, die nach restlosem Ausziehen des beigemengten Quecksilberchlorids mit heißem Wasser ein gelbes Öl lieferte, das sofort krystallin erstarrte: 0,85 g vom Schmelzintervall 45—52°. Das Produkt enthielt kein Quecksilber, jedoch Stickstoff, Selen und Schwefel; es lag danach ein Gemenge von *Diphenyldisulfid* mit unverändertem *o-Nitrobenzolselenenylthiophenolat* vor, im Verhältnis von etwa 0,38 g zu 0,47 g. Tatsächlich taut ein Gemenge von 38,2 mg *o-Nitrobenzolselenenylthiophenolat* und 47,1 mg *Diphenyldisulfid* bei 44,8° auf (eutektische Schmelze) und ist bei 52,5° durchgeschmolzen.

Bei mehrstündigem Erhitzen in siedendem Alkohol oder alkoholischer Salzsäure bleibt das Selenenylthiophenolat vollkommen unverändert.

f) Oxydation mit Perhydrol in heißem Eisessig. Zu einer Lösung von 3,10 g der Substanz in 15 ccm Eisessig wurde ein großer Überschuß von 30proc. Wasserstoffsuperoxyd (7 g) gegeben. Nachdem die Mischung nach zweistündigem Stehen bei Raumtemperatur keine Veränderung erkennen ließ, wurde sie in einer weiten Schale auf dem Wasserbad langsam bis zum völligen Verschwinden des Essigsäuregeruches eingedampft. Das hinterbliebene zähe hellgelbe Öl erstarrte nach 24stündigem Verweilen im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd vollständig zu einer hellgelben spröden Masse (3,85 g). Diese wurde mit einem geringen Überschuß von 10proc. Sodalösung behandelt, wobei sich unter starkem Aufschäumen eine hellgelbe Lösung (I) neben einem unlöslichen gelben Rückstand bildete. Letzterer wurde abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (0,13 g); er bestand aus einem Gemenge von wenig *Diphenyldisulfid* mit *o,o'*-Dinitrodiphenyldiselenid, welches nach zweimaligem Umkrystallisieren des Gemenges aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmp. 211—212° isoliert wurde, welche mit einem authentischen Muster keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten. Das Filtrat (I) gab beim Ansäuern mit verd. Salpetersäure einen gelben Niederschlag (II) neben einer fast farblosen Lösung (III). Der abfiltrierte Niederschlag (II), mit wenig eiskalter verd. Salpetersäure gewaschen und i. V. bis zum konstanten Gewicht (1,90 g) getrocknet, schmolz bei 180°. Die Lösung (III) lieferte nach dem Einengen auf $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens und Abkühlen auf 0° einen weiteren Anteil (0,25 g) derselben Substanz, die von der Mutterlauge (IV) getrennt und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei Gegenwart von Aktivkohle in Form farbloser Krystalle vom Schmp. 183—184° erhalten und durch Mischschmp. als *o-Nitrobenzolselenensäure* identifiziert wurde; durch Kaliumjodid und verd. Schwefelsäure wird sie quantitativ zum Diselenid reduziert. Die Gesamtausbeute an *Selenensäure* (2,15 g) entspricht 91,9% d. Th. Die Mutterlauge (IV) wurde auf dem Wasserbad vollkommen zur Trockene eingedampft und lieferte

³⁰⁾ O. Behaghel und H. Seibert, B. 66, 716 (1933).

eine farblose Krystallmasse, die nach scharfem Trocknen und gründlichem Zerkleinern mit wenig wasserfreiem Methanol ausgezogen wurde. Aus diesem Auszug fiel, nach weitgehendem Einengen, auf Zusatz von trockenem Benzol ein farbloser Niederschlag aus, der nach sorgfältigem Trocknen (1,45 g) und Krystallisieren aus Chloroform scharf bei 50—51° schmolz und durch Verwandlung in Benzolsulfonanilid (Schmp. und Mischschmp. 111—112°) als wasserfreie *Benzolsulfonsäure* identifiziert wurde. Die isolierte Menge entspricht 91,7% der berechneten.

Es sind also unter diesen Oxydationsbedingungen, neben wenig Disulfid und Diselenid, äquivalente Mengen von Seleninsäure und Sulfonsäure gebildet worden.

g) Oxydation mit Perhydrol in Aceton. Eine Lösung von 3,10 g des Selenenylthiols in 25 ccm Aceton wurde mit 7 g Perhydrol versetzt. Nach etwa zweistündigem Stehen bei Raumtemperatur setzte plötzlich eine lebhafte Reaktion ein, die Lösung geriet ins Sieden, nahm einen orangefarbenen Ton an und es fiel ein rotorange gefärbter Niederschlag aus, der sofort abfiltriert wurde. 0,9 g; Schmelzintervall 145—155° u. Zers. Durch Umkrystallisieren aus heißem Xylol wurden tief orangegefärbte Nadelchen erhalten, die nach dem Trocknen bei 140° und 0,5 mm bei 158,5—160° u. Zers. schmolzen.

$C_{12}H_8O_6N_2Se_2$ (434,12) Ber. Sc 36,38 N 6,45
Gef. » 36,46 » 6,62

Dieses Oxydationsprodukt, das wir als *o,o'*-Dinitrodiphenyldiselenoxyd oder Selenoselenensäureester (vgl. S. 201) ansprechen³¹⁾, ist praktisch unlöslich in der Mehrzahl der organischen Lösungsmittel mit Ausnahme von Xylol, Eisessig und Dioxan, worin es sich in der Hitze einigermaßen löst. Es löst sich jedoch bereits in kalter 10proc. Sodalösung mit tiefvioletter Farbe und wird in kaltem Eisessig durch Kaliumjodid langsam unter Jodabscheidung quantitativ zu *o,o'*-Dinitrodiphenyldiselenid reduziert.

Das Filtrat dieses Körpers wurde i. V. auf die Hälfte eingeeengt, wobei sich ein dunkelgelber Niederschlag ausschied (1,10 g; Schmelzintervall 198—205°), der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 210—211° schmolz und durch Mischschmp. als *o,o'*-Dinitrodiphenyldiselenid identifiziert wurde. Das Filtrat des Diselenids hinterließ nach dem Eindampfen i. V. ein saures zähes Öl, das bei Raumtemperatur nach 14stündigem Verweilen i. V. über Kaliumhydroxyd kristallisierte: 1,3 g, vom Schmelzintervall 79—83°. Diese Substanz wird in mit verd. Schwefelsäure versetzter wäßriger Lösung durch Kaliumjodid langsam quantitativ zu Diphenyldisulfid reduziert und wurde als *Benzolsulfinsäure* identifiziert. Ausbeute 91,5% d. Th.

Unter den Bedingungen dieses Versuches wurde also der schwefelhaltige Teil des Moleküls nur bis zur Stufe der Sulfinsäure (91,5%) oxydiert, während aus der selenhaltigen Hälfte, neben 54,8% der möglichen Menge Diselenid, 41,5% „Diselenoxyd“ gebildet wurde. Ein Vergleich des Ergebnisses dieses Oxydationsversuches mit dem des vorigen spricht dafür, daß aus dem Selenenylthiolat zunächst Disulfid und Diselenid gebildet werden und daß das „Diselenoxyd“ eine Zwischenstufe der Oxydation des Diselenids zur Seleninsäure darstellt.

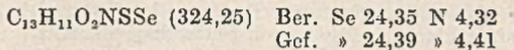
³¹⁾ Das entsprechende „Disulfoxyd“ schmilzt unzersetzt bei 142—143° und unterscheidet sich von der Selenverbindung durch seine Leichtlöslichkeit in Benzol, Eisessig und Chloroform. Th. Zincke und Fr. Farr, A. 391, 72 (1912).

h) Binäres System mit Benzolselenenyl-*o*-nitrothiophenolat (Fig. 2). *o*-Nitrobenzolselenenyl-thiophenolat ist isomer mit Benzolselenenyl-*o*-nitrothiophenolat (A). Diese isomeren Verbindungen bilden eine fortlaufende Mischkristallreihe des Typs III der Klassifikation von Bakhuis-Roozeboom, deren Minimum sich bei 36 Gew. % A und 43—44° befindet.

% A	: 0,0	4,9	10,2	19,1	24,7	33,2	42,0	60,6	69,8	80,1	90,6	100,0
Auftaup.	: 54,2	52,0	49,1	45,9	44,3	43,0	43,2	46,1	48,5	51,3	55,0	57,9
Schmp.	: 55,0	54,0	53,1	52,2	49,8	44,5	46,3	51,4	53,9	55,1	57,0	58,8

9. *o*-Nitrobenzolselenenyl-*p*-thiocresolat

a) Aus dem Selenenylbromid und Thiocresol. Wenn man 2,8 g Selenenylbromid mit 1,2 g *p*-Thiocresol innig verreibt, verflüssigt sich das Gemenge unter starker HBr-Entwicklung vollkommen, erstarrt jedoch bald darauf zu einer gelben Kristallmasse. Ausbeute an Rohprodukt, nach Behandlung mit Sodalösung und Wasser, 3,1 g (95,6%) vom Schmelzintervall 80—85°. Die Substanz kristallisiert aus Methanol in dottergelben Nadelchen, die bei 86—87° scharf schmelzen.



Die 5proc. sattgelbe Lösung in Xylol ist beim Siedepunkt orangegelb gefärbt, nach Abkühlen auf Raumtemperatur ist die ursprüngliche Farbe zurückgekehrt. Löst sich in kalter 10proc. alkoholischer Kalilauge sehr langsam, in warmer rasch mit tiefvioletter Farbe. Entwickelt mit Natriumazid-Jodlösung langsam Stickstoff.

b) Aus dem Selenenylbromid und Blei-thiocresolat. Zu einer Lösung von 0,45 g Bleimercaptid in 20 ccm Benzol wurde eine Lösung von 0,56 g Selenenylbromid in 5 ccm Benzol gegeben. Es fiel sofort Bleibromid aus. Nach 3stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde die filtrierte Lösung i. V. zur Trockene verdampft. Der gelbe Rückstand (0,62 g = 95,9%), der bei 82—83° schmolz, lieferte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 85,6—86,6°, die mit der nach a) dargestellten Substanz keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

c) Binäres System mit *o*-Nitro-*p*'-methyl-diphenyldisulfid. Das unsymmetrische Disulfid wurde durch Verreiben äquimolarer Mengen von *o*-Nitrobenzolsulfenylbromid und *p*-Thiocresol in 94proc. Ausbeute gewonnen. Flache, glänzende, gelbe Nadeln aus Methanol (etwas heller gefärbt als das entsprechende Selenenylthiocresolat), die entsprechend der Literaturangabe für ein in Chloroformlösung aus dem Sulfenylchlorid und Thiocresol hergestelltes Präparat³²⁾, bei 73,0—73,8° zu einer gelben Flüssigkeit schmolzen. Das Disulfid löst sich in 10proc. methanolischer Kalilauge mit oranger Farbe, die später bräunlich wird. Die Verbindung bildet mit *o*-Nitrobenzolselenenyl-*p*-thiocresolat (A) eine fortlaufende Mischkristallreihe des Typs I (Fig. 2).

% A	: 0,0	5,0	10,2	18,4	30,5	37,9	50,3	59,4	69,5	81,5	86,9	100,0
Auftaup.	: 73,0	73,0	73,1	73,3	73,5	73,9	74,6	75,7	77,2	79,8	81,2	86,0
Schmp.	: 73,8	74,0	74,3	74,6	75,0	75,3	76,9	78,3	80,6	83,5	85,0	87,0

³²⁾ I. Danielsson, J. E. Christian und G. L. Jenkins, Amer. Pharm. Assoc., Scient. Ed. 36, 263 (1947); Schmp. 73,5—74°.

10. *o*-Nitrobenzolselenenyl- α -thionaphtholat

Bei innigem Verreiben von 2,8 g Selenenylbromid mit 1,6 g (0,01 Mol) α -Thionaphthol bildet sich unter HBr-Entwicklung eine braune Flüssigkeit, die nach einigen Minuten vollkommen erstarrt. Das Rohprodukt (3,5 g = 97,5%) schmolz bei 98—100° und lieferte nach Umkrystallisieren aus Isopropylalkohol orangefarbene seidenglänzende Plättchen vom Schmp. 110,5—111,5°.

$C_{16}H_{11}O_2NSe$ (360,28) Ber. Se 21,92 N 3,89
Gef. » 21,97 » 4,00

11. *o*-Nitrobenzolselenenyl- β -thionaphtholat

Zu einer Lösung von 1,40 g des Selenenylbromids in 5 ccm Chloroform wurde eine Lösung von 0,80 g frisch destillierten β -Thionaphthols in 5 ccm Chloroform gegeben, wobei die ursprünglich tieffarbige Lösung unter HBr-Entbindung aufklarte. Nach 24 Stunden wurde i. V. eingedampft, der gelbbraune krystalline Trockenrückstand mehrmals mit 5proc. Sodalösung und darauf mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt (1,72 g = 95,8%) schmolz bei 78—80° und gab nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol ein gelbes, mikrokristallines Pulver, das nach mehrstündigem Trocknen bei 70° und 0,5 mm scharf bei 87,0—87,8° zu einer klaren orangegelben Flüssigkeit schmolz.

$C_{16}H_{11}O_2NSe$ (360,28) Ber. Se 21,92 N 3,89
Gef. » 21,90 » 4,02

12. *o*-Nitro-*p*-chlorbenzolselenenyl-2-methylbutan-(2)-thiolat

Durch Verreiben von 1,58 g *o*-Nitro-*p*-chlorbenzolselenenylbromid (Schmp. 102,5—103,5°³³) mit 0,62 g tert. Amylmercaptan wurde ein zähes Öl erhalten, das erst nach vier Tagen erstarrte. Nach Ausziehen mit 5proc. Sodalösung und Auswaschen mit Wasser hinterblieben 1,48 g (87,2%) eines Produktes, das bei 26—28° schmolz, und nach Umkrystallisieren aus sehr wenig Methanol hellorange gefärbte stäbchenförmige Krystalle lieferte, die bei 31,7—32,7° zu einer klaren orangefarbenen Flüssigkeit schmolzen.

$C_{11}H_{14}O_2NCISse$ (338,71) Ber. Se 23,31 N 4,14
Gef. » 23,26 » 4,41

Versuche, die Substanz in Äther, Chloroform oder Benzol darzustellen, führten nur zu öligen Reaktionsprodukten, die nicht erstarrten.

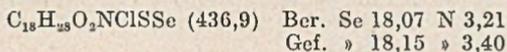
13. *o*-Nitro-*p*-chlorbenzolselenenyl-*n*-dodecan-(1)-thiolat

Beim Verreiben von 3,2 g des Selenenylbromids mit 2,1 g *n*-Dodecylmercaptan (Sdp. 158—159°/28 mm)³⁴) bildete sich unter starker HBr-Entwicklung ein dunkelgelbes Öl, das nach etwa 2 Stdn. vollkommen erstarrte. Nach 14stündigem Stehen und dem üblichen Reinigen mit Sodalösung wurden 4,2 g (94,8%) Rohprodukt erhalten, das bei 48—50° schmolz. Dieses wurde in der geringstmöglichen Menge von heißem Tetrachlorkohlenstoff gelöst; die mit heißem Me-

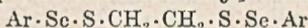
³³) H. Rheinboldt und E. Giesbrecht, Am. Soc. 71 (1949) — im Druck.

³⁴) R. C. Noller und J. J. Gordon, Am. Soc. 55, 1090 (1933). „Organic Syntheses“, XXI, 36 (1941).

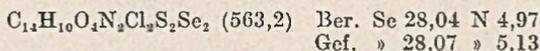
thanol bis zur beginnenden Trübung versetzte Lösung gab dann nach langsamem Erkalten kräftig gelbgefärbte, seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 56,8 bis 57,5°.



14. Di-[*o*-Nitro-*p*-chlorbenzolselenenyl]-äthan-(1,2)-dithiolat



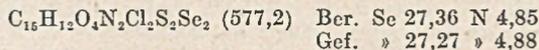
Die Verbindung wurde dargestellt durch Verreiben von 3,2 g des Selenenylbromids mit 0,5 g Äthylenmercaptan. Das sich unter HBr-Entbindung vorübergehend bildende dunkelbraune Öl erstarrte sofort. Nach 3stündigem Stehen bei Raumtemperatur, wie üblich aufgearbeitet, schmolz das Rohprodukt (2,5 g = 87,5% d. Th.) bei 186—190°. Mehrmals aus heißem Xylol umkristallisiert, bildet die Substanz schwachglänzende gelbe Nadelchen, die scharf bei 201—202° schmelzen.



Wird von kalter 10proc. methanolischer Kalilauge nicht verändert, löst sich aber darin in der Hitze allmählich mit blauer Farbe. Reagiert in Dioxan langsam mit dem Feiglischen Reagenz.

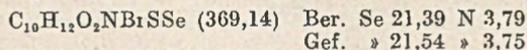
15. Di-[*o*-Nitro-*p*-chlorbenzolselenenyl]-propan-(1,3)-dithiolat

Nach Vereinigung der Lösungen von 3,16 g des Selenenylbromids in 20 ccm trockenem Benzol und von 0,54 g Trimethylenmercaptan in 4 ccm Benzol bei etwa 25° ließ sich der Beginn einer HBr-Entwicklung erst nach etwa 10 Min. beobachten. Das Gemisch wurde darauf 2 Stdn. lang zum mäßigen Sieden erhitzt, wobei reichlich HBr frei wurde. Nach 15stündigem Verweilen bei Raumtemperatur hatte sich eine gelbe Krystallmasse abgeschieden, die abfiltriert wurde. Durch Einengen der Mutterlauge wurde ein weiterer Anteil des Produktes erhalten. Rohausbeute, nach Behandeln der Krystallmasse mit 5proc. Sodalösung und Wasser, 2,6 g oder 90,2% d. Th.; Schmelzintervall 143—145°. Umkristallisieren aus Chloroform lieferte orangegelbe Nadelchen, die bei 147,7—148,6° scharf schmolzen.



16. *o*-Nitro-*p*-brombenzolselenenyl-trimethylmethanthiolat

Gibt man zu 2,7 g *o*-Nitro-*p*-brombenzolselenenylbromid (Schmp. 115 bis 116°)³⁵⁾ 0,7 g tert. Butylmercaptan hinzu, so findet sofort eine lebhafte Reaktion unter Entbindung von HBr statt, so daß man mit Eiswasser kühlen muß. Die entstandene klare gelbe Flüssigkeit wurde zunächst einen Tag lang in verschlossenem Gefäß belassen und dann 24 Stdn. in den Kühlschrank gestellt, wonach sie vollkommen fest geworden war. Das Rohprodukt (2,3 g = 83% d. Th.) besaß ein Schmelzintervall von 46—48° und lieferte nach Umkristallisieren aus wenig Methanol kleine gelbe Spieße vom Schmp. 56,5—57,3°.



³⁵⁾ O. Behaghel und K. Hofmann, B. 72, 709 (1939). Ausbeute 92%.

Die Substanz ist außerordentlich leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, etwas weniger in Methanol und Äthanol; unlöslich in Wasser. Löst sich in kalter 10proc. alkoholischer Kalilauge nach einigen Minuten, in warmer sofort mit tief blauvioletter Farbe. Entwickelt in Dioxan mit Natriumazid-Jodlösung lebhaft Stickstoff.

17. *o*-Nitro-*p*-brombenzolselenenyl-phenylmethanthiolat

Dargestellt durch Verreiben von 1,80 g des Selenenylbromids mit 0,60 g Benzylmercaptan. Das sich unter starker HBr-Entwicklung gebildete dunkelbraune Reaktionsprodukt erstarrte nach etwa 2 Stdn. zu einer gelben Krystallmasse. Ausbeute, nach der üblichen Reinigung 1,85 g oder 91,75% d. Th.; Schmelzintervall 65—68°. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bildet die Substanz gelbe Nadelchen, die bei 70,1—71,2° scharf schmelzen.

$C_{13}H_{10}O_2NBrSSe$ (403,15) Ber. Se. 19,59 N 3,47
Gef. » 19,63 » 3,47

18. *o*-Nitro-*p*-brombenzolselenenyl-*p*-thiocresolat

Beim Verreiben von 3,6 g Selenenylbromid mit 1,2 g *p*-Thiocresol verflüssigt sich das Gemenge zunächst unter starker HBr-Entwicklung, wird jedoch alsbald wieder vollkommen fest. Das dunkelgelbe Rohprodukt (3,9 g = 96,7% d. Th.) schmolz bei 89—92° und gab nach Umkrystallisieren aus Äthylalkohol gelbe glänzende Nadelchen, vom Schmp. 99,0—99,7°.

$C_{13}H_{10}O_2NBrSSe$ (403,15) Ber. Se 19,59 N 3,47
Gef. » 19,76 » 3,53

19. *o*-Nitro-*p*-methylbenzolselenenyl-*n*-octadecan-(1)-thiolat

Wenn man 3,0 g *o*-Nitro-*p*-methylbenzolselenenylbromid (Schmp. 85 bis 86°)³⁶⁾ mit 2,9 g *n*-Octadecylmercaptan (Schmp. 33—35°)³⁷⁾ verreibt, bildet sich unter HBr-Entwicklung eine braune Paste. Diese wurde nach 12 Stdn. Raumtemperatur wie üblich gereinigt und ergab 4,8 g (94,3%) Rohprodukt, das bei 58—59° schmolz. Dieses wurde in möglichst wenig heißem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nach Zugabe von heißem Methanol bis zur beginnenden Trübung beim Abkühlen zur Krystallisation gebracht. Nach zweimaliger Wiederholung dieses Verfahrens wurde die Substanz aus heißem Äthylalkohol krystallisiert und gab kanariengelbe glänzende Blättchen, die bei 66,5—67,3° schmolzen.

$C_{28}H_{43}O_2NSSe$ (500,62) Ber. Se 15,77 N 2,80
Gef. » 15,63 » 2,73

20. *o*-Nitro-*p*-methylbenzolselenenyl-cyclohexanthiolat

Beim Verreiben von 3,0 g Selenenylbromid mit 1,2 g Cyclohexanthiol bildet sich unter starker HBr-Entwicklung vorübergehend eine rote Flüssigkeit, die bald zu einer dunkelgelben pulverigen Masse erstarrt. Nach 15 Stdn. wie üblich aufgearbeitet, wurden 3,0 g (89,3%) Rohprodukt vom Schmelzintervall 56—58°

³⁶⁾ H. Rheinboldt und E. Giesbrecht, Am. Soc. 71 (1949), im Druck.

³⁷⁾ C. 1936. II. 3726.

erhalten, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol orangestichig-gelbe glänzende Nadelchen vom Schmp. 62,5—63,0° gab.

$C_{13}H_{17}O_2NSSe$ (330,3) Ber. Se 23,91 N 4,24
Gef. » 23,79 » 4,33

21. *o*-Nitro-*p*-methylbenzoselelenenyl-thiophenolat

Verreibt man 3,0 g des Selenenylbromids mit 1,1 g Thiophenol, so bildet sich unter Entwicklung von HBr ein braunes Öl, das nach etwa einer Stunde vollkommen erstarrt ist. Das gereinigte Reaktionsprodukt (3,2 g = 97% d. Th.) schmolz bei 66—68° und gab nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methanol stark glänzende, gelborange, flache Nadeln vom Schmp. 76,5—77,5°.

$C_{13}H_{11}O_2NSSe$ (324,25) Ber. Se 24,35 N 4,32
Gef. » 24,35 » 4,29

22. *p*-Nitrobenzoselelenenyl-trimethylmethanthiolat

Zu einer Lösung von 2,80 g *p*-Nitrobenzoselelenenylbromid³⁸⁾ in 15 ccm Benzol wurde unter Umschütteln eine Lösung von 1,13 g tert. Butylmercaptan in 3 ccm Benzol tropfenweise zugegeben, wobei unter HBr-Entwicklung und Gelbfärbung der Lösung eine energische Reaktion einsetzte. Nachdem die Lösung 12 Stdn. gestanden hatte, war ein gelber Niederschlag ausgefallen. Durch Einengen der Mutterlauge wurde ein weiterer Anteil des Reaktionsproduktes gewonnen, das nach der üblichen Reinigung (2,8 g) bei 67—70° schmolz unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes, der sich erst bei etwa 170° in der Schmelze löste. Dieses Rohprodukt wurde in möglichst wenig heißem Dioxan gelöst und durch Zusatz von reichlich Methanol ein gelber Körper (0,5 g) zur Ausfällung gebracht, der durch Mischschmelzpunktsprobe (178—179°) als *p,p'*-Dinitrodiphenyldiselenid identifiziert wurde³⁹⁾. Die Mutterlauge wurde i. V. zur Trockene verdunstet. Der hellgelbe Trockenrückstand gab nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methanol schwach-gelbliche Nadelchen, die bei 74,7—75,5° scharf schmolzen. Ausbeute 79% d. Th.

$C_{10}H_{13}O_2NSSe$ (290,23) Ber. Se 27,21 N 4,83
Gef. » 27,32 » 4,95

23. 2,4-Dinitrobenzoselelenenyl-methanthiolat

In eine gegen Zutritt von Luftfeuchtigkeit geschützte Suspension von 3,3 g 2,4-Dinitrobenzoselelenenylbromid (Schm. 117—118°)⁴⁰⁾ in 10 ccm Benzol wurde ein langsamer Strom von Methylmercaptan, bereitet durch Hydrolyse von 7 g Methylisothiuroniumsulfat⁴¹⁾, eingeleitet. Hierbei trat sofortige Reaktion unter HBr-Entwicklung ein, die Lösung hellte auf und es schied sich eine geringe Menge eines dunklen Öles ab, von dem nach beendeter Reaktion abdekantiert wurde. Die über Nacht verschlossen aufbewahrte Lösung wurde i. V.

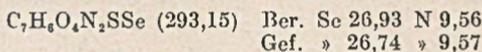
³⁸⁾ O. Behaghel und H. Seibert, B. 66, 713 (1933). Ausbeute 73% d. Th.

³⁹⁾ Bei der Umsetzung von *p*-Nitrobenzoselelenenylbromid mit leichter oxydierbaren Mercaptanen oder Thiophenolen erhält man meist ein äquimolares Gemenge von Diselenid und Disulfid, auch bei Zusatz von etwas Kupferbronze.

⁴⁰⁾ O. Behaghel und W. Müller, B. 68, 1544 (1935). Ausbeute 87% d. Th.

⁴¹⁾ F. Arndt, B. 54, 2237 (1921).

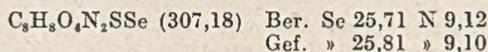
zur Trockene verdampft. Es hinterblieben 2,6 g (87,6%) einer bräunlichgelben Krystallmasse, die bei 96–98° schmolz. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthanol wurde die Substanz in Form von langen, feinen, tieforange gefärbten, stark glänzenden Nadeln erhalten, die scharf bei 105,5–106,5° schmolzen.



Gibt in alkoholischer Lösung keine Additionsverbindung mit Quecksilberchlorid.

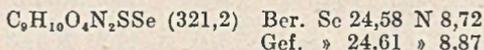
24. 2,4-Dinitrobenzolselenenyl-äthanthiolat

Wird zu einer mit Eiswasser gekühlten Suspension von 3,3 g des Selenenylbromids in 10 ccm Benzol unter kräftigem Schütteln tropfenweise eine Lösung von 0,93 g Äthylmercaptan in 2 ccm Benzol gegeben, so treten die gleichen Erscheinungen, die soeben beschrieben wurden, auf. Rohprodukt 3,0 g oder 96,5% d. Th. vom Schmelzintervall 92–94°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren durch Auflösen in möglichst wenig heißem Dioxan und Zusatz von Methanol bildet die Substanz orangegelbe, oft zu Blättchen vereinigte glänzende Nadelchen, die bei 104,2–105,0° schmelzen.



25. 2,4-Dinitrobenzolselenenyl-dimethylmethanthiolat

Zu einer Suspension von 3,3 g Selenenylbromid in 10 ccm Benzol wurde tropfenweise unter Umschütteln eine Lösung von 1,14 g Isopropylmercaptan in 2 ccm Benzol gegeben. Reaktionsverlauf wie zuvor beschrieben. Das Rohprodukt (2,8 g = 86%) schmolz bei 67–69°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bildet die Substanz stark glänzende gelbe Blättchen vom Schmp. 76–77°.



26. 4-Biphenylselenenyl-trimethylmethanthiolat

a) Darstellung von 4-Biphenylselenenylbromid. Behaghel und Hofmann⁴²⁾ haben dieses Selenenylbromid aus 4-Biphenylselentribromid durch teilweise Entbromierung mittels der berechneten Menge Aceton dargestellt und sind offenbar der Meinung, daß sich das Monobromid nicht direkt aus dem Diselenid darstellen läßt⁴³⁾. Nach folgender Vorschrift erhält man das Monobromid, frei von Tribromid, unmittelbar aus dem Diselenid. Zu einer mit Eiswasser gekühlten Suspension von 23,2 g trockenem, rohem 4,4'-Dibiphenyldiselenid in 50 ccm trockenem Chloroform werden, unter kräftigem Schütteln, 12 g Brom tropfenweise gegeben. Darauf läßt man, unter öfterem Umschütteln, zwei Stunden bei Raumtemperatur stehen, filtriert dann das ausgeschiedene dunkelbraune Reaktionsprodukt ab und gewinnt einen weiteren Anteil durch Einengen der Mutterlauge. Ausbeute an Rohprodukt vom Schmp. 160–162°,

⁴²⁾ B. 72, 590 (1939).

⁴³⁾ a. a. O., 583.

23 g oder 73,8% d. Th. Durch Umkrystallisieren aus wenig Chloroform erhält man braune Blättchen, die entsprechend der Literaturangabe bei 165—166° schmelzen.

b) Darstellung des Thiolats. Zu einer Lösung von 3,1 g des Selenenylbromids in 40 ccm Benzol wurde unter Umschütteln eine Lösung von 1,35 g tert. Butylmercaptan in 3 ccm Benzol langsam zugegeben, wobei sich sofort HBr entwickelte. Die Lösung wurde wie üblich behandelt. Die nach dem Eindampfen i. V. hinterbliebene gelbliche Krystallmasse wurde in reichlich heißem Chloroform gelöst; durch Zugabe von Alkohol wurde ein gelbes krystallines Pulver (0,3 g) vom Schmp. 181—183,5° zur Abscheidung gebracht, das nach Umkrystallisieren aus Benzol durch Mischschmelzpunktsprobe (183—184°) als 4,4'-Dibiphenyldiselenid identifiziert wurde. Durch Eindampfen des Filtrats i. V. wurden 2,4 g (75,2%) einer gelben Krystallmasse erhalten, die bei 62—63° schmolz. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wenig heißem Äthanol schwach gelbstichige Blättchen vom Schmp. 68,5—69,5°.

$C_{16}H_{18}SSe$ (321,32) Ber. Se 24,57 M 321
Gef. » 24,77 » 329, 330, 325

27. 4-Biphenylselenenyl-triphenylmethanthiolat

Eine Lösung von 0,94 g des Selenenylbromids in 20 ccm Benzol wurde mit einer Lösung von 0,83 g Triphenylmethylmercaptan⁴⁴⁾ in 5 ccm Benzol vereinigt, wobei sofort HBr frei wurde. Das in der üblichen Weise erhaltene Rohprodukt, 1,2 g, wurde zunächst aus möglichst wenig heißem Chloroform durch Zusatz von heißem Alkohol umgefällt, wodurch ein hellgelbes pulverförmiges Produkt erhalten wurde. Dieses gab nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Petroläther (50—70°) mikroskopische gelbliche Nadelchen, die bei 121,5 bis 122,5° schmolzen.

$C_{31}H_{24}SSe$ (507,52) Ber. Se 15,56 M 507,5
Gef. » 15,53 » 504, 512, 515

28. α -Naphthalinselenenyl-*o*-nitro-*p*-chlorthiophenolat

Beim Verreiben von 1,34 g *o*-Nitro-*p*-chlorbenzolsulfenylbromid⁴⁵⁾ mit 1,04 g α -Selenonaphthol entwickelte sich sofort HBr unter Bildung einer dunkel gefärbten öligen Flüssigkeit, die nach 5 Min. zu einer gelben Krystallmasse erstarrte. Diese gab wie üblich behandelt 1,88 g (95,4% d. Th.) Rohprodukt vom Schmelzintervall 130—134°. Durch Auflösen in möglichst wenig heißem Dioxan und Zusatz von siedendem Methanol bis zur beginnenden Trübung bildeten sich beim langsamen Abkühlen gelbe Nadelchen, die bei 142,5—143,5° zu einer klaren gelben Flüssigkeit schmolzen.

$C_{16}H_{10}O_2NClSSe$ (394,72) Ber. Se 20,00 N 3,55
Gef. » 19,90 » 3,66

⁴⁴⁾ D. Vorländer und E. Mittag, B. 46, 3453 (1913). Als Beweis für die Beständigkeit und Oxydationsunempfindlichkeit dieses Mercaptans sei angeführt, daß ein vor 17 Jahren dargestelltes Präparat, das in einem nicht einmal sehr gut verkorkten Präparatenröhrchen aufbewahrt war und 1934 die Reise über den Äquator mitgemacht hatte, sich fast unverändert erhalten hatte, so daß es nach nur einmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol die schmelzpunktreine Substanz lieferte.

⁴⁵⁾ Th. Zincke und J. Baumer, A. 416, 95 (1918).

Über die Einwirkung von Schwefel auf Schiffische Basen

Von *Bruno Böttcher* und *Fritz Bauer*

(Aus dem Privatlaboratorium von B. Böttcher, Kronach)

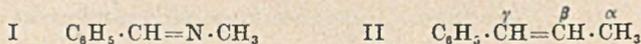
(Eingelaufen am 29. Dezember 1949)

Es ist bekannt¹⁾, daß durch Einwirkung von Schwefel auf z. B. Allyl- bzw. Propenyl-benzol oder seine Homologe die sogenannten „Trithione“ entstehen, eine Körperklasse, der folgende Strukturformel zugrunde liegt:



Von dem Gedanken ausgehend, ähnliche Körper zu erhalten, die in 2-Stellung an Stelle des Kohlenstoffatoms ein Stickstoffatom enthalten, wurden die Reaktionsprodukte untersucht, die bei der Einwirkung von Schwefel auf Benzaldehyd-methylimid und zwei seiner Homologen, nämlich Benzaldehyd-äthylimid und Anisaldehyd-methylimid, entstehen. Weiterhin wurde auch Benzalanilin der Einwirkung von Schwefel unterworfen.

Im Benzaldehyd-methylimid (I) liegt eine ähnliche Struktur vor wie im Propenylbenzol (II); sie unterscheidet sich von diesem nur dadurch, daß an Stelle des β -Kohlenstoffatoms sich ein Stickstoffatom befindet:



Auch die zur Umsetzung in Trithione notwendige Doppelbindung liegt im Benzaldehyd-methylimid an der gleichen Stelle wie im Propenylbenzol.

Es sei nun vorausgeschickt, daß den Trithionen analoge Körper nicht gefunden wurden, eine Tatsache, die sich mit den aus der Literatur bekannten Angaben deckt. Wir haben aber unsere Untersuchungen weitergeführt, weil uns der Reaktionsmechanismus interessierte und wir zu Körpern kamen, die uns von anderen Gesichtspunkten aus wichtig erschienen.

Weiterhin interessierte uns in diesem Zusammenhang die Einwirkung von Schwefel auf die Thiosemicarbazone aromatischer Alde-

¹⁾ Böttcher und Lüttringhaus, A. 557, 89 u. f.; Lüttringhaus, König und Böttcher, A. 560, 201 u. f.

Wir danken auch an dieser Stelle Frau L. Voitländer für ihre unermüdete Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

hyde²⁾, z. B. dem des p-Methoxy-benzaldehyds. Diese Körper können als Derivate von Schiffschen Basen aufgefaßt werden.

Nach Angaben von Kindler³⁾ entsteht durch Einwirkung von Schwefel auf Benzaldehyd-methylimid im Rohr N-Methyl-thiobenzamid. Bei der Einwirkung von Schwefel auf p-Methoxy-benzaldehyd-methylimid fand ergänz analog dazu p-Methoxy-thiobenzoesäure-methylamid.

Wir konnten diesen Befund bestätigen, wobei wir die Reaktion nicht im Bombenrohr vornahmen, sondern die Schiffsche Base und ihre Homologen mit einem großen Überschuß an Schwefel im offenen Kolben zur Reaktion brachten. Bei 150—200° findet dabei eine spontane, stark exotherme Reaktion statt.

Bei der Reaktion von Benzaldehyd-äthylimid mit Schwefel konnten wir außerdem die Entstehung von Stilben nachweisen⁴⁾.

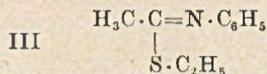
Um die Konstitution dieser Körper ganz sicherzustellen, synthetisierten wir nach der Methode von Sachs und Loevy⁵⁾ N-Methyl-thiobenzamid aus Methylsenfoel und Phenyl-magnesium-bromid. Der auf diese Weise entstehende Körper erwies sich als identisch mit dem von uns erhaltenen Einwirkungsprodukt von Schwefel auf Benzaldehyd-methylimid.

In analoger Weise wurde aus Äthylsenföel und Phenyl-magnesium-bromid Thiobenzoesäure-äthylamid synthetisiert. Auch dieser Körper war identisch mit dem Reaktionsprodukt aus Benzaldehyd-äthylimid und Schwefel.

Nur bei der Einwirkung von Schwefel auf Benzal-anilin verläuft die Reaktion etwas anders. Hier tritt die spontane exotherme Reaktion erst bei höherer Temperatur ein und führt dann zu 2-Phenyl-benzthiazol⁶⁾. Hält man aber in diesem Fall die Temperatur im Gemisch längere Zeit auf 170—190°, so kann man langsam Schwefelwasserstoff entweichen sehen und aus dem Reaktionsgemisch Thiobenz-anilid isolieren.

Die Einwirkung von Methyljodid auf die Amide bzw. Anilide organischer Thiosäuren ist in der Literatur ausführlich beschrieben.

Schon O. Wallach⁷⁾ fand bei der Umsetzung von Thioacet-anilid mit Äthylbromid in Gegenwart von Natrium-äthylat, daß das Äthylbromid nicht, wie er erwartet hatte, mit dem Stickstoff, sondern mit dem Schwefel reagierte:



²⁾ Solche Thiosemicarbazone haben in letzter Zeit durch die Arbeiten von E. Domagk großes pharmakologisches Interesse erlangt.

³⁾ A. 431, 225 (1923).

⁴⁾ siehe auch: Entstehung von Stilben aus Thiobenzamid durch Behandeln mit Zink und HCl. Bamberger und Lodter, B. 21, 55 (1888).

⁵⁾ B. 37, 877 (1904).

⁶⁾ D.R.P. 51 172; Frdl. 2, 301.

⁷⁾ B. 11, 1590 (1878).

Er bewies die Struktur des Reaktionsprodukts (III) dadurch, daß er es mit verd. Salzsäure spaltete und dabei Thioessigsäure-S-äthylester und Anilin erhielt. Bernthsen^{*)} erhielt beim Erhitzen von Thiobenzamid mit Äthyljodid auf 100° das Hydrojodid des Isobenzamid-S-äthyläthers.

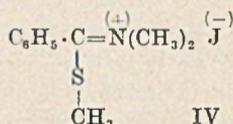
Ganz analog zu diesen Befunden verlief auch bei uns die Umsetzung von Thiobenzoesäure-methylamid und seinen Homologen mit Methyljodid, obwohl wir unter sehr viel mildereren Bedingungen arbeiteten.

Durch Zerlegen der so gewonnenen Hydrojodide mit Kalilauge entstanden dann die freien Basen, die dem Isothioacetanilid-S-äthyl-äther von Wallach homolog sind.

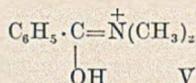
Damit aber kein Zweifel darüber bestehen konnte, daß auch in unserem Fall das Methyljodid mit dem Schwefel und nicht mit dem Stickstoff reagiert, haben wir das Hydrojodid des N-Methyl-iso-thiobenzamid-S-methyl-äthers durch Kochen mit conc. Salzsäure gespalten, wobei Methylamin und Benzoesäure entstanden.

War der Reaktionsverlauf bis hierher durch frühere Arbeiten bereits gesichert, so konnten wir für unsere weiteren Umsetzungen keine Beispiele mehr in der Literatur finden.

Durch Kochen von N-Methyl-iso-thiobenzamid-S-methyl-äther mit überschüssigem Methyljodid in Aceton entsteht nämlich eine neue kristallisierte Verbindung, der nach unseren Untersuchungen die Konstitution IV zukommt



Wir erwarteten nun, daß bei Behandlung dieses quartären Salzes mit conc. Kalilauge eine starke Base auftreten werde. Es hat sich aber gezeigt, daß dabei die CH₃S-Gruppe abgespalten wird. Es entsteht deshalb wohl intermediär das Kation V



das alsbald in H⁺ und N-Dimethyl-benzamid zerfällt.

Ganz analog verläuft die Reaktion bei den homologen p-Methoxy-N-methyl-iso-thiobenzamid-S-methyläther und N-Äthyl-iso-thio-benzamid-S-methyläther.

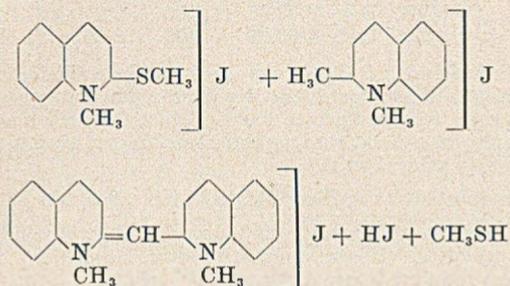
Dieser Befund ist deshalb bemerkenswert, weil die CH₃S-Gruppe im homologen N-Methyl-thiobenzamid-jodmethylat gegen Kalilauge sich absolut stabil erwies und nicht die Tendenz hatte, Merkaptan abzu-

^{*)} A. 197, 348 (1879).

spalten. Der grundlegende und den Reaktionsverlauf kennzeichnende Unterschied scheint demnach darin zu bestehen, daß in dem letzteren Fall die Möglichkeit besteht, Jodwasserstoff abzuspalten, die im ersten Fall nicht mehr gegeben ist.

Im übrigen ist es ja bekannt, daß eine CH_3S -Gruppe, die an einem Kohlenstoffatom sitzt, das in Nachbarstellung zu einem quartären Stickstoffatom sitzt, sehr reaktionsfähig ist und sich leicht schon unter milden Bedingungen absplaltet.

Wenn man z. B. 1-Methyl-2-merkaptomethyl-chinolinium-jodid in Pyridin oder Alkohol mit einer Verbindung mit reaktionsfähiger Methylgruppe unter Zusatz von wenig Piperidin oder Triäthylamin als Katalysator erwärmt, so entsteht unter Abspaltung von Merkaptan und unter Aufrichtung einer C-C-Bindung eine neue Verbindung, z. B.:



Von dieser Reaktion wird bei der Synthese von Cyanin-Farbstoffen umfassender Gebrauch gemacht.

Ganz analog dazu liegen die Verhältnisse beim Behandeln des Thiobenzoesäure-S-methyl-äther-dimethyl-ammonium-jodids mit Kalilauge. Auch hier wird die CH_3S -Gruppe durch die Nachbarstellung eines quartären Stickstoffatoms so labil, daß sie der Behandlung mit conc. Kalilauge nicht mehr standhält und als Merkaptan hydrolytisch abgespalten wird.

Ganz analog dazu entstehen die zu erwartenden Homologen des Benzamids, wenn man p-Methoxy-thiobenzoesäure-S-methyläther-dimethyl-ammonium-jodid und Thiobenzoesäure-S-methyläther-methyläthyl-ammonium-jodid mit conc. Kalilauge behandelt.

Grundlegend anders verhält sich das Thiosemikarbazon des p-Methoxybenzaldehyds. Läßt man auf dieses Schwefel einwirken, so beginnt bei 220° eine exotherme Reaktion. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich zwei verschiedene Körper isolieren, von denen der eine sich als p-Methoxy-benzonitril erwies. Die Identifizierung des zweiten ist bisher nicht gelungen.

Beschreibung der Versuche

Einwirkung von Schwefel auf Benzaldehyd-methylimid

240 g Benzaldehyd-methylimid (Sdp. 90—91°/30 mm) werden mit 190 g Schwefel im Luftbad erhitzt. Zwischen 190 und 200° tritt unter Lösung des Schwefels und starker H₂S-Entwicklung heftige Reaktion ein. Die Temperatur steigt ohne weitere äußere Wärmezufuhr auf etwa 250°. Nach 10 Min. Reaktionsdauer wird erkalten gelassen. Das Reaktionsprodukt ist dann kristallin erstarrt und wird mit 500 cm³ Benzol extrahiert; es bleiben 34,5 g Schwefel ungelöst. Durch laufendes Verdampfen des Benzols werden in fortlaufender Kristallisation 286,0 g Rohprodukt erhalten, das noch Schwefel enthält und mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte extrahiert wurde; darin blieben 208,5 g Substanz ungelöst.

Das Rohprodukt wurde durch chromatographische Adsorption gereinigt. Lösungsmittel Benzol, Säule Al₂O₃ (nach Brockmann), Eluierungsmittel Benzol + 15% Methanol.

Eine mittlere Fraktion wurde analysiert. Weißgelbe, schwach grünstichige Nadeln vom Schmp. 81°.

C₈H₉NS Ber. C 63,51 H 6,00 N 9,27 S 21,22
Gef. » 63,59 » 6,03 » 8,96 » 21,72

Aus Wasser ließ sich das Rohprodukt direkt umkristallisieren. Schmp. 81,5°.

Die Substanz ist in Wasser farblos, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit schwach smaragdgrüner Farbe löslich. Die geschmolzene Substanz ist ebenso smaragdgrün gefärbt und verändert sich nicht, auch wenn die Schmelze 2 Stdn. lang auf 310° erhitzt wird.

Mol. Gew. (nach Rast in Kampfer) C₈H₉NS Ber. 151,15 Gef. 155,8

Bei der Einwirkung von Schwefel auf Benzaldehyd-methylimid in einem hoch siedenden Lösungsmittel (Benzoesäure-äthylester, Sdp. 210°) wurde ebenfalls N-Methyl-thiobenzamid vom Schmp. 80,5° erhalten.

Die nach bekannter Methode⁵⁾ aus Phenylmagnesiumbromid und Methylsenfölgel hergestellte Substanz schmolz bei 80—81° und war in jeder Hinsicht mit dem von uns erhaltenen Präparat identisch. Beide Präparate verhielten sich auch bei der Entschwefelung mit Quecksilber-acetat gleichartig.

5 g Substanz wurden in 75 cm³ Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 12,5 g Quecksilber-acetat in 250 cm³ Eisessig versetzt. Beim Zusammengießen erfolgte vorübergehende Rotfärbung der Lösung, dann sofort eine schwarze Fällung.

Nach 24stündigem Stehen wurde der schwarze Niederschlag abfiltriert, mit H₂O und mit Chloroform gewaschen, die Chloroformschicht abgetrennt und eingedampft. Es hinterblieb in beiden Fällen eine kristallisierte Substanz, die, aus Petroläther umkristallisiert, bei 81,5—82° schmolz: Benz-methyl-amid.

C₈H₉ON Ber. C 71,07 H 6,71 N 10,37
Gef. » 71,12 » 6,83 » 10,28

Umsetzung von N-Methyl-thiobenzamid mit Methyljodid⁹⁾

150 g N-Methyl-thiobenzamid werden mit 120 g Methyljodid in 1200 cm³ Aceton 1 Std. lang im Wasserbad zum Sieden erhitzt. Während des Erhitzens tritt bereits reichliche Kristallisation einer weißen Substanz ein. Nach dem Erkalten wird abfiltriert. Die Mutterlauge, z. T. vom Aceton befreit, ergibt eine wei-

⁹⁾ Nach der Methode von Sachs und Loowy hergestellt, hatte die Substanz den Schmp. 127—128°.

tere Kristallisation. Gesamtausbeute an S-Methyläther-hydrojodid 219,0 g. Weiße Kristallnadeln, aus Aceton mehrmals umkristallisiert; Schmp. 128—129°.

$C_9H_{12}NSJ$ Ber. S 10,94 J 43,30
Gef. » 11,02 » 43,29

Die freie Thioäther-Base. 175,0 g des Hydrojodids werden mit 175 g KOH in 600 cm³ H₂O in der Kälte geschüttelt. Es tritt vorübergehend Lösung ein. Gleichzeitig scheidet sich ein hellgelbes Öl ab, das sofort in Äther aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein Öl, das i. V. destilliert wurde. Hauptfraktion 93 g vom Sdp. 106°/8 mm.

$C_9H_{11}NS$ Ber. C 65,39 H 6,71 N 8,48 S 19,42
Gef. » 65,58 » 6,83 » 8,53 » 19,53

Jodmethylat (IV) 50 g Substanz in 500 cm³ Aceton werden mit 90 g Methyljodid 1 Std. lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Kristallisation abgesaugt. Ausbeute 159,0 g. Mit Aceton gewaschen. Schmp. 157°. Weißgelbliche Kristalle.

$C_{12}H_{14}NSJ$ Ber. N 4,56 S 10,44 J 41,33
Gef. » 4,09 » 10,14 » 41,21

Umsetzung des Jodmethylats mit Alkali

150 g Jodmethylat werden mit einer Lösung von 150 g KOH in 500 cm³ H₂O in der Kälte geschüttelt. Es tritt zunächst Lösung ein. Gleichzeitig scheidet sich ein gelbes Öl ab. Das Öl wird in Äther aufgenommen und der Äther mit CaCl₂ getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein gelbes, widerlich riechendes Öl, das i. V. destilliert wird. Hauptfraktion Sdp. 128—130°/10 mm, Ausbeute 37,0 g.

Die Analysen dieser Fraktion ergaben kein eindeutiges Resultat. Es war anzunehmen, daß ein Gemisch eines schwefelfreien und eines schwefelhaltigen Körpers vorliegt. Deshalb wurde versucht, ein eventuell schwefelhaltiges Reaktionsprodukt mit Quecksilberchlorid auszuscheiden.

44 g der Hauptfraktion vom Sdp. 128—130° wurden in 150 cm³ Methanol gelöst und so lange mit einer 15proc. HgCl₂-Lösung in Methanol versetzt, bis keine Fällung mehr erfolgte. 26,1 g eines weißen Quecksilbersalzes wurden abfiltriert. Das Filtrat wurde vom Methanol i. V. befreit und der Rückstand in Wasser aufgenommen und dann mit festem KOH versetzt. Das ausfallende Öl wurde in Äther aufgenommen, der Äther verdampft und das zurückbleibende Öl, 29,0 g, i. V. destilliert.

Hauptfraktion Sdp. 134—136°/13 mm.

Die Hauptfraktion (14,7 g) wurde nochmals im Vakuum fraktioniert. Sdp. 129°/5 mm.

Nachdem das Reaktionsprodukt immer noch schwefelhaltig war, wurde es nochmals in Methanol aufgenommen. (8,5 g in 50 cm³ Methanol) und nochmals mit 15proc. Quecksilberchloridlösung in Methanol versetzt und von einer geringen Menge ausgefallenem Quecksilbersalz abfiltriert.

Die Mutterlauge wurde eingengt mit H₂O gemischt und mit festem KOH versetzt, das ausfallende Öl in Äther aufgenommen, darauf die ätherische Lösung mit Na₂SO₄ getrocknet und der Äther abgedampft. Das nach dem Verdampfen zurückbleibende Öl kristallisierte. Die Kristalle wurden nach 8täg. Stehen im Kühlschrank abgesaugt. Weiße Nadeln, aus Petroläther (Sdp. 50—70°), Schmp. 45—46°.

$C_9H_{11}ON$ Ber. C 72,43 H 7,44 N 9,40
Gef. » 72,34 » 7,31 » 9,38

Der Vergleich mit synthetisch hergestelltem N-Dimethylbenzamid aus Dimethylamin und Benzoylchlorid vom Schmp. 45—46° zeigte völlige Übereinstimmung.

Einwirkung von Schwefel auf p-Methoxybenzaldehyd-methylimid

p-Methoxy-benzaldehyd-methylimid wurde nach bekannter Methode aus Anisaldehyd und 33proc., wässriger Methylaminlösung hergestellt. Sdp. 124 bis 131°/18 mm.

$C_9H_{11}ON$	Ber. N 9,40	CH_3 10,07 ¹⁰⁾
	Gef. » 9,12	» 9,39

200 g werden mit 128 g Schwefel im Luftbad erhitzt. Bei etwa 210° tritt unter Lösung des Schwefels eine exotherme Reaktion ein. Temperaturanstieg bis 260°. Nach Abklingen der Reaktion wird erkalten gelassen. Die Reaktionsmasse kristallisiert vollständig durch. In 500 cm³ Benzol bleiben zunächst 15,0 g Schwefel zurück. Aus der Benzollösung wird durch succesives Eindampfen 226 g Reaktionsprodukt gewonnen.

Um unveränderten Schwefel abzutrennen wird das Reaktionsprodukt mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Es bleiben 167,0 g Substanz ungelöst. Aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 112°.

$C_9H_{11}ONS$	Ber. C 59,61	H 6,12	N 7,73	S 17,70
	Gef. » 60,05	» 6,18	» 7,36	» 17,86

Umsetzung des Thiamids mit Methyljodid

75 g Substanz, in 750 cm³ Aceton gelöst, werden mit 75 g Methyljodid 1 Std. lang am Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten Kristallisation. Rohausbeute 110,0 g. Umkristallisiert aus Aceton. Schmp. 114—115° (grün-gelbe Kristallnadeln).

$C_{10}H_{14}ONSJ$	Ber. S 9,93	J 39,28
	Gef. » 9,53	» 39,50

Die freie Thioäther-Base erhält man durch Zersetzung des Hydrojodids mit Alkali. In Aceton gelöst und mit H₂O gefällt: Schmp. 59—60°. Sublimiert (6 mm): Schmp. 58—59°.

$C_{10}H_{13}ONS$	Ber. N 7,18	S 16,43
	Gef. » 7,17	» 16,17

Jodmethylat. 40 g Substanz, in 150 cm³ Aceton gelöst, werden mit 40 g Methyljodid 2 Stdn. lang am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach einigen Wochen erfolgt Kristallisation. Rohausbeute 61,5 g. Aus Aceton umkristallisiert; hellgelbe Kristallnadeln vom Schmp. 161—162°.

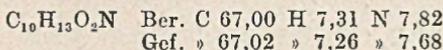
$C_{10}H_{16}ONSJ$	Ber. S 9,51	N 4,16	J 37,65	(O)CH ₃ 4,46	2(N)CH ₃ , (S)CH ₃ 13,37
	Gef. » 9,56	» 3,75	» 37,25	» 4,73	» 12,72

¹⁰⁾ Hier und im folgenden liegen mitunter OCH₃-, SCH₃- und NCH₃-Gruppen in einem Molekül vor, die getrennt bestimmt wurden. Um bessere Vergleichsmöglichkeiten zu haben, wurden die Analysen dieser Gruppen einheitlich auf CH₃ berechnet. Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium von Dr. Schöller, Kronach, durchgeführt.

Umsetzung des Jodmethylats mit Alkali

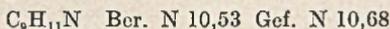
50 g Substanz werden mit einer Lösung von 50 g KOH in 200 cm³ Wasser in der Kälte geschüttelt. Die Substanz geht in Lösung. Gleichzeitig scheidet sich ein Öl aus. Das Öl wird in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung mit Na₂SO₄ getrocknet und der Äther verdampft. Das zurückbleibende Öl wird i. V. fraktioniert. Hauptfraktion Sdp. 164—168°/7—8 mm.

10,5 g Substanz wurden zur weiteren Reinigung in 50 cm³ Methanol gelöst und mit 20 cm³ 5proc. methanolischer HgCl₂-Lösung versetzt. Es fällt ein weißer Niederschlag. Das Filtrat von dieser Fällung wurde i. V. eingedampft, der Rückstand mit Wasser und festem Alkali versetzt und das sich ausscheidende Öl, nach der üblichen Aufarbeitung 8,7 g, i. V. destilliert. Hauptfraktion Sdp. 165—166°/6 mm: p-Methoxy-benzoesäure-dimethylamid.



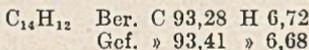
Einwirkung von Schwefel auf Benzaldehyd-äthylimid

Das Äthylimid wurde aus Benzaldehyd und 33proc. wässriger Äthylaminlösung hergestellt. Sdp. 195—196°



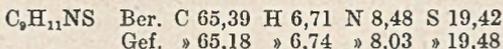
230 g Substanz werden mit 161 g Schwefel im Luftbad auf 210° erhitzt. Bei dieser Temperatur beginnt die Reaktion mit spontaner Temperatursteigerung bis auf 260°. Man isoliert auf die mehrfach beschriebene Weise ein rotgelbes Öl (250,8 g), das i. V. in der Hauptsache (170 g) bei 177—178°/8 mm siedet. Beim Stehen im Eisschrank kristallisiert ein weißer Körper, der von der öligen Substanz abfiltriert wurde.

Die feste Substanz, 2,0 g, wurde i. V. sublimiert und aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 123—124°. Mischschmp. mit Stilben¹¹⁾ ohne Depression.



Dibromid: Schmp. 230°, ohne Depression mit Stilbendibromid.

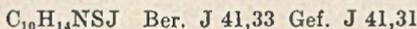
Das rot-gelbe Öl war auf Grund der Analysen als Thiobenzoesäure-äthylamid anzusprechen.



Zur Identifizierung wurde die Substanz nach bekanntem Verfahren⁸⁾ aus Phenylmagnesiumbromid und Äthylsenfölg hergestellt. Die Hauptfraktion hatte den Sdp. 173—175°/6 mm.

Methylierung. 75 g Substanz, in 1000 cm³ Aceton gelöst, werden mit 90 g Jodmethyl 1 Std. lang am Rückfluß gekocht. Die entstandene Kristallisation wird abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Rohausbeute 105,0 g. Mehrmals aus Aceton umkristallisiert; Schmp. 120—121°, hellgelbe Kristallnadeln.

Mischschmp. mit dem Thioester-hydrojodid, das aus dem aus Äthylsenfölg dargestellten Thiamid erhalten wurde, 121°.



¹¹⁾ Zur Entstehung von Stilben aus Benzaldehyd + S siehe Barbaglia und Marquardt G. 21, I, 198, 202.

Die freie Base 47,0 g stellt ein farbloses Öl vom Sdp. 120°/12 mm dar.

$C_{10}H_{13}NS$ Ber. C 66,97 H 7,31 N 7,82 S 17,90
Gef. » 66,81 » 7,00 » 7,81 » 17,50

Jodmethylat. 60 g Substanz in 100 cm³ Aceton werden mit 60 g JCH₃ 1 Std. lang am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach einigen Tagen Kristallisation. Rohausbeute 65,0 g. Mit kaltem Aceton (—15°) gewaschen, gelbe Kristallnadeln.

$C_{11}H_{16}NSJ$ Ber. J 39,52 Gef. J 40,12

Die Umsetzung des Jodmethylats mit Alkali wurde in der mehrfach beschriebenen Weise durchgeführt. Aus 47,0 g Jodmethylat gewann man nach der Reinigung des Rohproduktes mit HgCl₂ 14,8 g eines gelben Öls, das bei 133 bis 136°/9 mm siedete und nach der Analyse mit Methyl-äthyl-benzamid identisch war.

$C_{10}H_{13}ON$ Ber. C 73,57 H 8,03 N 8,59
Gef. » 73,02 » 7,97 » 8,50

Benzal-anilin und Schwefel

1. Versuch. 30 g Benzal-anilin wurden mit 15 g Schwefel im Rundkolben gemischt und im Luftbad erhitzt. Kurzes Steigrohr mit absteigendem Kühler. Bei 280° setzt die Reaktion ein; die Temperatur steigt ohne äußere Wärmezufuhr auf über 300°. Starke H₂S-Entwicklung.

Es destilliert ein hellgelbes viskoses Öl über (4,8 g), das als Anilin identifiziert wurde.

Nach etwa 20 Min. Reaktionsdauer beginnt die Temperatur abzusinken und die Destillation hört auf. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Erkalten zu einer festen Masse (36,2 g), die, im Soxhlet mit Methanol extrahiert, 22,4 g weiß-gelbe Kristalle ergab. Sie wurden aus Essigester, danach aus Petroläther umkristallisiert und anschließend destilliert. Sdp. > 300°.

Das erstarrte Destillat schmolz, nochmals aus Äthanol umkristallisiert, bei 113°, wie 2-Phenyl-benzthiazol. Lange weiße Nadeln.

$C_{13}H_9NS$ Ber. S 15,17 Gef. S 15,45

2. Versuch. 16 g Benzal-anilin wurden mit 18 g Schwefel etwa 20 Stdn. lang auf 170—200° erhitzt. Dauernde schwache H₂S-Entwicklung. Das Reaktionsprodukt wird mit 50 cm³ Äthanol extrahiert. Es bleiben 5,2 g unveränderter Schwefel zurück. Das Filtrat wurde sehr stark eingeeengt und mit der 10fachen Menge Äther gefällt. Das ätherische Filtrat wurde mit 5proc. Natronlauge ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verd. Salzsäure erhält man 3,9 g Thio-benzanilid.

Zweimal aus Äthanol-H₂O (2 : 1) umkristallisiert, Schmp. 99°; im Gemisch mit einem Vergleichspräparat¹²⁾ keine Depression.

Anisaldehyd-thiosemicarbazon und Schwefel

Das Thiosemicarbazon wurde auf die übliche Weise dargestellt. Weiße Kristalle vom Schmp. 170—171°.

$C_9H_{11}N_3OS$ Ber. C 51,70 H 5,26 N 20,10 S 15,30
Gef. » 51,97 » 5,41 » 19,85 » 15,52

¹²⁾ nach Sachs, Loevy, B 37, 877 (1904) aus Phenylsenföhl und Phenyl-magnesiumbromid; Schmp. 101°.

10 g Substanz wurden mit 5 g Schwefel gut vermischt im Rundkolben erhitzt. Bei 220° beginnt die Reaktion, die Temperatur steigt bis 260°. Starke H₂S-Entwicklung.

Nach einigen Minuten Reaktionsdauer beginnt die Temperatur im Reaktionsgefäß zu sinken. Das Reaktionsprodukt ist eine rotbraune, bröcklige Masse, die mit heißem Aceton extrahiert wurde. Die Acetonlösung schied nach dem Einengen Kristalle ab, die aus verd. Alkohol zweimal umkristallisiert wurden; hellgelbe Nadeln vom Schmp. 160°. Dieser Körper konnte noch nicht identifiziert werden.

Die Aceton-Mutterlauge hinterließ nach dem Eindampfen ein Öl, das i. V. destilliert wurde. Bei 150—155°/30 mm ging eine Fraktion über, die in der Vorlage erstarrte. I. V. bei 3 mm sublimiert und nochmals aus verd. Alkohol umkristallisiert, farblose Kristalle vom Schmp. 61—62°.

C₈H₈ON Ber. C 72,14 H 5,31 N 10,52
Gef. » 71,99 » 5,24 » 10,64

Für p-Methoxy-acetonitril wird der Schmp. 59—60° angegeben.

Über Trithione (IV)

Von Bruno Böttcher und Fritz Bauer

(Aus dem Privatlaboratorium B. Böttcher, Kronach)

(Eingelaufen am 29. Dezember 1949)

In dieser Veröffentlichung berichten wir über eine Reihe von Arbeiten über Trithione¹⁾ und „Disulfide“ (nach Baumann und Fromm)²⁾, die zwar noch nicht abgeschlossen sind, deren bisherige Ergebnisse wir aber schon jetzt wiedergeben möchten³⁾.

I. Über die Einwirkung von Schwefel auf Terpenkohlenwasserstoffe

Über die Einwirkung von Schwefel auf d-Pinen wurde seinerzeit berichtet¹⁾. Es konnte die Entstehung eines schwefelhaltigen Körpers nachgewiesen werden, der nach allen seinen Eigenschaften als ein Trithion angesehen werden muß.

Über die Reaktion von Schwefel mit anderen Terpenen (insbesondere mit Dipenten) liegt eine große Anzahl von Veröffentlichungen und von Patentanmeldungen vor.

¹⁾ Böttcher und Lüttringhaus, A. 557, 89 (1947); Lüttringhaus, König, Böttcher, A. 560, 201 (1948); Böttcher, B. 81, 376 (1948).

²⁾ B. 30, 110 (1897). Die Beilstein-Bezeichnung für diese „Disulfide“ ist 5-Oxo-3-aryl-1,2-dithiol. Wir sprechen aber im Folgenden der Einfachheit halber immer von „Disulfiden“.

³⁾ Wir danken auch an dieser Stelle Frau L. Voitländer für ihre unermüdliche Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

Budnikoff und Schilow⁴⁾ behandelten einerseits „chemisch reines Pinen“ (Sdp. 155—156°) und andererseits „russisches Terpentin“ (Sdp. 170—175°) mit Schwefel bei der Siedetemperatur dieser Verbindungen.

Sie erhielten aus einer nicht weiter beschriebenen Destillationsfraktion durch Einwirkung von Methyljodid ein Jodmethylat, dem sie die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}S/JCH_3$ zuschreiben. Es ist anzunehmen, daß diese Verbindung die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}S/JCH_3$ hatte (Thiocineoljodmethylat).

Nakatsuchi⁵⁾ behandelte Dipenten mit Schwefel bei Temperaturen von etwa 160°. Er isolierte aus einer Fraktion vom Sdp. 223°/759 mm eine Verbindung $C_{10}H_{18}S$, die er als Thiocineol ansprach.

Von uns wurde bei der Einwirkung von Schwefel auf Dipenten eindeutig nur die Bildung von Thiocineol festgestellt. Dagegen war die Bildung eines kristallisierten oder etwa durch Derivate (Jodmethylat oder Quecksilbersalz) isolierbaren Trithions nicht nachzuweisen.

Die Einwirkungsprodukte von Schwefel auf Dipenten (im Bombenrohr auf etwa 180° erhitzt) sind viscose Öle, die durch Vakuumdestillation nur zum Teil in Fraktionen zerlegt werden konnten, weil bei höheren Temperaturen Zersetzung durch H_2S -Abspaltung eintritt. Die Schwefel-Bilanz deutet auf die maximale Aufnahme von nur drei Schwefelatomen hin.

Das primäre Reaktionsprodukt gibt weder mit Methyljodid noch mit Sublimat ein Umsetzungsprodukt.

Erst eine Fraktion, die i. V. unter H_2S -Entwicklung zwischen 120 und 140°/30 mm übergeht, gibt in guter Ausbeute ein Jodmethylat und ein Quecksilbersalz. Aus dem Quecksilbersalz konnte einwandfrei Thiocineol isoliert werden.

Das Thiocineol ist also kein primäres Produkt, sondern entsteht erst bei der Destillation des Reaktionsproduktes.

Aus den Rückständen der Vakuumdestillation wurde in geringer Ausbeute eine Kristallisation gewonnen (Schmp. 193—198°), die bisher noch nicht identifiziert werden konnte.

Durch eine Wasserdampfdestillation konnte das primäre Reaktionsprodukt einwandfrei in zwei Bestandteile zerlegt werden. Das Wasserdampfdestillat dürfte unverändertes Dipenten und zum größten Teil p-Cymol sein.

Die mit Wasserdampf nicht flüchtige Substanz (ein ziegelrotes, hochviscoses Öl) enthält drei Atome Schwefel und könnte also als ein Trithion angesehen werden. Dagegen spricht aber die Tatsache, daß dieser Körper weder ein Jodmethylat noch ein Quecksilbersalz gibt. Thiocineol konnte bei der Wasserdampfdestillation in keiner der beiden Fraktionen nachgewiesen werden.

Wollte man annehmen, daß bei der Einwirkung von Schwefel auf Dipenten zunächst ein Di-merkaptan entsteht und dieses in Analogie der Umwandlung von 1,8-Terpin in Cineol durch H_2S -Abspaltung in Thiocineol übergehe, so wäre dem entgegenzuhalten, daß ein solches Merkaptan ein schwer lösliches Hg-Salz geben müßte.

⁴⁾ B. 55, 3848 (1922).

⁵⁾ C. 1931/I, 269 C. 1932/II, 2454.

Die Bildung eines Merkaptans durch Einwirkung von Schwefel auf Körper mit doppelten Bindungen ist an sich z. B. bei der Einwirkung von Schwefel auf Propylen⁶⁾ nachgewiesen worden. Es wurde angenommen, daß dieses Merkaptan sich weiterhin in ein Trithion umsetzt.

Die Umsetzung von Dipenten mit Schwefel

120 g Dipenten (i. V. dest.) wurden mit 84,8 g Schwefel in mehreren Bombenröhren auf 220° während einer Stunde erhitzt. Beim Öffnen der Röhren entweicht H₂S. Der Röhreninhalt wird in Äther gelöst. Ungelöst bleiben und aus der ätherischen Lösung scheiden sich nach einigem Stehen 16,2 g Schwefel ab.

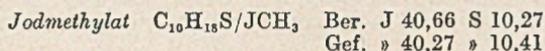
Nach dem Verdampfen des Äthers (i. V.) hinterbleibt ein rotgelbes Öl, das auch nach wochenlangem Stehen nicht kristallisiert.

a) Vakuumdestillation

Fraktion I bis 120°/16 mm hellgelbes Öl,

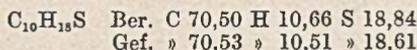
Fraktion II 120—160°/16 mm rotgelbes, viscoses Öl.

Zwischen 130—160° tritt bereits H₂S-Entwicklung auf, die bei der Dampftemperatur über 160° so stark wird, daß die weitere Destillation i. V. unmöglich wird. Die Fraktion zwischen 120 und 160° gibt in guter Ausbeute ein Jodmethylat (~ 60%) und eine HgCl₂-Verbindung.



HgCl₂-Verbindung. 20 g der Fraktion II, in Benzol gelöst, mit 30 g HgCl₂ (in wenig Methylalkohol gelöst) versetzt, ergeben 32,5 g vakuumtrockenes, weißes Kristallinat. Die Hg-Verbindung wird durch mehrstündiges Schütteln mit einer Lösung von 120 g Na₂S, 7H₂O + 15 g KOH in 200 ccm H₂O zersetzt. Das sich abscheidende Öl wird in Äther aufgenommen.

Zwischen 113 und 114°/23 mm geht die Hauptfraktion in Form eines farblosen, dickflüssigen Öles über: p-Thio-cineol.

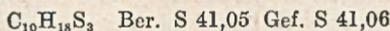


Durch Oxydation mit Phthalopersäure entsteht das bereits in der Literatur beschriebene Sulfon. Schmp. 65—67°.

Dieses experimentelle Ergebnis stimmt mit der Vermutung überein, die Nakatsuchi⁶⁾ ausgesprochen hat.

b) Wasserdampfdestillation

Das aus 52,5 g Rohprodukt mit Wasserdampf übergegangene Öl, 22,8 g, war im wesentlichen unverändertes Dipenten (p-Cymol?). Der im Destillationskolben verbleibende Rückstand, 28,9 g eines ziegelroten, hochviscosen Öls, gab mit Methyljodid in Aceton keinen Niederschlag, auch keinen mit HgCl₂. In dieser Substanz sind drei S-Atome enthalten, aber auch wieder zwei Wasserstoff-Atome mehr als im Dipenten.



⁶⁾ Über ein Quecksilbersalz und ein Dinitrobenzoat nachgewiesen (Privatmitteilung von A. Lüttringhaus, Halle a. d. S.).

II. Über die Überführung von „Disulfiden“ in Trithione

In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ wurde mitgeteilt, daß das sogenannte „Disulfid“ aus Zimtsäureäthylester bzw. dessen Homologe durch Behandeln mit P_2S_5 in siedendem Xylol in Trithione übergeführt werden können. Da dieses Verfahren schlechte Ausbeuten ergibt, haben wir versucht, unter milderer Bedingungen zu arbeiten, um vor allem Verharzung der Reaktionsprodukte zu vermeiden.

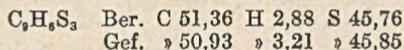
Wir haben gefunden, daß die „Disulfide“ in sehr guter Ausbeute (bis 80% d. Th.) in die entsprechenden Trithione übergeführt werden können, wenn sie in CS_2 gelöst einige Stunden mit P_2S_5 am Rückfluß gekocht werden.

Schwefelung des „Disulfids“ aus Zimtsäureäthylester

20 g „Disulfid“ wurden mit 200 ccm Schwefelkohlenstoff und 10 g Phosphor-pentasulfid 5 Stunden am Rückfluß gekocht und heiß vom Ungelösten dekantiert. Der Kolbenrückstand wurde nochmals 30 Minuten mit 100 ccm frischem CS_2 gekocht und die Lösung zum ersten Filtrat filtriert. Das Filtrat ist orange-gelb gefärbt.

Das Filtrat wurde nochmals 2 Stunden unter Zusatz von 10 g frischem P_2S_5 gekocht und heiß filtriert. Der CS_2 wurde vollständig abgedampft, der Rückstand mit Wasser zersetzt und nach Stehen über Nacht abfiltriert. Ausbeute 20,5 g Rohprodukt.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus CS_2 schmilzt das so erhaltene Produkt bei 126—127°. Es ist mit Allylbenzol-trithion identisch.



Bei mehreren Ansätzen erhielten wir das reine Trithion mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 80% d. Th.

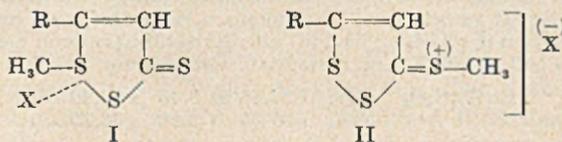
Zur Schwefelung des „Disulfids“ aus p-Methoxyzimtsäure-äthylester wurden 6,8 g Substanz in 70 ccm CS_2 gelöst, mit 3,4 g P_2S_5 in der vorstehend beschriebenen Weise zur Umsetzung gebracht. Ausbeute 4,8 g Rohprodukt. Einmal aus CS_2 umkristallisiert, Schmp. 108—109°. Das Produkt ist mit Anethol-Trithion identisch.

III. Über die Anlagerung von Alkylestern anorganischer Säuren an Trithione

In der ersten Veröffentlichung über Trithione¹⁾ wurde bereits über Jodmethylate dieser Verbindungen berichtet. Es wurde nun weiter gefunden, daß von den Trithionen auch Dimethylsulfat ohne weiteres addiert wird, wenn man ihre benzolische Lösung mit überschüssigem Reaktionsmittel einige Stunden am Rückfluß kocht. Man erhält so die Anlagerungsverbindungen als gelbe Kristalle, die im Gegensatz zu den Jodalkylaten außerordentlich leicht in Wasser löslich sind.

Aus ihrer wäßrigen Lösung werden die Dimethylsulfate durch Zusatz von Halogenwasserstoffsäuren bzw. deren Salze als in Wasser schwerer

lösliche Alkylhalogenide gefällt. Über die Konstitution dieser Verbindungen wurde bereits in der oben zitierten Abhandlung diskutiert. Es wurde die Formulierung I in Erwägung gezogen, während wir aber heute die Formulierung II aus folgendem Grund vorschlagen möchten.



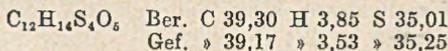
Die „Disulfide“ nach Baumann und Fromm, die sich von den Trithionen nur durch eine CO-Gruppe an Stelle einer CS-Gruppe unterscheiden, bilden keine Anlagerungsverbindungen mit Alkylestern anorganischer Säuren. Wenn die Formulierung nach I zutreffen würde, wäre nicht einzusehen, warum in diesem Falle keine Anlagerungsprodukte entstehen sollten.

Die Jodmethylate der Trithione, die man auch als Methyl-trithioniumjodide bezeichnen kann, lassen sich durch Kochen mit Pyridin wieder in die Trithione verwandeln⁷⁾. Es tritt hierbei anscheinend eine Art Umquarternierung ein. Das Pyridin entzieht unter wahrscheinlicher Bildung von Pyridin-jodmethylat dem Trithion das Jodmethyl.

Anetholtrithion und Dimethylsulfat in Benzol

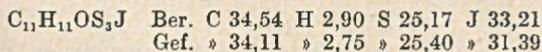
20 g Anethol-trithion werden in 500 ccm wasserfreiem Benzol in der Hitze gelöst und mit 10 g Dimethylsulfat versetzt zum Sieden erhitzt. Bereits beim Versetzen der Benzollösung mit Dimethylsulfat tritt Trübung der Lösung und alsbald Ausfällung von Kristallen ein.

Nach mehrstündigem Kochen läßt man erkalten und filtriert nach 24 Stunden die Kristalle ab. Ausbeute 24,4 g. Das Rohprodukt ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich. Mit heißem, wasserfreiem Benzol gewaschen gelbe Kristallnadeln vom Schmp. 167°.



Das tertiäre Trithionium-Salz ist in kaltem Wasser sehr leicht mit orangefarbener Farbe löslich. Dabei tritt ein merkaptanartiger Geruch auf.

Mit einer conc. Lösung von KJ gibt die Lösung eine gelbe Fällung, die auch in kaltem Wasser etwas löslich ist. Mit heißem Essigester gewaschen gelbe Nadeln, die bei 190° (u. Zers.) schmelzen.



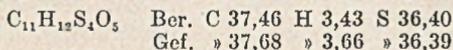
Schmp. und Analyse beweisen die Entstehung des bereits bekannten Jodmethyl-Additionsproduktes des Anethol-trithions¹⁾. Allerdings ist der Jod-Gehalt

⁷⁾ Unter Mitarbeit von H. B. König, z. Z. Hamburg.

geringer, als er der Bruttoformel entspricht. Das Jodmethyl-Additionsprodukt zersetzt sich nämlich etwas in kaltem Wasser unter Jodabscheidung.

Anethol-trithion und Dimethylsulfat in Aceton

15,0 g Anethol-trithion werden in 250 cem Aceton in der Hitze gelöst, mit 8,0 g Dimethylsulfat versetzt und 2 Stunden am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung beginnt eine Kristallisation von gelben Nadeln. Rohausbeute 12,25 g. Aus Aceton umkristallisiert; Schmp. 227°.



Offenbar liegt hier das saure Sulfat vor, dessen Entstehung auf einen Wassergehalt des Acetons zurückgeführt werden muß. Das Sulfat ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. In heißem Wasser scheidet sich eine ölige Substanz aus, wobei starker Merkaptangeruch auftritt.

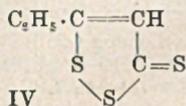
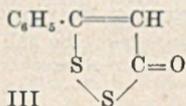
Methyl-anethol-trithionium-jodid und Pyridin⁷⁾

4 g des Jod-methylates wurden mit 20 cem Pyridin 15 Min. unter Rückfluß gekocht und dann, nach dem Erkalten, in 100 cem Wasser eingegossen.

Es bildet sich zunächst eine orange gefärbte, wäßrige Suspension und etwas dunkles Öl. Durch Reiben und Schütteln wird das Öl bald fest. Rohausbeute 2,5 g; braunroter, noch etwas klebriger Körper. Der Körper wurde zweimal mit 50 cem Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten scheidet sich — besonders aus der ersten Extraktion — in reichlicher Menge eine braunrote Substanz aus. Zweimal aus Äthanol umkristallisiert schmolz sie bei 108—109°. Der Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat von Anethol-trithion (106—107°) lag bei 106—107°.

IV. Über die Einwirkung von Phenylhydrazin, Anilin und Benzylamin auf „Disulfid“ und auf Trithione

In einer früheren Veröffentlichung⁸⁾ wurde darauf hingewiesen, daß das sogenannte „Disulfid“ aus Zimtsäureäthylester und Schwefel²⁾ mit dem von dem einen von uns aus Allyl- bzw. Propenylbenzol und Schwefel hergestellten „Trithion“ in der Grundstruktur übereinstimmt. Beide Verbindungen unterscheiden sich nur dadurch, daß das Carbonyl-Sauerstoffatom im „Disulfid“ (III) durch ein Carbonyl-Schwefelatom im Allylbenzol-trithion (IV) ersetzt ist.



Baumann und Fromm haben nun die Konstitution ihres „Disulfides“ in erster Linie dadurch zu beweisen versucht, daß sie dieses mit Phenylhydrazin längere Zeit kochten und als Endprodukt dieser Reaktion

⁸⁾ Lüttringhaus, König, Böttcher, A. 560, 201 (1948).

Bei noch längerem Stehen an der Luft entsteht unter Verfärbung der Lösung nach Tiefviolett ein zweiter dunkelroter Körper, von dem wir nach Eigenschaften und Analyse vermuten, daß er ein Homologes der sogenannten „Rubazonsäure“ (VI, R = CH₃) ist.

Analog hierzu verläuft die Umsetzung des „Disulfides“ aus p-Methoxyzimtsäureäthylester und Phenylhydrazin. Wir isolierten das 1-Phenyl-3-p-methoxy-phenyl-bis-pyrazolon, konnten aber aus der Mutterlauge nur das Homologe der Rubazonsäure (VI, R = C₆H₄OCH₃) isolieren.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Trithione aus Allylbenzol und Anethol führt zu einem anderen Resultat, das wohl durch die verschiedene Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppe gegenüber der CS-Gruppe im Heterocyclus erklärt werden kann.

Aus Allylbenzoltrithion entsteht mit Phenylhydrazin 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon-imid, das bereits in der Literatur beschrieben ist. Analog entsteht aus p-Methoxy-propenylbenzol-trithion 1-Phenyl-3-p-methoxy-phenyl-5-pyrazolon-imid.

Da dieser Körper in der Literatur nicht beschrieben ist, synthetisierten wir ihn nach bekannten Methoden aus p-Methoxy-acetophenon über das p-Methoxy- ω -brom-acetophenon, p-Methoxy-benzyl-acetonitril, das wir mit Phenylhydrazin zum Phenylhydrazon umsetzen wollten. Wir erhielten auf diese Weise aber nicht das von uns gesuchte Phenylhydrazon, sondern sofort das 1-Phenyl-3-p-methoxy-phenyl-5-pyrazolonimid, das sich ja, wie aus der Literatur bekannt ist, außerordentlich leicht aus dem Phenylhydrazon bildet.

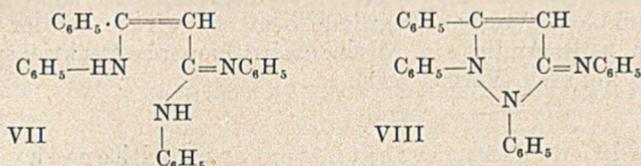
Bei der Einwirkung von Anilin auf das „Disulfid“ (III) des Zimtsäureäthylesters haben wir bisher — als Hauptprodukt der Reaktion — Diphenylharnstoff festgestellt, neben einem anderen noch nicht identifizierten Körper. Das Molekül des „Disulfids“ zerfällt also bei der Einwirkung von Anilin.

Die Reaktion des „Disulfids“ mit Benzylamin verläuft genau in der gleichen Richtung. Hierbei entsteht als Hauptprodukt Dibenzylharnstoff.

Die Einwirkung von Anilin und Benzylamin auf Trithione führt zu anderen Reaktionsprodukten als bei den „Disulfiden“. Über deren Konstitution stellen wir im Folgenden verschiedene Formeln zur Diskussion, die wir durch im Gang befindliche analytische und synthetische Arbeiten zu unterbauen versuchen werden.

Bei der Einwirkung von Anilin auf das Allylbenzol-trithion haben wir zwei Reaktionsprodukte isoliert. Der eine Körper (Schmp. 214—216°) ist schwefelfrei. Aus dem Analysenergebnis errechnet sich eine Bruttoformel von C₂₇H₂₃N₃. Wir möchten annehmen, daß dieser Körper dadurch entstanden ist, daß die drei Schwefelatome des Trithions unter Öffnung des Heterocyclus durch Anilinreste ersetzt werden (VII).

Möglich erscheint aber auch, daß ein Pyrazolonring entstanden ist. Die folgende Strukturformel $C_{27}H_{21}N_3$ (VIII) stimmt allerdings mit den Analysenergebnissen nicht sonderlich gut überein.



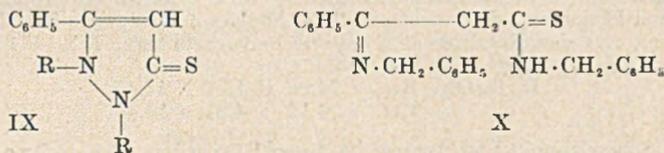
Benzoylessigsäure-diphenyl-amidin-anil 1,2,3-Triphenyl-5-pyrazolon-anilid

Wenn Formel VII sich als richtig erweisen sollte, würde sich vielleicht auch die Entstehung von Diphenylharnstoff bei der Einwirkung von Anilin auf das „Disulfid“ so erklären lassen, daß das intermediär entstandene Diphenylamidin hydrolytisch zum Diphenylharnstoff aufgespalten wird¹⁰⁾.

Das andere Spaltprodukt dieser hypothetischen Reaktion, Acetophenon-anil, haben wir allerdings bisher aus dem Reaktionsprodukt nicht isolieren können.

Das zweite Reaktionsprodukt ist schwefelhaltig (gelbe Kristalle vom Schmp. 144—146°). Aus den Analysenergebnissen errechnet sich eine Bruttoformel von $C_{21}H_{16}N_2S$.

Wir möchten annehmen, daß dieser Körper die Konstitution IX ($R = C_6H_5$) besitzt



Bei der Einwirkung von Benzylamin auf das Trithion des Allylbenzols wurde bisher nur ein Reaktionsprodukt isoliert, dem auf Grund der Analysen die Formel IX ($R = CH_2C_6H_5$) zukommen könnte.

Ebenso denkbar wäre aber auch eine Konstitutionsformel X, der wir in diesem Fall den Vorzug geben möchten, weil das Produkt im auffallenden Gegensatz zu IX ($R = C_6H_5$) fast farblos ist.

Wir haben weiterhin auch die Einwirkung von Benzylamin auf das Trithion des Anethols untersucht. Merkwürdigerweise verläuft dieser Prozeß anders als in dem zuvor geschilderten Beispiel. Wir konnten bisher nur ein Reaktionsprodukt in guter Ausbeute isolieren und dieses

¹⁰⁾ Wir haben auf Grund dieser Resultate (Entstehung von Harnstoffderivaten) Versuche über die Einwirkung von Ammoniak und einer Reihe organischer Basen auf „Disulfide“ nach Baumann und Fromm wie III, aber auch auf solche anderer Art (z. B. Cystin) begonnen.

als Dibenzyl-thioharnstoff identifizieren. Damit ergibt sich eine Parallele zu der Bildung von Dibenzylharnstoff als Produkt der Einwirkung von Benzylamin auf das „Disulfid“ (III).

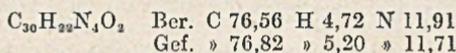
Wir haben darauf hingewiesen, daß möglicherweise diesem Reaktionsprodukt eine Vorstufe zugrunde liegt, wie wir sie bei der Einwirkung von z. B. Anilin auf Allylbenzotrithion als Reaktionsprodukt feststellen konnten (Formel VII).

„Disulfid“ aus Zimtsäureäthylester und Phenylhydrazin

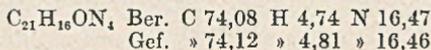
Versuch 1. 15 g „Disulfid“ (III) werden mit 45 g frisch dest. Phenylhydrazin im Luftbad erhitzt. Das übergende Destillat wird in einem kurzen Kühler kondensiert. Bei etwa 70° beginnt eine sehr heftige Reaktion. Ohne weitere äußere Wärmezufuhr steigt die Temperatur des anfangs stark schäumenden Reaktionsgemisches auf 200—210°. Gleichzeitig destilliert eine schwachgelb gefärbte Flüssigkeit ab. Dieses Destillat — fraktioniert destilliert — erweist sich als ein Gemisch von Benzol und Anilin.

Das Reaktionsgemisch scheidet nach dem Erkalten weiße Kristalle ab, die abgeseugt und mit Methanol gewaschen werden. Rohausbeute 1,5 g.

Zweimal aus Äthanol umkristallisiert wird das schon beschriebene Bis-diphenyl-pyrazolon analysenrein erhalten.



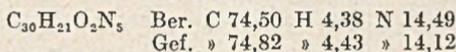
Die hellrote Mutterlauge hat nach etwa 14tägigem Stehen an der Luft 4,2 g eines ziegelroten Körpers abgeschieden. Bei der Adsorption an Aluminiumoxyd in Benzol und Eluierung mit Benzol und 15% Methanol wurde eine Mittelfraktion abgetrennt, aus der ziegelrote Kristallnadeln vom Schmp. 173—174° isoliert wurden.



Nach Schmelzpunkt und Analyse ist dieser Körper mit dem 5-Oxo-4-phenylhydrazon-1,3-diphenyl-pyrazolin¹¹⁾ (V) identisch. Die Mutterlauge der ziegelroten Kristallisation verfärbt sich beim weiteren Stehen an der Luft über Tiefdunkelrot nach Tiefviolett. Gleichzeitig beginnt die Ausscheidung eines dunkelroten Körpers, die sich wochenlang fortsetzt. Rohausbeute 7,8 g.

Die Reinigung dieses Körpers kann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol oder Pyridin erfolgen oder zweckmäßig auch durch eine chromatographische Adsorption. Violette Schmelze 252°.

Der entstandene Körper ist — nach der Analyse zu schließen — mit dem Homologen der Rubazonsäure¹²⁾ (VI, R = C₆H₅) identisch.



Versuch 2. 15 g „Disulfid“ wurden mit 75 ccm Phenylhydrazin im Luftbad unter Rückfluß erhitzt. Nach Abklingen der bei 70—80° einsetzenden Reaktion wird weiter während etwa 2 Stunden auf dem Siedepunkt des Phenylhydrazins

¹¹⁾ Knorr und Klotz, B. 20, 2457 (1887).

¹²⁾ v. Rothenburg, B. 27, 785 (1894).

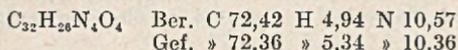
gehalten. Es kristallisiert nach etwa 1½ Stunden eine weiße Substanz aus. Nach 2 Stunden wurde erkalten gelassen und nach dem Erkalten das Reaktionsgemisch mit Methanol versetzt und das kristallisierte Produkt abgesaugt. Rohausbeute 8,6 g (weiße Kristallnadeln mit einem Stich ins Rötliche).

Das Filtrat der ersten Kristallisation bleibt einige Wochen ohne Luftabschluß stehen. Geringe Ausscheidung einer roten Kristallisation.

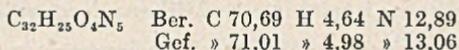
„Disulfid“ aus p-Methoxy-zimtsäure-äthylester und Phenylhydrazin

7,5 g Substanz wurden mit 25 ccm frisch dest. Phenylhydrazin im Luftbad erhitzt. Bei 95° beginnt bereits eine Gasentwicklung; bei etwa 150° setzt eine stürmische Reaktion ein. Gleichzeitig destilliert ein gelbliches Öl über (Anilin und Benzol). Die Innentemperatur steigt bis etwa 210° an. Nach etwa 20 Minuten beginnt die Temperatur abzusinken. Über Nacht im Eisschrank: Kristallisation (1,1 g); hellgelb gefärbte Nadeln, die sich an der Luft rötlich färben. 2mal in verd. KOH gelöst und mit Essigsäure gefällt.

Es ist 1-Phenyl-3-p-methoxy-phenyl-bis-pyrazolon-(5) entstanden.

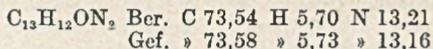


Die Mutterlauge wird mit Methanol verdünnt. Nach etwa 8 Tagen beginnt bei Stehen an der Luft eine hellrote Abscheidung, die sich im Laufe der nächsten 3—4 Wochen vermehrt, wobei sich die Farbe der Mutterlauge in Tiefviolett vertieft. Die gesamte Kristallisation wird abgesaugt (1,6 g). Nacheinander aus Eisessig und Benzol umkristallisiert: rotbraune Kristalle vom Schmp. 240—244°. Es ist wahrscheinlich die der Rubazonsäure homologe Verbindung (VI, R = H₃CO·C₆H₄) entstanden.



„Disulfid“ (III) und Anilin

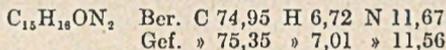
15 g „Disulfid“ werden mit 75 ccm Anilin etwa 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich eine Kristallisation ab. Das Filtrat dieser Kristallisation wird nochmals etwa 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erfolgt weitere Kristallisation. Gesamtausbeute 6,6 g. Aus Äthanol zweimal umkristallisiert Schmp. 237—239°. Diphenyl-Harnstoff schmilzt bei 238—239°.



„Disulfid“ (III) und Benzylamin

10 g „Disulfid“ wurden mit 50 ccm Benzylamin vermischt. Schon beim Zusammengießen der Reaktionsteilnehmer tritt Erwärmung ein. H₂S-Entwicklung. Das Disulfid löst sich in Benzylamin. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung eines kristallisierten Produktes. Es wird noch etwa ½ Stunde zum Sieden erhitzt und dann erkalten gelassen. Das sich ausscheidende Kristallinat wird abgesaugt, 9,3 g.

Die Kristalle wurden aus einem Gemisch aus verd. Methanol umkristallisiert. Weiße Kristallnadeln vom Schmp. 167—169°. Es ist Dibenzylharnstoff entstanden.

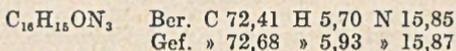


Anethol-trithion und Phenylhydrazin

30 g Anethol-trithion werden mit 90 g Phenylhydrazin (kurz aufgesetztes Steigrohr und absteigender Kühler) im Luftbad erhitzt. Unter starkem Schäumen beginnt bei etwa 120° eine stürmische Reaktion, die Temperatur steigt ohne äußere Wärmezufuhr auf etwa 210°. Es entweicht H₂S und NH₃ und es destilliert ein gelblich gefärbtes Öl (Benzol und Anilin, etwa 7 g) über. Das nach dem Erkalten erstarrte Reaktionsgemisch wird mit 100 ccm Methanol angerührt und die Kristallisation abgesaugt (12,6 g). Aus dem Filtrat kristallisieren nach einigen Tagen noch 2,4 g.

Die Substanz wurde mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 190°. Mit FeCl₃ in Alkohol rötliche Färbung.

Die Kristalle lösen sich nicht in verd. Alkali, dagegen in verd. Säuren. Sie können in besonderer Reinheit erhalten werden, wenn man sie aus verd. Salzsäure umkristallisiert. Es ist 1-Phenyl-3-p-methoxyphenyl-5-pyrazolonimid entstanden.



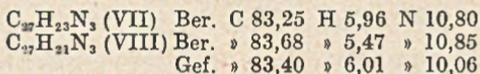
Aus der eingedampften Mutterlauge kristallisiert nach einigem Stehen noch eine geringe Menge eines gelblich gefärbten Kristallisats aus (2,0 g), die — aus Äthanol umkristallisiert — sich identisch mit den vorbeschriebenen Kristallen erwies.

Allylbenzol-trithion und Phenylhydrazin

20 g Allylbenzol-trithion werden mit 60 g Phenylhydrazin im Luftbad erhitzt. Bei 65° beginnt bereits eine exotherme Reaktion. Die Temperatur steigt bis auf 210°. Nach dem Erkalten beginnt nach Verdünnen mit Methanol eine Kristallisation. Rohausbeute 3,5 g. Aus verd. Methanol umkristallisiert, Schmp. 128—129°. (Literaturangabe für 1,3-Diphenyl-pyrazolonimid Schmp. 129,5°.) Das Acetylierungsprodukt schmolz bei 151—152° (Literaturangabe: Schmp. 149°).

Allylbenzol-trithion und Anilin

20 g Allylbenzol-trithion werden mit 80 ccm Anilin 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wurde das Reaktionsgemisch i. V. etwa auf 1/3 seines Volumens eingengt. Nach Anreiben mit Methanol erfolgte Kristallisation, 15,0 g. Es wurde mehrere Male aus Äthanol-Benzol (1 : 1) umkristallisiert. Der schwer lösliche, zunächst auskristallisierende Anteil schmolz bei 214—216°.



Die vereinigten Mutterlauge wurden vom Lösungsmittel befreit und ergaben eine Kristallisation, die einerseits durch chromatographische Adsorption (Mittelfraktion), andererseits durch mehrmaliges Um-

kristallisieren aus Benzol-Äthanol (1:1) analysenrein gewonnen wurde. Gelbliche Kristalle vom Schmp. 144—145° (orangerote Schmelze). Vgl. dazu Formel IX.

$C_{21}H_{16}N_2S$ Ber. C 76,78 H 4,91 N 8,54 S 9,77
Gef. » 77,14 » 4,70 » 8,31 » 9,85

Allylbenzol-trithion und Benzylamin

20 g Allylbenzol-trithion wurden mit 100 g Benzylamin vermischt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt unter Wärmeentwicklung Reaktion ein. Es wurde ungefähr 1 Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die beinahe farblos gewordene Lösung wurde i. V. auf $\frac{1}{3}$ eingengt.

Die nach dem Erkalten entstehende Kristallisation wurde abgesaugt (Rohgewicht 3,2 g) und mehrere Male teils aus CS_2 , teils aus verd. Äthanol umkristallisiert. Schmp. 67—68°; schwachgelb gefärbte Kristallnadeln. Für diese Substanz wird die Formel X diskutiert.

$C_{23}H_{22}N_2S$ Ber. C 77,04 H 6,19 N 7,82 S 8,95
Gef. » 77,03 » 6,16 » 7,21 » 9,42

Anethol-trithion und Benzylamin

20 g Anethol-trithion werden mit 100 ccm Benzylamin etwa 1 Stunde zum Sieden erhitzt; starke H_2S -Entwicklung. Nach dem Erkalten: keine Kristallisation. Es wurde deshalb i. V. auf $\frac{1}{3}$ eingedampft; Kristallisation von etwa 8 g. Zweimal aus Benzol-Äthanol (1:1) umkristallisiert, Schmp. 149—150°.

$C_{15}H_{16}N_2S$ Ber. C 70,25 H 6,30 N 10,93 S 12,52
Gef. » 70,38 » 6,20 » 10,89 » 12,43

Es ist Dibenzyl-thio-harnstoff entstanden.

(Abgeschlossen am 7. Mai 1950)



JOURNAL OF THE INDIAN CHEMICAL SOCIETY

Founded in 1924

THIS Journal is published monthly under the patronage of the Indian Chemical Society and printed at the Calcutta University Press. The object of the Society is to cultivate and promote the cause of chemical science and allied branches of learning and to co-operate with other organisations and to publish original memoirs in chemistry and allied branches of science through the medium of the Society's organ.

The Society is open to all persons over 20 years of age or partnership firms or companies who are interested in or connected with chemical industries and chemical researches.

Annual subscription for Fellows: (Inland) Rs. 16/— (Foreign) Rs. 18/—

Annual subscription for non-Fellows: (Inland) Rs. 20/— (Foreign) Rs. 24/—

The Journal publishes the majority of research work in both pure and applied chemistry carried out in various laboratories in India. 12 Issues of the Journal are published annually.

*

Since 1938 the Society publishes a quarterly industrial supplement

INDUSTRIAL & NEWS EDITION

devoted to topics related to Chemical Industries. Annual subscription Rs. 8/—

*

All communications should be addressed to:

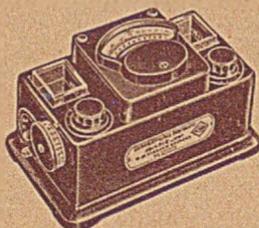
The Secretary

Indian Chemical Society

92, Upper Circular Road (P. O. Box No. 10857)

Calcutta-9 (India)

Neues, verbessertes Universal-Kolorimeter, Modell IV



Erhöhte Empfindlichkeit · Doppelskala für Extinktion und Absorption · Eingebauter Stabilisator
Umschaltbar für Zeiger-Instrument und Multi-
flex-Galvanometer · Neue Interferenzfilter

Günstiger Preis: 480 DM

Verlangen Sie bitte unsere Druckschriften!

DR. B. LANGE



BERLIN - ZEHLENDORF, Hermannstraße 14-18 · Telefon 84 81 22

CHIMIA

HERAUSGEBER: SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND ZÜRICH

Die Fachzeitschrift für den Chemiker
Aktuelle Veröffentlichungen über Forschung und Fortschritte
in Wissenschaft und Technik

Redaktionskommission:

Prof. E. Cherbuliez, Dr. ès sc., Genève

Prof. Dr. W. Feitknecht, Bern

Dr. E. Jaag, Biel

Dr. O. Kaiser, Basel

Dr. A. Küng, Atrisholz

G. Malet, Dr. ès sc., Petit-Lancy (GE)

Prof. Dr. H. Mohler, Zürich

Prof. Dr. H. Pallmann, Zürich

Dr. Ch. Schweizer, Gersau

Dr. E. Stirnemann, Basel

Prof. Dr. A. v. Zeerleder, Neuhausen

Alle Zuschriften an die Redaktion sind erbeten an den Präsidenten:

Prof. Dr. H. Mohler, Milchbuckstraße 54, Zürich

Abonnementspreis:

Fr. 20,— pro Jahr; für Mitglieder Fr. 15,—; Einzelheft Fr. 2,50

Zu beziehen durch den Buchhandel oder durch den Schweizerischen Chemiker-Verband
Zürich, Milchbuckstraße 54

Anzeigenverwaltung: Mosse-Annoncen AG., Zürich-Basel

SÄURESCHUTZBAU
HOTTELET & CO
K-G
BERLIN-ZEHLENDORF · MÖLLERPFAD 5 · TEL. 731429