

berechnet bei 6-prozentigem Ozon 384 mg = 179 ccm gibt und bei 15° auf 100-prozentiges Ozon umgerechnet in roher Annäherung 6.400 mg oder 3000 ccm für den Liter. Der Tetrachlorkohlenstoff löst also etwa 7-mal so viel Ozon¹⁾ als das Wasser und enthält im Liter 3-mal mehr Ozon als der bei der Ozonisierung verwendete Sauerstoff. In ihm befindet sich also dem angewendeten Gase und erst recht dem Wasser gegenüber das Ozon in einem verdichteten Zustand, wodurch wohl auch die Blaufärbung dieser Lösung erklärt werden darf. Schließlich sei auch noch darauf hingewiesen, daß ganz naturgemäß die Lösungsmittel die Blaufärbung beobachten lassen, welche sich auch in der Praxis bei der Ozonisierung gelöster Körper als geeignet und wenig angreifbar erwiesen haben.

Bezüglich der Beständigkeit der blauen Lösungen läßt sich Folgendes sagen: Die blaue Färbung in Tetrachlorkohlenstoff verblaßt noch nicht völlig in 15—20 Stunden, in Eisessig hält sich die Farbe ebenso lange, in den anderen Lösungsmitteln verblaßt sie schneller.

Die Versuche sind so leicht durchzuführen, daß sie auch als Vorlesungsversuche in Betracht kommen, es ist nur eine Ozonröhre nötig, bis zum Auftreten der Färbung dauert es dann etwas länger.

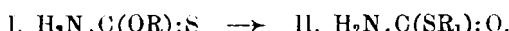
Mülheim-Ruhr, im April 1917.

112. Angelo Knorr: Ein Beitrag zur Konstitutionsfrage bei den Iminoester-Salzen. III. Mitteilung über Iminoester.

[Aus dem 1. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 5. April 1917.)

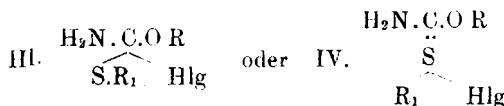
Vor längerer Zeit haben Wheeler und Barnes²⁾ die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß die Thioncarbaminsäureester (I.) unter dem Einfluß von Halogenalkylen in die isomeren Thiolverbindungen, die Thiolcarbaminsäureester oder Alkyl-thiolkohlensäure-amide, (II.) übergehen:



¹⁾ Es ist nicht anzunehmen, daß etwa abgespaltenes Chlor das Ergebnis gefälscht hat, die Konstanz des Oxydationswertes und der Farbe spricht dagegen. Der Ozongehalt der Eisessiglösung konnte nicht titrimetrisch ermittelt werden, weil die Einwirkung von O₃ auf Jodkalium in saurer Lösung bekanntlich keine zuverlässigen Werte gibt.

²⁾ Am. 22, 141 [1899]; C. 1899, II, 618.

Zur Erklärung des überraschenden Reaktionsverlaufes nahmen die genannten Autoren die intermediäre Bildung eines Additionsproduktes

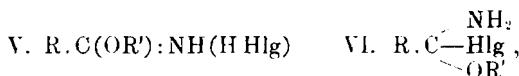


an, welches durch Wiederabspaltung von Halogenalkyl (in der ange deuteten Weise) zur Verbindung der Formel II wird. Experimentell wurde die Bildung eines solchen Zwischenproduktes jedoch nicht erwiesen.

Wie ich fand, läßt sich ein solches aber bei der Einwirkung von Jodmethil auf Thioncarbaminsäure-äthylester (Xanthogenamid) tatsächlich fassen. Man erhält nämlich bei geeigneter Ausführung der Reaktion in diesem Falle ein gut charakterisiertes Additionsprodukt der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{N.C(OC}_2\text{H}_5\text{):S} + \text{JCH}_3$.

Bei der Wahl zwischen den in Frage kommenden Konstitutionsformeln III und IV haben sich Wheeler und Barnes ohne nähere Begründung für die »Sulfoniumformel« IV entschieden. Dagegen glaubte Biilmann¹⁾ aus ihren Untersuchungen entnehmen zu können, daß die Formel III als wahrscheinlicher anzusehen sei.

Diese an sich wenig wichtige Konstitutionsfrage gewinnt dadurch einige Bedeutung, daß eine von mir gemachte Beobachtung sie in direkten Zusammenhang bringt mit dem Konstitutionsproblem bei den Iminoestern, für deren Salze neben der üblichen Pinnerischen Imoniumsalz-Formel (V.) auch die von Stieglitz²⁾ befürwortete »Halogenaminoester-Formel« (VI.) in Betracht zu ziehen ist:



eine Formel, die schon früher von einer Reihe von Chemikern³⁾ für die durch Anlagerung von Halogenalkyl an Thioharnstoffe entstehenden Pseudo-thioharnstoff-Salze in Anwendung gebracht wurde, also für Iminoestersalze der allgemeinen Formel $\text{H}_2\text{N.C(SR):NH} + \text{HlgH}$.

¹⁾ A. **364**, 317 [1909].

²⁾ Am. **21**, 101 [1899].

³⁾ Vergl. hierzu Claus, B. **7**, 236 [1874]; **8**, 4 [1875]; A. **179**, 145 [1875]; J. pr. [2] **47**, 135 [1893]; Wallach, B. **11**, 1594 [1878]; Berndsen, A. **197**, 341 [1879]; B. **15**, 564 [1882]; Will, B. **15**, 346 und 1309, [1882]; Reimarus, B. **19**, 2348 [1886]; Evers, B. **21**, 962 [1888]; Foerster, B. **21**, 1857 [1888].

Ich fand nämlich, daß mein Additionsprodukt aus Xanthogenamid und Jodmethyl, für welches entsprechend den Formeln III und IV die Strukturbilder:



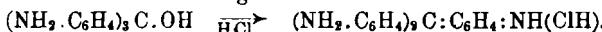
zur Wahl stehen, das Jodhydrat des unlängst von mir auf anderem Wege erhaltenen Methyl-thiolkohlsäure-imino-äthylesters¹⁾ darstellt. Die Bildungsweise der Alkyl-thiolkohlsäure-iminoester aus Rhodanider aber schließt eine Konstitution des Additionsproduktes nach IVa von vornherein aus. Es bleiben dafür also nur die beiden Konstitutionsmöglichkeiten der Iminoestersalze übrig.

Die Bildung eines Iminoestersalzes durch Addition von Halogenalkyl an Xanthogenamid — wie auch an Thioharnstoffe — mag vielleicht als Stütze für die Anschauung gelten, nach welcher in den Iminoestersalzen nicht Imonium-, sondern Carboniumverbindungen vorliegen (Formel IIIa und VI). Denn es läßt sich kaum anzweifeln, daß diese Addition an der C-S-Doppelbindung erfolgt. Meines Erachtens wäre es aber doch verfehlt, die Iminoestersalze auf Grund der genannten Bildungsweise als Carboniumverbindungen zu betrachten; ich halte es nämlich für höchst wahrscheinlich, daß sich die primär gebildeten Carboniumsalze sofort in relativ beständige Imoniumverbindungen umlagern:

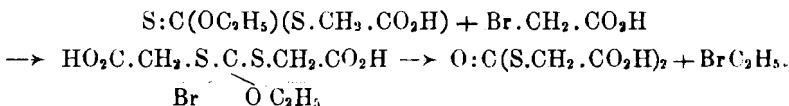
$\text{NH}_2.\text{C(J)(SCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5) \rightarrow \text{C(SCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{NH, JH}$,
so daß also die Iminoestersalze (einschließlich der Pseudothioharnstoffsalze) doch nach der Pinnerschen Formel (V.) konstituiert sind²⁾. Diese meine Ansicht gründet sich auf die Tatsache, daß in allen Fällen, wo eine derartige Umlagerungsmöglichkeit fehlt, auch kein Additionsprodukt von Halogenalkyl an die C-S-Bindung gefaßt werden kann. Ich habe in Bezug auf solche Additionsfähigkeit eine Anzahl von Verbindungen untersucht, welche die C-S-Gruppe enthalten, nämlich Thionkohlsäure-diäthylester, $\text{S:C(OC}_2\text{H}_5)_2$, Diphenylthiocarbonat, $\text{S:C(OC}_6\text{H}_5)_2$, Xanthogensäure-diäthylester, $\text{S:C(OC}_2\text{H}_5)(\text{SC}_2\text{H}_5)$, und Xanthogenat-essigsäure, $\text{S:C(OC}_2\text{H}_5)(\text{S.CH}_3.\text{COOH})$. In keinem Fall gelang es mir trotz der Anwendung verschiedenster Versuchsbedingungen, ein Additionsprodukt zu erhalten. Wenn bei diesen Verbin-

¹⁾ B. 49, 1735 [1916].

²⁾ Ähnliche Verhältnisse kehren in der Reihe des Triaminotriphenylmethans wieder, wo sich die farblose Carboniumbase bei der Salzbildung in das gefärbte Imoniumsalz umlagert:



dungen überhaupt eine Reaktion mit Halogenalkyl eintritt — was auf Grund der Versuchsergebnisse von Biilmann¹⁾ allerdings in einzelnen Fällen geschieht — bleibt die Umsetzung nicht bei der Addition stehen, sondern es tritt Stabilisierung des Moleküls durch sofortige Wiederabspaltung von Halogenalkyl ein, eine Reaktionsfolge, welche die von Biilmann beobachtete Bildung von Dithiolcarbonat-essigsäure aus Xanthogenat-essigsäure und Brom-essigsäure erklärt:



Die von Pinner vertretene Konstitutionsformel der Iminoestersalze entspricht also — das ist das Ergebnis meiner Versuche und Überlegungen — in vollkommen befriedigender Weise allen auf diesem Gebiete bis jetzt gemachten Beobachtungen.

Experimentelles.

Jodhydrat des Methyl-thiolkohlensäure-imino-äthylesters,
 $\text{CH}_3\text{.S.C(OC}_2\text{H}_5\text{)}\text{:NH(HJ)}$.

20 g Xanthogenamid wurden in 108 g Jodmethyl (4 Mol.) gelöst, wobei starke Abkühlung eintrat. Dann wurde die Lösung unter Kühlung durch Eiswasser stehen gelassen und von 10 zu 10 Minuten in einer Probe durch Versetzen mit Äther geprüft, ob sich eine durch Äther fällbare Verbindung gebildet habe. Während nach 10 Minuten noch gar keine Reaktion bemerkbar war, zeigte sich im weiteren Verlaufe des Versuchs eine starke Trübung der herausgenommenen Proben auf Ätherzusatz und nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. konnte aus der Lösung eine reichliche Menge eines weißen Salzes ausgefällt werden. Die Fällung erfolgte durch vorsichtigen allmählichen Zusatz von Eis-ausgekühltem trocknen Äther, die über den abgeschiedenen, oft etwas klebrigen Krystallen stehende Flüssigkeit wurde abgegossen, frischer Äther nachgefüllt und damit die Krystalle auf eine Nutsche gespült, abgesaugt und rasch mit Äther nachgewaschen. Nach kurzem Trocknen im nichtevakuierten Exsiccator wurde die Substanz zur Analyse gebracht.

0.1539 g Sbst. verbrauchten 6.2 ccm $1/10\text{-n}$. AgNO_3 -Lösung. — 0.2050 g Sbst.: 10.7 ccm N (21°, 750 mm).

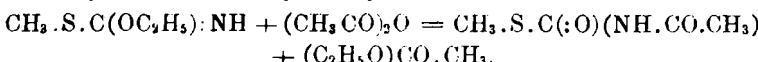
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ONSJ}$. Ber. N 5.67, J 51.42.
 Gef. » 5.84, » 51.16.

¹⁾ A. 364, 319 [1909].

Das Methyl-thiolkohlen-säure-imino-äthylester-Jodhydrat bildet zarte Nadeln, die bei 58—60° unter Zersetzung schmelzen. Es entweicht hierbei Jodäthyl, und als Rückstand wird reines Methyl-thiolkohlen-säureamid, $\text{NH}_2\cdot\text{C}:\text{O}(\text{SCH}_3)$, vom Schmp. 107° erhalten. Auch beim Stehen zersetzt sich die Substanz sehr rasch in dieser Richtung, schon nach 2 Tagen ist sie ganz in Methyl-thiolkohlen-säure-amid umgewandelt. Auch bei der Darstellung muß man die Versuchsbedingungen in Bezug auf Kühlung und Zeitdauer genau einhalten, da man sonst ausschließlich das ätherlösliche Amid bekommt.

Um das erhaltene Salz vollkommen einwandfrei als das Jodhydrat des Methyl-thiolkohlen-säure-äthylesters zu identifizieren, wurde es in Äther suspendiert und unter fortwährendem Durchschütteln mit 33-prozentiger wäßriger Kaliumcarbonatlösung zersetzt. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Eindampfen ein farbloses Öl, das vollkommen dem aus Methylrhodanid erhaltenen freien Ester glich. Aus seiner ätherischen Lösung wurde durch vorsichtigen Zusatz von ätherischer Salzsäure ein Chlorhydrat gefällt, das den Zersetzungspunkt 84—85° des Methyl-thiolkohlen-säure-imino-äthylester-Chlorhydrats zeigte.

Außerdem stellte ich aus dem Ester durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid das *N*-Acetyl-methyl-thiolkohlen-säure-amid her:



Ich kochte den Ester etwa $\frac{1}{2}$ Stde. mit Essigsäureanhydrid am Rückfluß, versetzte dann mit Alkohol, um das überschüssige Anhydrid in Essigester zu verwandeln, und dunstete im Vakuum zur Trockne ein. Es hinterblieben weiße, nur wenig verunreinigte Prismen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmp. 144° zeigten und sich als reines *N*-Acetyl-methyl-thiolkohlen-säure-amid erwiesen.

0.1431 g Sbst.: 13.6 ccm N (22°, 748 mm).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$. Ber. N 10.53. Gef. N 10.54.

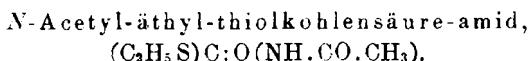
Das gleiche Resultat wurde bei der Acetylierung des aus dem Jodhydrat gewonnenen Öls erhalten. Eine Mischprobe beider Substanzen ergab keine Schmelzpunktsdepression.

0.1810 g Sbst.: 17.6 ccm N (21°, 748 mm).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$. Ber. N 10.53. Gef. N 10.84.

Im Anschluß habe ich festgestellt, daß man das Methyl-thiolkohlen-säure-imino-äthylester-Chlorhydrat auch direkt in *N*-Acetyl-methyl-thiolkohlen-säureamid überführen kann, wenn man es mit Essigsäureanhydrid und festem Natriumacetat zusammen mehrere Tage verschlossen stehen läßt. Versetzt man hierauf mit Alkohol und dunstet

im Vakuum ein, so hinterbleiben neben Natriumacetat und -chlorid Krystalle des Amids, die durch Benzol herausgelöst werden können und nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzol rein sind.



In gleicher Weise wurde sowohl der freie Äthyl-thiolkohlenäsüre-imino-äthylester wie sein Chlorhydrat acetyliert und das *N*-Acetyl-äthyl-thiolkohlenäsüre-amid erhalten, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol den Schmp. 97—98° zeigte. Prismen.

0.1442 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 751 mm).

$C_5H_9O_2NS$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.58.

**113. Werner Schulemann:
 Zur Erwiderung Skraups auf meine Bemerkungen
 zu seiner Arbeit¹⁾: Über Vitalfärbung etc.²⁾.**

(Eingegangen am 4. Mai 1917.)

Meine Einwände gegen die Arbeit¹⁾ Skraups bauten sich auf den Tatsachen auf, daß 1. Skraup die Literatur unvollständig^{*} berücksichtigt habe. 2. einer von mir angekündigten Arbeit vorgegriffen habe. Durch beide Tatsachen sei Skraup zu den unrichtigen Behauptungen gekommen; a) »doch ist es einleuchtend, daß die konstitutiven Einflüsse bei dem (meinem) komplizierten Ausgangsmaterial in ihren Einzelfaktoren wenig klar geworden sind«; b) »die Angaben von Schulemann, der durch Änderung des Lösungszustandes negative Farben zu positiven gemacht hat, sind bisher ohne den Beleg publizierter Versuche geblieben.«

Punkt 1 wird von Skraup korrigiert. Er habe die Arbeit³⁾ übersehen, obwohl er mir mitteilt, eine meiner späteren Arbeiten⁴⁾, in welcher die übersehene Arbeit S. 2 zitiert ist, gelesen zu haben. Aber auch diese gelesene Arbeit habe er als nur lose oder gar nicht mit dem von ihm behandelten Thema in Verbindung stehend nicht

¹⁾ B. 49, 2142 [1916]; 50, 402, 641 [1917].

²⁾ Daß »etc.« bedeutet, den vollen Titel im Original nachzulesen, dürfte doch auch Skraup bekannt sein. Wo soll da eine sinnentstellende Kürzung des Titels liegen?

³⁾ Deutsch. med. Woch. 1914, Nr. 30.

⁴⁾ Zeitschr. f. exp. Pathol. u. Therap. 1915, Bd. 17, Heft 3.