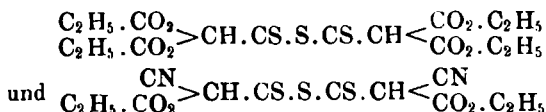


**160. G. Wenzel: Ueber die Einwirkung von Halogen und Schwefelkohlenstoff auf Natriummethylenverbindungen.**

(Eingegangen am 2. April 1901.)

In einer vorläufigen Mittheilung hatte ich<sup>1)</sup> zwei Verbindungen beschrieben, welche bei Behandlung von Natriummalonester und Natriumcyanessigester, in Schwefelkohlenstoff suspendirt, mit Brom entstehen, und für dieselben vorbehaltlich die Formeln:



aufgestellt. Erwägungen über die Constitution dieser Verbindungen veranlassten mich zu der Untersuchung, ob ihnen nicht vielmehr die Formeln  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_3\text{O}_8$  und  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_3\text{O}_4$  zukämen, welche sich von den früheren nur um einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheiden. Zu diesem Zwecke wurden besonders von der aus Natriummalonester erhaltenen Verbindung zahlreiche Analysen, zum Theil nur sorgfältige Wasserstoffbestimmungen ausgeführt; folgende Zahlen wurden gefunden:

H 4.65, 4.63, 4.73, 4.69.

Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{S}_3\text{O}_8$ . H 5.02.

Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_3\text{O}_8$ . H 4.59.

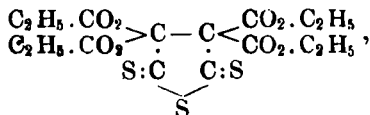
Diese Werte sprechen mit möglichster Schärfe für eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_3\text{O}_8$ . Die Zahlen für C und S ändern sich durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffen nur ganz unbedeutend, um 0.1 bis 0.2 pCt. Die Molekulargewichtsbestimmung dieser Verbindung wurde in dem nach Riiber<sup>2)</sup> modificirten Landsberger'schen Apparat ausgeführt<sup>3)</sup>.

0.3431 g Subst. gelöst in 7.089 g Benzol. Siedepunkterhöhung: 0.300°. Constante: 26.7.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_3\text{O}_8$ . Ber. M 436. Gef. M 430.

Da man aus den Eigenschaften dieses Körpers schliessen muss, dass zwei Reste des Malonesters in ihm unverändert vorhanden sind, so lässt die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_3\text{O}_8$  nur eine Deutung zu, nämlich die eines

Dithio-tetrahydrothiophen-tetracarbonsäuresters,

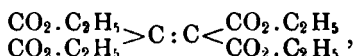


<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2042 [1900]. <sup>2)</sup> Dieses Heft der Berichte S. 1060.

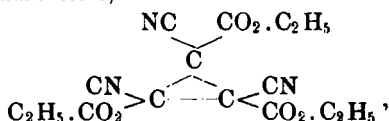
<sup>3)</sup> Auch die später angeführten Bestimmungen wurden in diesem Apparat vorgenommen.

und es findet so auch die Unlöslichkeit der Verbindung in Alkalien eine befriedigende Erklärung.

Dass bei der Einwirkung von Brom auf Natriummalonester und Schwefelkohlenstoff auch das nicht durch Natrium ersetzte Wasserstoffatom der Methylengruppe herausgenommen wird, steht im Einklang mit einer Beobachtung von Bischoff und Rach<sup>1)</sup>, welche fanden, dass aus Natriummalonester und Jod neben dem Aethantetracarbonsäureester noch in geringer Menge der Dicarbintetracarbonsäureester,

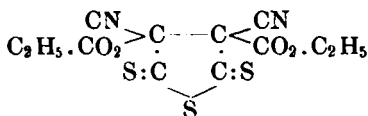


entsteht. Auf gleicher Reaction beruht die Bildung des Trimethylen-tricyantricarbonsäureesters,



aus Natriumcyanessigester bei Einwirkung von Brom und Jod<sup>2)</sup>.

Die aus Natriumcyanessigester mit Schwefelkohlenstoff und Brom erhaltene Verbindung besitzt die entsprechende Constitution:



und ist der

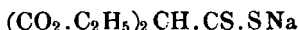
Dithio-tetrahydrothiophen-dinitril-dicarbonsäureester.

Die Molekulargewichtsbestimmung dieses Körpers ergab folgendes:

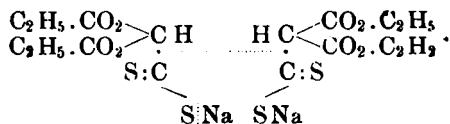
0.2037 g Sbst. Lösungsmittel: 9.087 g Benzol. Beob. Erhöh.: 0.160°. Constante 26.7. — 0.6063 g Sbst. Lösungsmittel: 16.717 g Chloroform. Beob. Erhöhung: 0.400°. Constante 36.6.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_3\text{O}_4$ . Ber. M 342. Gef. M 374, 332.

Bzüglich der Ringbildung in diesen Verbindungen muss man annehmen, dass der Schwefelkohlenstoff auf die Natriummethylenverbindung zunächst unter Bildung einer xanthogensäureähnlichen Form einwirkt, bei Natriummalonester z. B. so:



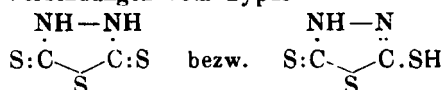
und dass dann das Halogen unter gleichzeitiger Verkettung zweier Reste Natriumsulfid und Wasserstoff herausnimmt:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 1046 [1883]; 17, 2781 [1884].

<sup>2)</sup> Errera und Perciabosco, diese Berichte 33, 2979 [1900].

Die Bildung derartiger schwefelhaltiger Ringcomplexe gewinnt an Wahrscheinlichkeit bei Berücksichtigung des von Busch<sup>1)</sup> untersuchten Verhaltens von Hydrazin gegen Schwefelkohlenstoff; bei dieser Reaction wurden Verbindungen vom Typus



erhalten.

Die Anlagerung von Schwefelkohlenstoff tritt am deutlichsten bei dem Natriumcyanessigester hervor. Setzt man Brom — man kann auch Jod anwenden — in der Kälte zur Suspension von Natriumcyanessigester in Schwefelkohlenstoff, so bildet sich ausschliesslich eine aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisierende schwefelfreie Verbindung vom Schmp. 119.5°. Dieselbe wurde kürzlich auch von Errera und Perciabosco aus Natriumcyanessigester und Jod<sup>2)</sup> in Aether erhalten und als der bereits erwähnte Tricyantrimethylentri-carbonsäureester vom Schmp. 119° beschrieben. Eine Stickstoffbestimmung erwies die Identität beider Körper.

0.2008 g Sbst.: 22.6 ccm N (22°, 768 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$ . Ber. N 12.61. Gef. N 12.95.

Erwärmt man jedoch den Schwefelkohlenstoff vor Zusatz des Halogens zum Sieden, so geht der Natriumcyanessigester unter intensiver Gelbfärbung in Lösung, und das nun hinzugefügte Halogen bewirkt die Bildung des Dithio-tetrahydrothiophen-dinitril-dicarbonsäureesters in einer Ausbeute bis zu 87 pCt. der Theorie.

Durch vorherige Erhitzung des Schwefelkohlenstoffs zum Sieden gelang es mir auch, bei der Darstellung des Dithio-tetrahydrothiophen-tetracarbonsäureesters die Ausbeute an dieser Verbindung zu verbessern. Dabei bildet sich neben derselben noch ein zweiter, schwefelhaltiger Körper. Zu dessen Reinigung trägt man den abfiltrirten und durch Verdunsten vom Schwefelkohlenstoff befreiten Rückstand, ein Gemisch dieser zweiten Verbindung mit Bromnatrium, in heisses Wasser ein, saugt ab, wäscht mit kaltem Alkohol und krystallisirt aus Eisessig und Toluol. Farblose, federartige Nadeln vom Schmp. 179—180°.

Molekulargewichtsbestimmung und Analyse führen zur Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_8$ .

0.4992 g Sbst. gelöst in 9.757 g Benzol. Beob. Erhöht.: 0.358°. Constante 26.5.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_8$ . Ber. M 404. Gef. M 382.

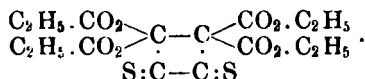
0.2022 g Sbst.: 0.3469 g  $\text{CO}_2$ , 0.1000 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2002 g Sbst.: 0.3480 g  $\text{CO}_2$ , 0.0934 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2290 g Sbst.: 0.2680 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_8$ . Ber. C 47.52, H 4.95, S 15.84.

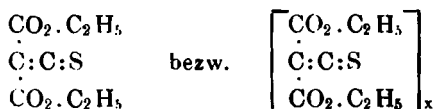
Gef. » 46.80, 47.41, » 5.49, 5.18, » 16.09.

<sup>1)</sup> Die-e Berichte 27, 2510 [1894]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2979 [1900].

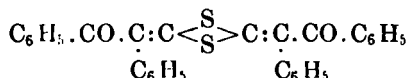
Diese Verbindung ist der  
 Dithiotetramethylen-tetracarbonsäureester  
 von der Constitution



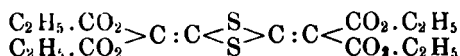
Unlöslich in Alkalien, Wasser und Ligroin, schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, ausser Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Kälte unverändert und farblos auf. Der Dithio-tetramethylen-tetracarbonsäureester erwies sich identisch mit dem Thiocarbonylmalonester vom Schmp. 177—178°, der von H. Bergreen<sup>1)</sup> aus Natriummalonester und Thiophosgen erhalten wurde. Bergreen giebt ihm die Formel:



Da dieser Körper zur Klasse der von V. Meyer untersuchten Desaurine gehört und dieser Forscher dem Desaurin selbst die Constitution

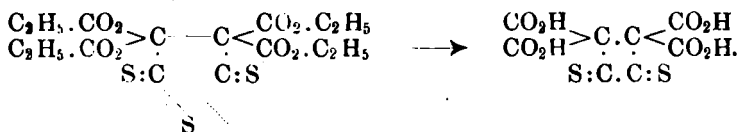


auf Grund der Molekulargewichtsbestimmung giebt, so käme dem Thiocarbonylmalonester die Constitution:



zu. So formulirt, müsste diese Verbindung wohl Halogen addiren, leicht an der Stelle der doppelten Bindung gespalten werden und zwei Moleküle Wasserstoff aufnehmen, d. h. den Charakter einer ungesättigten Verbindung besitzen. Der Körper reagirt jedoch nach keiner dieser drei Richtungen. Brom wurde selbst nach mehrwöchentlicher Einwirkung nicht absorbirt; bei Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig wurden nur zwei Wasserstoffatome aufgenommen.

Schliesslich spricht für die Constitution als Dithio-tetramethylen-tetracarbonsäureester, dass dieser bei der Verseifung in dieselbe Säure  $\text{C}_8\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_3$  übergeht, wie der Dithio-tetrahydrothiophen-tetracarbonsäureester in folgender Weise:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 349 [1888].

Dithio-tetramethylen-tetracarbonsäure,  
 $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}.\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$   
 $\text{SC}.\text{CS}$

Lässt man den Dithio-tetramethylen-tetracarbonsäureester in Alkohol suspendirt mit überschüssigem Natriumhydroxyd 24 Stunden in der Kälte stehen, so hat eine vollständige Entesterung stattgefunden und sich das in Alkohol unlösliche neutrale Natriumsalz abgeschieden. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung desselben, bis die alkalische Reaction eben noch bestehen bleibt, erstarrt die Flüssigkeit zu Krystallen des sauren Natriumsalzes. Dieses bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, prachtvolle, lange Nadeln von der Zusammensetzung:



1.4205 g lufttrockener Substanz verloren bei 120° gestrocknet: 0.2765 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  19.42. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  19.47.

0.2143 g Sbst.: 0.2292 g  $\text{CO}_2$ , 0.0236 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2262 g Sbst.: 0.3211 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.3073 g Sbst.: 0.1300 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2$ . Ber. C 28.57, H 0.60, S 19.05, Na 13.69.

Gef. » 28.76, » 1.20, » 19.52, » 13.72.

In ähnlicher Weise erhält man das saure Kaliumsalz, welches bei 120° noch ein Molekül Wasser hält, darüber hinaus jedoch zersetzt wird.

0.3021 g Sbst.: 0.1366 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. K 20.27. Gef. K 20.30.

Aus einer auf 60° erwärmten, wässrigen Lösung dieser Salze machen verdünnte Mineralsäuren die Säure  $\text{C}_8\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_8$  in schönen, weissen Nadeln frei. Diese zersetzt sich bei 310° und lässt sich nicht unverändert umkrystallisiren.

0.2007 g Sbst.: 0.2405 g  $\text{CO}_2$ , 0.0327 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2179 g Sbst.: 0.3500 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_8$ . Ber. C 32.88, H 1.37, S 21.92.

Gef. » 32.95, » 1.80, » 22.09.

Das neutrale Ammoniumsalz der Säure ist in Alkohol unlöslich und geht beim Trocknen unter Verlust von Ammoniak in das saure Salz über, farblose Nadeln.

0.1965 g Sbst.: 0.2797 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1760 g Sbst.: 13.9 ccm N (21°, 745.9 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_8\text{N}_2$ . Ber. S 19.63, N 8.59.

Gef. » 19.58, » 8.86.

Das Baryum- und Calcium-Salz sind krystallinisch, doch wurden die Werthe für Baryum und Calcium wegen der Neigung der Säure, saure Salze zu bilden, um ein bis zwei Prozent zu niedrig gefunden.

Dieselbe Säure entsteht aus dem Dithio-tetrahydro-thiophen-tetracarbonsäureester durch Verseifung. Das Natriumsalz hatte wieder die Formel:



0.5808 g Substanz (lufttrocken) verloren bei  $120^\circ$  0.1120 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  19.42. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  19.28.

0.2098 g Sbst.: 0.2919 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2428 g Sbst.: 0.1022 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2$ . Ber. Na 13.69, S 19.05.

Gef. » 13.62, » 19.13.

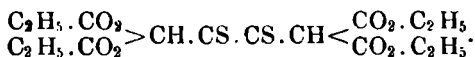
Die zugehörige Säure  $\text{C}_8\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_8$  ergab:

0.2165 g Sbst.: 0.2575 g  $\text{CO}_2$ , 0.0339 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_8$ . Ber. C 32.88, H 1.37.

Gef. » 32.44, » 1.74.

Ditbiobutantetracarbonsäureester.



Diese Verbindung wurde erhalten durch mehrstündiges Kochen des Dithiotetramethylentetracarbonsäureesters mit Zinkstaub und Eisessig. Im Gegensatz zu der Tetramethylenverbindung ist sie in Aceton schon in der Kälte löslich und krystallisiert bei Zusatz von Wasser zur siedenden Acetonlösung beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln vom Schmp.  $103^\circ$ . Der Anwesenheit saurer Methinwasserstoffe entsprechend, löst sie sich leicht und glatt in verdünnten, alkoholischen Alkalien auf.

Die Analyse bestätigt die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_8$ .

0.1904 g Sbst.: 0.3297 g  $\text{CO}_2$ , 0.0990 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1942 g Sbst.: 0.2290 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_8$ . Ber. C 47.29, H 5.43, S 15.76.

Gef. » 47.22, » 5.77, » 16.22.

Erwärmt man den Dithio-tetrahydrothiophen-dinitril-dicarbonsäureester ein bis zwei Stunden mit Brom und Wasser zuerst auf dem Wasserbade, dann über freier Flamme, so erhält man ein gelbes Oel, das in der Kälte nicht fest wird, beim Erwärmen mit einigen Tropfen Alkohol aber plötzlich zu einem Krystallkuchen erstarrt. Löst man diesen in Alkohol, so krystallisieren beim Erkalten schöne, gelbe, prismatische Nadeln, die bei  $95-96^\circ$  schmelzen und nach der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung



besitzen.

0.1880 g Sbst.: 0.1941 g  $\text{CO}_2$ , 0.0409 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1686 g Sbst.: 8.1 ccm N ( $21.5^\circ$ , 752 mm). — 0.1659 g Sbst.: 0.1248 g AgBr. — 0.1318 g Sbst. 0.1800 g  $\text{BaSO}_4$ .

$C_{12}H_{10}N_2S_3Br_2O_4$ . Ber. C 28.68, H 1.99, N 5.57, Br 31.87, S 19.12.

Gef. » 28.16, » 2.44, » 5.42, » 32.01, » 18.79.

0.2085 g gelöst in 8.891 g Aether, Siedepunktserhöhung:  $0.100^\circ$  Konstante 21.1.

0.3994 » » » 7.026 » Benzol, » »  $0.310^\circ$  » 27.6.

$C_{12}H_{10}N_2S_3Br_2O_4$ . Ber. M 502. Gef. M 495, 490.

Die Erniedrigung der Schmelzpunktes bei dieser Verbindung um  $130^\circ$  gegenüber der Ausgangssubstanz lässt darauf schliessen, dass auch hier durch Einschlebung eines Moleküls Brom eine Oeffnung des Ringes stattgefunden hat, und das Bromadditionsproduct des Dithio-tetrahydrothiophen-dinitril-dicarbonsäureesters folgende Constitution besitzt:



Verschiedene Versuche, durch Fortnahme des Broms wieder zur ringförmigen Verbindung zu gelangen, waren erfolglos. So war mehrstündiges Erhitzen mit molekularem Silber auf  $200-250^\circ$  ohne jeden Einfluss. Daher darf man wohl annehmen, dass die Bromatome nicht an Schwefel gebunden sind.

Zur weiteren Charakterisirung des Dithio-tetramethylen-tetracarbonsäureesters wurde sein Verhalten gegen Phenylhydrazin untersucht. Bergreen fand (l. c.), dass das von ihm aus Benzol und Thiophosgen erhaltene Thiobenzophenon sich in das Benzophenonphenylhydrazon überführen lässt, konnte jedoch kein Hydrazon seines Thiocarbonylmalonesters erhalten. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Dithiotetramethylen-tetracarbonsäureesters mit Phenylhydrazin konnte ich die Bildung reichlicher Mengen von Schwefelwasserstoff beobachten; beim Erkalten krystallisirte jedoch in glänzenden Blättchen ein Körper, den die Analyse als das Tetra-Phenylhydrazinsalz der Dithio-tetramethylen-tetracarbonsäure erwies.

0.1877 g Sbst.: 0.3844 g  $CO_2$ , 0.0930 g  $H_2O$ . — 0.1561 g Sbst.: 0.1010 g  $BaSO_4$ . — 0.1279 g Sbst.: 17.7 ccm N ( $20^\circ$ , 750.5 mm).

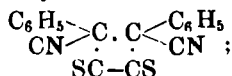
$C_{32}H_{32}S_2N_8O_8$ . Ber. C 55.13, H 4.43, S 8.86, N 15.51.

Gef. » 55.85, » 4.46, » 8.89, » 15.57.

Der angesäuerten Mutterlauge entzog Aether nur sehr geringe Mengen einer niedrig schmelzenden Verbindung. Vielleicht ist das Thiobenzophenon von Bergreen nur monomolekular, und wahrscheinlich verhindert die entesternde Wirkung des Phenylhydrazins die Entstehung von Hydrazonen des Dithio-tetramethylen-tetracarbonsäureesters.

Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Brom auf Natriumbenzyleyanid und Natriumacetylaceton wurden noch zwei Verbindungen erhalten.

## Dithio-diphenyl-tetramethylen-dinitril.



lange, gelbe Nadeln aus verdünntem Aceton, Schmp. 174°.

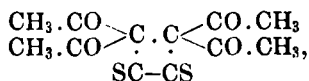
0.1874 g Sbst.: 0.4637 g CO<sub>2</sub>, 0.060 g H<sub>2</sub>O. — 0.1804 g Sbst.: 0.2602 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 67.92, H 3.14, S 20.12.

Gef. » 67.49, » 3.63, » 19.84.

Die Ausbeute an dieser Verbindung ist nur sehr gering, da bei der Darstellung des Natriumbenzylcyanids grosse Schwierigkeiten zu überwinden sind. Dieser Umstand gestattet vorläufig auch das Studium von Derivaten nicht.

## Dithio-tetraacetyl-tetramethylen.



entsteht ebenfalls nur in geringer Menge aus Natriumacetylaceton, Schwefelkohlenstoff und Brom. Goldgelbe Prismen aus Eisessig. Schmp. 230°. In den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. In guter Ausbeute wird es aus Natriumacetylaceton und Thiophosgen erhalten.

0.2119 g Sbst.: 0.3907 g CO<sub>2</sub>, 0.0855 g H<sub>2</sub>O. — 0.2040 g Sbst.: 0.3413 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 50.70, H 4.22, S 22.54.

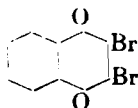
Gef. » 50.30. » 4.48, » 23.01.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

161. S. Lindenbaum: Einwirkung von 2,3-Dibrom- $\alpha$ -Naphtochinon auf *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin, sowie einige neue Derivate des  $\alpha$ ,  $\beta$ -Naphthophenazins.

(Eingegangen am 2. April 1901.)

Im Anschluss an seine Arbeiten<sup>1)</sup> über die Farbreactionen halogener Indone und Chinone gegen Malonester und ähnliche Verbindungen veranlasste mich Hr. Geheimrath C. Liebermann die Einwirkung der drei Phenylendiamine auf das 2,3-Dibrom- $\alpha$ -Naphtochinon



<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2903 [1898]; 32, 260, 916 [1899]; 33, 566 [1900].