

die Substanz in Platten oder halbmond-artigen Scheiben bzw. in Nadeln vom Schmp. 184° (Zers. um ca. 200°) heraus. Die Mischprobe mit dem von Y. Asahina (l. c.) aus Styracit erhaltenen Osazon vom Schmp. 185° ergab keine Depression. Ausbeute 1.5 g.

0.1300 g Sbst.: 0.3037 g CO<sub>2</sub>, 0.0741 g H<sub>2</sub>O. — 0.1225 g Sbst.: 17.6 ccm N (21°, 767.6 mm).



Hrn. Prof. Dr. Y. Asahina, der uns für diese Untersuchung sein wertvolles Material zur Verfügung stellte und uns auch verschiedene gute Ratschläge erteilte, möchten wir auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank aussprechen. Ebenso sei Hrn. Direktor Matsumoto, der uns Erleichterungen bei dieser Untersuchung gewährte, bestens gedankt.

### 233. Heinrich Rheinboldt und Fritz Mott: Über Thionitrate, I. (vorläufige) Mitteil.: *tert.-Butyl-thionitrat*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C.SNO<sub>2</sub>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn, Anorgan. Abteilg.]  
(Eingegangen am 10. Juni 1932.)

Die den Salpetersäure-estern formal entsprechenden Thionitrate der Formel R.SNO<sub>2</sub> sind unbekannt. Zu ihrer Darstellung sind mehrere Wege denkbar, z. B. die Umsetzung von Mercaptanen oder Mercaptiden mit Nitrylchlorid (NO<sub>2</sub>Cl), entsprechend der Umsetzung dieser Verbindungen mit Nitrosylchlorid, die nach unseren Untersuchungen zu den Thionitriten führt<sup>1)</sup>, oder die Oxydation von Thionitriten. Der letzte Weg schien nach einem Befunde Lechers<sup>2)</sup> kaum gangbar zu sein wegen der enormen Empfindlichkeit der Thionitrite gegen Oxydationsmittel, deren Angriff die Trennung des Stickstoffs vom Schwefel bewirkt. Nachdem wir aber die bevorzugte Oxydations-Beständigkeit der Thionitrite tertiärer Radikale erkannt hatten<sup>3)</sup>, beschritten wir den Weg der direkten Oxydation von Thionitriten und berichten zunächst über die Darstellung von *tert.* Butyl-thionitrat.

*tert.-Butyl-thionitrit* lässt sich in Eisessig-Lösung durch rauchende Salpetersäure unschwer zu dem Thionitrat oxydieren. Dieses ist eine farblose, äußerst stechend riechende Flüssigkeit und im Verhältnis zu dem Thionitrit recht beständig.

Die Untersuchung der Thionitrate wird weiter fortgesetzt.

#### Beschreibung der Versuche.

Zu einer Lösung von 3.5 g *tert.-Butyl-thionitrit* in 12 ccm Eisessig gibt man 15 Tropfen rauchender Salpetersäure und erwärmt kurz auf dem siedenden Wasserbade, bis unter Dunkelfärbung der Lösung und Gasentwicklung eine ziemlich heftige Reaktion einsetzt. Nach ihrem Abklingen fügt man nochmals 10 Tropfen rauchender Salpetersäure hinzu und erwärmt die Lösung abermals kurze Zeit. Nun verschwindet die rotgrüne Farbe des Thionitrits sehr schnell, und es tritt ein charakteristischer, stechender Geruch

<sup>1)</sup> H. Rheinboldt u. Mitarb., B. 59, 1311 [1926]; Journ. prakt. Chem. [2] 130, 133 [1931]. <sup>2)</sup> H. Lecher u. W. Sieffken, B. 59, 1316, 1320 [1926].

<sup>3)</sup> H. Rheinboldt u. Fr. Mott, Journ. prakt. Chem. [2] 133, 330 [1932].

auf. Die nach beendeter Oxydation schwach gelb gefärbte Eisessig-Lösung wird mit viel Wasser versetzt, durchgeschüttelt und die entstandene Emulsion ausgeäthert. Die ätherische Lösung schüttelt man mehrmals mit Wasser aus und trocknet sie über wasser-freiem Kaliumcarbonat. Nach Abdunsten des Äthers unter verminderter Druck wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp.<sub>13</sub> des Thionitrats 54—54.5°. Ausbeute an analysenreinem Produkt 2.5 g.

0.1164 g Sbst.: 10.2 ccm N (22°, 764 mm). — 0.1434 g Sbst.: 12.8 ccm N (21°, 754 mm).  
— 0.1553 g Sbst.: 0.2660 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1402 g Sbst.: 0.2410 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1496 g Sbst.: 0.2554 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.4599 g Sbst. in 15.98 g Benzol: Gefrierpt.-Erniedrig. 1.0975°.

|   |   |          |                 |
|---|---|----------|-----------------|
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> NS (135.14). | Ber. N 10.37,                                       | S 23.72, | Mol-Gew. 135.1. |
|   | Gef. , , 10.19, 10.28, , , 23.53, 23.61, 23.45, , , |          | 134.8.          |

Die Analysen beziehen sich paarweise auf zwei Präparate getrennter Darstellung, der letzte S-Wert stammt von einem Präparat, das mehrere Tage alt war.

Das Thionitrat ist eine farblose, äußerst stechend riechende und zu Tränen reizende Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser. Unter Atmosphärendruck ist die Verbindung nicht unzersetzt destillierbar, bei etwa 150° zersetzt sie sich. Das Thionitrat ist löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Bei tiefer Temperatur krystallisiert die Verbindung in klaren Nadeln, die eine Länge von etwa 1 cm erreichen; diese schmelzen bei — 12°. Mit der Zeit zersetzt sich das Thionitrat unter allmählicher Ausbildung zweier dickflüssiger, nicht miteinander mischbarer Öle.

#### 234. Alfons Schöberl und Max Wiesner: Die Oxydation von Thio-milchsäure mit Wasserstoffsuperoxyd.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. Juni 1932.)

Thio-milchsäure wird sehr leicht durch Wasserstoffsuperoxyd zur Di-thio-dilactylsäure dehydriert. Dieses Disulfid existiert in zwei inaktiven Formen, einer Racem- und einer Mesoform, die beide aus racemischer Thio-milchsäure entstehen können. Das Verhältnis ist zugunsten der Racemsäure verschoben. Frühere Bearbeiter der vorliegenden Oxydation haben die Dehydrierung nur mit Jod, Ferrichlorid, Cuprisalz oder Sauerstoff<sup>1)</sup> vorgenommen. Insbesondere wurde von Lovén<sup>1)</sup> die Oxydation des Kaliumsalzes der Thio-milchsäure durch Stehenlassen an der Luft zur Darstellung des Disulfides empfohlen<sup>2)</sup>. Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Thio-milchsäure bei nur geringem Überschuß an Oxydationsmittel wird zunächst von der Wasserstoff-ionen-Konzentration der Reaktionslösung stark beeinflußt. In saurer Lösung erfolgt die Dehydrierung sehr langsam und scheint von der Anwesenheit von Schwermetall-Katalysatoren abhängig zu sein<sup>3)</sup>. In carbonat-alkalischer Lösung ist dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit außerordentlich groß. Es wird dies wohl mit den Dissoziationsverhältnissen der SH-Gruppe in Zusammenhang stehen<sup>4)</sup>. Die Oxy-

<sup>1)</sup> J. M. Lovén, Journ. prakt. Chem. [2] 29, 366 [1884], 78, 65 [1908]; E. Biilmann, A. 339, 359 [1905].

<sup>2)</sup> vergl. Th. Thunberg, Skand. Arch. Physiol. 30, 285 [1913].

<sup>3)</sup> Neben Fe-Salzen zeigen auch Cu-Salze peroxydatische Wirksamkeit.

<sup>4)</sup> vergl. E. Larssen, Ztschr. analyt. Chem. 79, 170 [1930].