

OM THIAMIDERNES KONSTITUTION

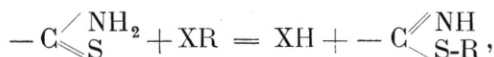
AF

EINAR BIILMANN

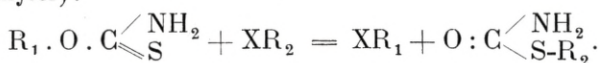
I.

Theoretisk Del.

I en tidligere Afhandling¹⁾ har jeg drøftet Spørgsmaalet om den almindelig antagne Tautomeri hos forskellige Thion- og Thiolforbindinger, i Særdeleshed hos Thiamiderne; en af de væsentligste Grunde til Antagelsen af Tautomeri ved denne Gruppe Forbindinger er som bekendt den Kendsgerning, at mange Thiamider ved Indvirkning af Halogenalkyler danne Iminothiolsyreæthere efter Skemaet (X = Halogen, R = Alkyl):

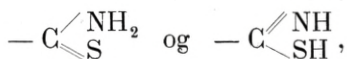


samt at Thionurethaner paa tildels analog Maade omdannes til Thiolurethaner efter Skemaet (R₁ og R₂ ens eller forskellige Alkyler):



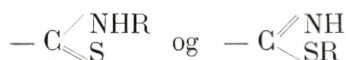
Af begge Arter Thiamider opstaar altsaa Thiolsyrederivater.

Skønt der ingen Grund foreligger til at antage, at Thiamiderne optræde desmotropt, altsaa i Ligevægtsisomeri mellem Formerne

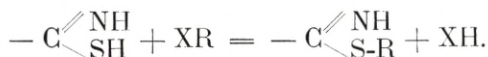


men alt tvertimod tyder paa, at man har at gøre med Tautomeri i dette Ords moderne Betydning, altsaa: Mangel paa Existens af en af to tænkelige isomere, der i Alkylderivater

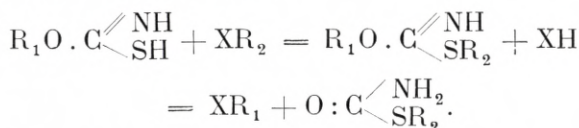
¹ Studier over organiske Svovlforbindinger (Kbhvn. 1904), S. 107—117.



begge kunne existere, antager man i Tidsskriftafhandlinger og toneangivende Lærebøger almindeligt, at Thiamiderne ved Omsætningen med Halogenalkyler „reagere paa tautomer Form“, som om de indeholdt Gruppen $-C \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{SH} \end{array}$. Reaktionen kommer da for de almindelige Thiamiders Vedkommende til at foregaa efter Skemaet:



Analogt forklares Reaktionen mellem Thionurethaner og Halogenalkyler ved Ligningen:



Man opnaar derved at faa Fænomenet udtrykt i en skematisk tiltalende Ligning og at faa Processen gjort til en gennem en Dobbeltdekomposition forløbende almindelig Substitutionsproces. For at Opstillingen af en saadan Ligning skal være berettiget, maa det imidlertid:

for det første bevises, at en Reaktion efter den antagne Ligning overhovedet kan ventes at kunne finde Sted, og for det andet maa det godtgøres, at Forbindelser med Gruppen $-C \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{S} \end{array}$ ikke kan tænkes at reagere med Halogenalkyler paa den foreliggende Maade.

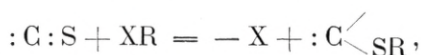
Begge disse Forudsætninger ere imidlertid ganske urigtige: den første, fordi man ingen Exempler kender paa, at uomtvistelige, frie Sulfhydrylgrupper reagere med Halogenalkyler efter Ligningen



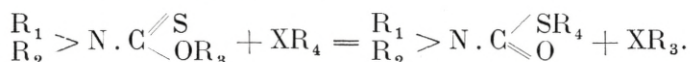
Og den anden Forudsætning er urigtig, idet det kan bevises, at netop Forbindelser med C:S-Gruppen reagere paa den foreliggende Maade.

Paavisningen heraf er det just, jeg har tilstræbt ved den Undersøgelse, hvis Resultater meddeles i nærværende Afhandling.

For at bevise, at virkelige Thiokarbonylforbindelser ved Indvirkning af Halogenalkyler kunne danne Alkylthiolforbindelser, idet



maa man naturligvis til Forsøgsmateriale vælge Thiokarbonylforbindelser, ved hvilke Muligheden for Tautomeri eller Desmotropi er udelukket. For Thiamidernes Vedkommende er dette Tilfældet med de N-disubstituerede Thiamider og Thionurethaner. Om disse sidste har WHEELER og DUSTIN¹⁾ vist, at de ved Indvirkning af Halogenalkyl kunne „omlejres“ til de isomere Thiolurethaner, idet:



WHEELER og DUSTINS Forsøg ere imidlertid ikke helt overbevisende, dels fordi R_3 er valgt lig R_4 og dels fordi Forsøgene ere mere omfattende end indgaaende. W. og D. kontrollere nemlig kun de anvendte Thionurethaner og de deraf dannede Thiolurethaner gennem en Kvælstofbestemmelse, der ofte afviger 5—10% af sin Værdi fra det beregnede. Da baade Thion- og Thiolforbindelserne mest ere nye Stoffer, er en saadan Kontrol selvfølgelig utilstrækkelig. Endvidere savnes Konstitutionsbevis for de forskellige Stoffer.

For mig har det paa Grund af mine tidligere Arbejder ligget nær som Undersøgelsesmateriale at anvende Derivater af Xanthogensyren, idet Forbindelser som f. Ex. Xanthogenateddikesyren $C_2H_5O \cdot CS \cdot SCH_2COOH$ indeholde Thiokarbonylgruppen og ikke kunne tænkes at „reagere paa tautomer Form“, da en saadan ikke er mulig. Ved at gaa ud fra saadanne Forbindelser har der desuden været den Fordel, at

¹ American chemical journal **24**, 424. 1900.

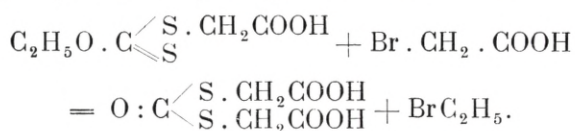
de slet ikke indeholde Kvælstof. De ere dog formelt analoge med Thionurethanerne:



og det har vist sig, at de reagere paa ganske samme Maade som disse med Halogenforbindelserne.

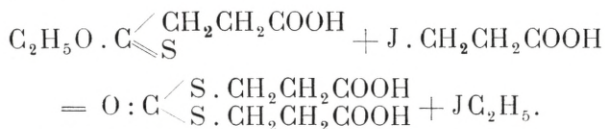
Idet jeg med Hensyn til alle Enkeltheder saavel angaaende Forsøgsbetingelserne som vedrørende de vundne Stoffers Analyse og Egenskaber maa henvise til den experimentelle Del af denne Afhandling, skal jeg kort anføre de Resultater, jeg er kommet til angaaende Reaktionens Forløb.

1°. Ved Ophedning af Xanthogenateddikesyre med Bromeddikesyre (til ca. 120°) foregaar Reaktionen efter Skemaet



Der opstaar altsaa her Dithiolkarbonateddikesyre, som tidligere er fremstillet af HOLMBERG¹⁾ ved Iltning af den af mig beskrevne Trithiolkarbonateddikesyre med Kaliumpermanganat. Udbyttet ved den nye Dannelsesmaade er 74.0% af det beregnede, saa at Dithiolkarbonateddikesyren let fremstilles ad denne Vej.

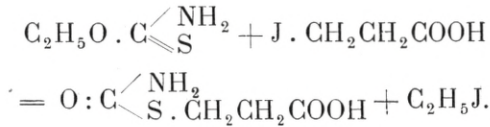
2°. Ved Ophedning af β -Xanthogenatpropionsyre med β -Jodpropionsyre opstaar analogt β -Dithiolkarbonatpropionsyre efter Skemaet:



Den tilsvarende Reaktion med Xanthogenamid og β -Jodpropionsyre har LANGLET²⁾ udført:

¹ BROR HOLMBERG: Om Tiokarbonglykolsyrer; akademisk Afhandling. Lund 1906. Side 44.

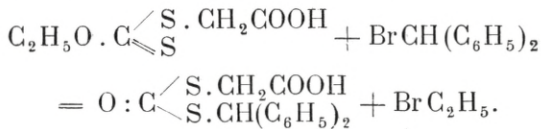
² Berichte d. deutschen chem. Ges. **24**, 3848 (1891).



β -Dithiolkarbonatpropionsyren er ikke tidligere fremstillet. Dens Konstitution blev bevist gennem en Hydrolyse med Alkali, hvorved dannedes Alkalikarbonat og Thiohydrakrylsyre. Efter Iltning til den tilsvarende Disulfidsyre kunde denne isoleres i beregnet Mængde.

Udbyttet ved Dannelsen af β -Dithiolkarbonatpropionsyre er ringere end ved Fremstillingen af den foregaaende Syre. Grunden hertil er i hvert Fald for en Del, at Æthyljodid ogsaa virker paa Xanthogenat-Syrerne. Dette har jeg paavist direkte ved Opvarmning af Xanthogenateddikesyre med Jodæthyl. Derved dannedes den med Xanthogenateddikesyre¹⁾ og Æthylthionthiolkarbonateddikesyre²⁾ isomere Æthyldithiolkarbonateddikesyre, der ikke tidligere er fremstillet. Jeg har dog endnu ikke haft Forbindelsen i fuldstændig ren Tilstand og maa derfor udsætte Beskrivelsen af den til senere.

3°. Ved Kogning af en Opløsning af Xanthogenateddikesyre og Difenylmethylbromid i Benzol dannes i Analogi med de to foregaaende Reaktioner den ikke tidligere fremstillede Difenylmethyldithiolkarbonateddikesyre, idet:



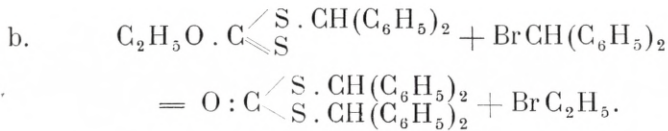
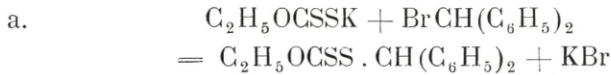
Forbindelsens Konstitution blev bestemt ved Hydrolyse med Alkali, Iltning af de derved dannede Merkaptaner (σ : Thioglykolsyre og Thiobenzhydrol) til de tilsvarende Disulfider og Bestemmelse af Mængden af hver af disse.

4°. Endelig har jeg ladet Difenylmethylbromid opløst i Benzol indvirke paa selve Kaliumxanthogenatet. Det maa

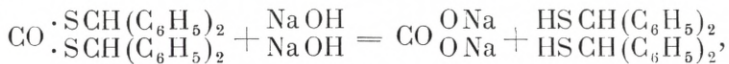
¹⁾ „Studier o. s. v.“ Side 7.

²⁾ HOLMBERG. l. c. Side 34.

antages, at der herved først opstaaer Difenylmethylxanthogenat, og at dette saa øjeblikkelig reagerer med endnu et Molekule Difenylmethylbromid. Thi selv om man anvender Overskud af Kaliumxanthogenat, er Reaktionsproduktet ikke Difenylmethylxanthogenat, men derimod Difenylmethyldithiolkarbonat. Heller ikke denne Forbindelse er fremstillet tidligere. Dens Dannelsesligninger er:



Da denne Forbindelses Dannelsesmaade intet Støttepunkt giver for Bedømmelsen af Konstitutionen, blev der anvendt særlig Omhu paa Bestemmelsen af de Stoffer, der opstaa af den ved Hydrolyse med Alkali (alkoholisk Natron). Under Henvisning til Enkelthederne desangaaende i den experimentelle Del skal jeg her anføre, at det viste sig, at Forbindelsen hydrolyseredes kvantitativt efter Ligningen:



hvilket paavistes ved kvantitativ Bestemmelse af den til Hydrolysen brugte Alkalimængde samt af Mængden af det dannede Natriumkarbonat og Thiobenzhydrol (det sidste ved Omdannelse til Disulfidet og Vejning af dette).

Det er øjensynligt, at der her haves en almindelig Methode til Fremstilling af mange Dithiolkulsyrederivater, en Gruppe Stoffer med kun faa hidtil kendte Repræsentanter, og som i mange Tilfælde vil kunne benyttes til Fremstilling af andre Svovlforbindelser. I den experimentelle Del er saaledes beskrevet en Fremstillingsmaade for Difenylmethyldisulfid af Difenylmethyldithiolkarbonat.

Sin største Interesse faar imidlertid den her beskrevne Reaktion mellem Xanthogensyrederivater og Halogenforbindelser derved, at den tydelig viser, at de almindelige Thiamiders og Thiourethanernes Reaktion med Halogenalkyler under Dannelse af Thiolforbindinger skyldes Tilstedeværelsen af en Thiokarbonylgruppe, ikke af en Sulphydrylgruppe. Efter dette er Thiamidgruppen $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{S} \end{array}$, ikke $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{SH} \end{array}$, skønt de Forbindelser, der opstaa deraf ved Indvirkning af Halogenalkyl, afledes af $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{SH} \end{array}$. Jeg kan godt gøre de Ord til mine, som WHEELER udtaler i en Afhandling om Indvirkningen af Halogenalkyl paa Imidoæthere:

„These striking results show that the method of preparation of a compound proves nothing in regard to its structure and that arguments concerning structure, based solely on the compound formed in a reaction, have no weight The tautomeric reaction in this cases, as in others, is undoubtedly nothing but a reaction by addition.¹

Denne Udtalelse kan suppleres med nogle Ord af WHEELERS Landsmand J. U. NEF fra dennes mesterlige Arbejde over „Die Chemie des Cyans und des Isocyans“:

„Die ganze Discussion in den letzten 25 Jahren über die Constitution der ringförmigen Verbindungen, sowie über Tautomerieerscheinungen beruht somit auf der Grundlage, dass man aus negativen experimentellen Resultaten (Nichtexistenz von Isomeren) positive Schlüsse zu ziehen versucht hat, — eine Grundlage, die selbstverständlich eine sehr unsichere ist. „Um das Verhalten einer organischen Verbindung zu erklären genügt eine Formel vollständig; und es giebt keine einzige Thatsache, welche beweist, dass eine Substanz nicht eine ganz bestimmte Constitution besitzt.²

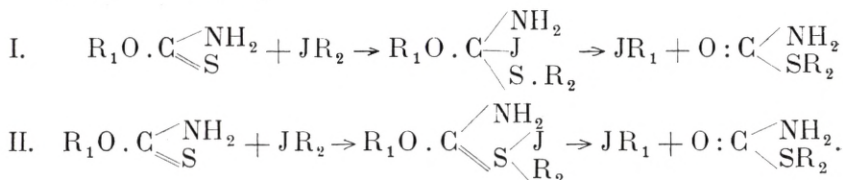
¹ WHEELER and JOHNSON: Rearrangement of Imido-esters, American Chemical Journal **21**, 186 og 187 (1899).

² Liebigs Annaler **287**, 354 og 353 (1895).

Mine ovenfor anførte Forsøgsresultater gøre disse Ord til Sandhed ogsaa i det Tilfælde af saakaldet Tautomeri, jeg i det her foreliggende Arbejde har haft Lejlighed til at belyse.

Naar Thiamidernes Reaktion med Halogenalkyler ikke kan hidrøre fra, at Thiamiderne reagere paa „tautomer Form“, maa den skyldes en Additions- og Subtraktionsreaktion, der ved Thionurethanerne og de her undersøgte Xanthogensyrederivater bestaar i Addition af Halogenalkyl og en derpaa følgende spontan Fraspaltning af Halogenalkyl, og det maa da søges afgjort, gennem hvilke Faser denne kombinerede Reaktion forløber.

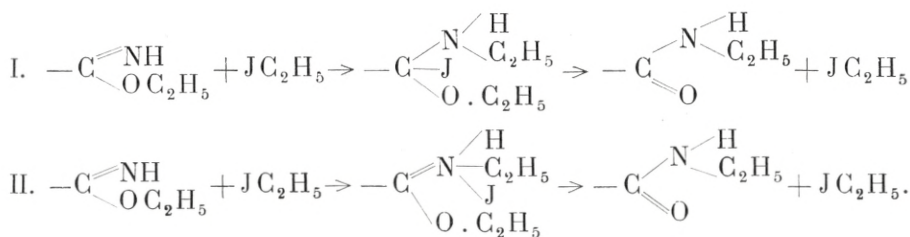
WHEELER har rejst dette Spørgsmaal for Thionurethanernes Vedkommende og opstillet følgende to Reaktionsskemaer (R_1 og R_2 = Alkyler):



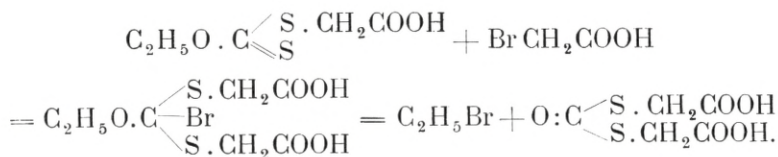
Medens den første af disse Reaktionen lader Additionen foregaa ved Dobbeltbindingen mellem Kulstof og Svovl, tænkes Additionen ved den anden altsaa at foregaa, idet divalent Svovl intermediært gaar over til tetravalent. I og for sig synes begge Forklaringer at have Mulighed for at være rigtige, og WHEELER slutter sig uden særlig Begrundelse til den sidste, medens jeg mener, at det første af disse Reaktionsskemaer er den rigtigste Forklaring, hvilket jeg skal begrunde ud fra nogle Forsøg af WHEELER. I sin allerede citerede interessante Undersøgelse over „Rearrangement of Imido-esters“, der indeholder meget af Betydning for Forstaaelsen af Amidernes Metalforbindelsers tilsyneladende uregelmæssige Reaktion med

¹ WHEELER og JOHNSON, American chemical Journal Bd. 21, 185.

Halogenalkyler, viser denne Forsker, at Imidoæthere ved Indvirkning af Halogenalkyler kunne „omlejres“ til Alkyl-Syre-amider. Benzimidoæthylæther, hvis Bygning utvivlsomt er $C_6H_5C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5 \end{array}$, giver saaledes ved Ophedning med Jodæthyl til 100° Æthylbenzamid, hvis Konstitution lige saa utvivlsomt er $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NHC_2H_5 \\ \diagdown O \end{array}$. En saadan Omlejring kan efter WHEELER tænkes at foregaa paa to Maader, nemlig:



Man ser, at disse Skemaer ere ganske analoge med de for Thionurethanernes Reaktion ovenfor anførte. WHEELER anvender uden nærmere Begrundelse Skema II, ved hvilket Reaktionen beror paa Kvælstofatomets Valensforandring fra 3 til 5. Men hvis dette var rigtigt, maatte det ventes, at Amiderne, der staa Aminerne nærmere, end Tilfældet er med Imiderne, maatte kunne addere Halogenalkyl under Forandring af Kvælstofatomets Valens, og dette er som bekendt ikke Tilfældet. Analogien mellem Imidoæthernes og Thionurethanernes Reaktion med Halogenalkyler kan derfor ikke skyldes Analogien mellem det divalente Svovlatom og Imidogruppen, men maa hidrøre fra den ogsaa andetstedsfra kendte Analogi mellem Gruppen $C = S$ og Gruppen $C = NH$, hvis Karakteristikum er Dobbeltbindingen. Der er derfor al Grund til at antage, at Angrebet finder Sted ved Dobbeltbindingen, og at Thionurethaner, Imidoæthere og Xanthogensyrederivater reagere analogt og efter Skemaet I (se ovenfor). For de her undersøgte Xanthogensyrederivater vil dette sige, at Reaktionen f. Ex. mellem Xanthogenateddikesyre og Bromeddikesyre foregaaer efter Skemaet:



Jeg skal derefter gaa over til Beskrivelsen af de Experimenter, hvis Resultater tjener som Begrundelse for den ovenfor givne teoretiske Udvikling. Ved Forsøgenes Udførelse har Hr. cand. polyt. JOHNS. WITT ydet mig en fortrinlig Assistance, for hvilken jeg tillader mig ogsaa paa dette Sted at bringe en hjertelig Tak.

II.

Experimentel Del.

1. Dithiolkarbonateddikesyre.



Denne Syre dannes af Bromeddikesyre og Xanthogenateddikesyre (se Side 86) saavel ved længere Tids Opvarmning paa Vandbad som, og hurtigere, ved Ophedning til højere Temperatur. Allerede ved 150° — 160° indtræder der imidlertid Sønderdelinger og udvikles en Luft, der fælder Barytvand og sværter Blyacetat (Karbonylsulfid eller en Blanding af Kulsyre og Svovlbrinte), og det Produkt, der vindes, er ikke af samme Art, som det nedenfor beskrevne, idet det er letopløseligt i Vand, men udkrystalliserer ved Afkøling, naar den vandige Opløsning først varmes nogen Tid med lidt Saltsyre. Dette tyder paa, at der finder en Hydrolyse Sted af et muligt Anhydrid. En Tilsætning af Saltsyre i Kulden bevirker ikke Fældning. Den bedste Maade at fremstille Syren paa er følgende:

$\frac{1}{10}$ Grammolekule Xanthogenateddikesyre (18 g.) blandet med lidt mere end $\frac{1}{10}$ Grammolekule Bromeddikesyre (14,5 g.,

ber. 13,9 g.) blev i en lille Kolbe varmet til 120° — 122° i $3\frac{1}{2}$ Time, idet der stadig lededes en langsom Strøm af tør Kul-syre ned til den smeltede Masses Overflade for saa vidt muligt at fjerne det ved Processen dannede Bromæthyl, der ogsaa reagerer med Xanthogenateddikesyren og derved danner Æthyl-dithiolkarbonateddikesyre (se Side 87). Allerede efter $1-1\frac{1}{2}$ Times Opvarmning er den oprindelig smeltede Blanding fast ved Badets Temp. (120°), skønt Xanthogenateddikesyre smelter ved $53-54^{\circ}$, Bromeddikesyre ved $50-51^{\circ}$, og Processen maa altsaa i alt væsentligt være til Ende. Under Ophedningen afdestillerer Bromæthyl, som ved et enkelt Forsøg fortættedes og identificeredes gennem en Kogepunktsbestemmelse.

Efter endt Ophedning vejede Remanensen 23,2 g., beregnet 21,6 g. Den større Vægt er en naturlig Følge af, at der er dannet noget Æthyl-dithiolkarbonateddikesyre, hvorfor en dertil svarende Mængde Bromeddikesyre ikke har faaet Lejlighed til at reagere under Fraspaltning af Bromæthyl og dermed følgende Vægttab. Efter Afkøling blev Massen udkogt med 25 cm^3 Benzol, idet der varmedes med Tilbagesvaler paa Vandbad i $2\frac{1}{2}$ Time. Heri opløses Xanthogenateddikesyre og den isomere Æthyl-dithiolkarbonateddikesyre samt Bromeddikesyre let, medens Dithiolkarbonateddikesyren er tungt-opløselig deri, især i Kulden. Efter Afkøling frafiltreredes derfor Opløsningen, Dithiolkarbonateddikesyren sugedes skarpt af, vaskedes med $3 \times 10\text{ cm}^3$ Benzol og tørredes ved svag Varme. Paa denne Maade vindes Syren som en hvid, krystallinsk Masse, der kun lugter ganske svagt, og som smelter ved $156^{\circ},6$ (korr.); HOLMBERG¹ angiver Smeltepunktet til 156° . Udbytte 15,6 g., beregnet 21 g., d. v. s. 74 $\%$. Hvis den anvendte Xanthogenateddikesyre er et ikke askefrit Raaprodukt, vil ifølge Fremstillingsmaaden den vundne Dithiolkarbonateddikesyre indeholde en ringe Askemængde. Analyse I er udført i et saadant, ved $156^{\circ},6$ smeltende Produkt, der senere viste

¹ l. c. S. 45.

sig at indeholde ca. 0,3% Askebestanddele. Syren kan da renses enten ved Omkrystallisation af Vand (Analyse II) eller nemmere og med mindre Tab ved at bringes i Beholderen paa et Fedtextraktionsapparat og udtrækkes med vandfri Æther. Ved Ætherens Fordampning bliver Syren da tilbage i ren Tilstand, og selvfølgelig faas den igen næsten uden Tab. Ved Anvendelse af 30 cm³ Æther paa 5 g. Syre kunde denne selv i Varmen langtfra holde sig opløst, men skilte sig under Extraktionen ud som en blændende hvid Krystalmasse.

Analysen af Forbindelsen gav følgende Resultater:

- I. 0,1617 g. Substans gav 0,1679 g. CO₂ og 0,0414 g. H₂O.
 0,1800 g. Substans gav 0,4001 g. BaSO₄.¹
- II. 0,1507 g. Substans gav 0,1592 g. CO₂ og 0,0391 g. H₂O.

C ₅ H ₆ O ₅ S ₂	Beregnet:	Fundet: I	II
C ₅ 60,00	28,55	28,32	28,81
H ₆ 6,06	2,88	2,86	2,90
O ₅ 80,00	38,06		
S ₂ 64,12	30,51	30,52	
210,18	100,00		

Da Syrens Konstitution fremgaar af HOLMBERGS Undersøgelse, var yderligere Forsøg desangaaende overflødige. Syren viste sig i enhver Henseende overensstemmende saavel med HOLMBERGS Angivelser, som med et Præparat, der til Sammenligning blev fremstillet efter den af HOLMBERG angivne Fremgangsmaade.

Dithiolkarbonateddikesurt Æthyl.



Denne Forbindelse har HOLMBERG² vundet ved Iltning af Trithiolkarbonateddikesyrens Æthylæther CS(SCH₂COOC₂H₅)₂

¹ Svovlbestemmelserne ere udførte efter ASBÓTH's Methode ved Ophegning med en Blanding af vandfri Soda og Natriumoverilte i Nikkeldigel. Metoden har været hurtig og tilfredsstillende og vil sikkert i mange vanskelige Tilfælde gøre bedre Fyldest end CARIUS' Methode.

² l. c. S. 48.

med Kaliumpermanganat. Forbindelsen lader sig ogsaa meget nemt fremstille af Dithiolkarbonateddikesyren:

4,2 g. Dithiolkarbonateddikesyre ($^{1/50}$ Grammolekule) opløstes i 20 cm³ absolut Alkohol; der tilsattes 4 Draaber koncentreret Svovlsyre og varmedes paa Vandbad og med Tilbagesvaler i 4 Timer. Efter Afkøling tilsattes Vand, og herved udskiltes Alkylsaltet som en Olie, der hurtig krystalliserede. Der tilsattes Sodaopløsning til alkalisk Reaktion, Alkylsaltet blev optaget i Æther, og denne blev fordampet ved lav Temperatur. Det krystallinske Raaprodukt vejede 3,5 g., beregnet 5,3 g. 3 g. af det omkrystalliseredes af 6 cm³ varm Alkohol. Ved Afkøling udskiltes dithiolkarbonateddikesurt Æthyl som blændende hvide Krystalnaale. Udbytte 2,15 g. Præparatet smeltede ved 49°,2 (korr.); HOLMBERG angiver 49°.

HOLMBERG har identificeret sit Præparat gennem en Svovlbestemmelse; her skal dets fuldstændige Analyse anføres:

0,1670 g. Substans gav 0,2509 g. CO₂ og 0,0763 g. H₂O.

0,1750 g. Substans gav 0,3055 g. BaSO₄.

C ₉ H ₁₄ O ₅ S ₂	Beregnet:	Fundet:
C ₉ 108,00	40,56	40,97
H ₁₄ 14,14	5,31	5,11
O ₅ 80,00	30,05	
S ₂ 64,12	24,08	23,97
<hr/> 266,26	<hr/> 100,00	

2. β -Dithiolkarbonatpropionsyre.



Denne Forbindelse er ikke tidligere fremstillet; den opstaar ved Ophedning af β -Xanthogenatpropionsyre med β -Jodpropionsyre (se Side 86).

$^{1/40}$ Grammolekule β -Xanthogenatpropionsyre (4,85 g.) varmedes med lidt mere end $^{1/40}$ Grammolekule β -Jodpropionsyre (5,1 g., beregnet 5,0 g.) paa samme Maade som angivet ved

Fremstillingen af Dithiolkarbonateddikesyren. Badets Temperatur var først i 6 Timer ca. 120° , derpaa i 3—4 Timer henimod 130° . Resten, der stivnede ved Afkøling til en blød Krystalmasse, blev opløst i 20 cm^3 Benzol. Heri er baade β -Xanthogenatpropionsyre og β -Jodpropionsyre letopløselige ogsaa ved alm. Temperatur, medens det dannede Dithiolkulsyrederivat er langt ringere opløseligt i Kulden end i Varmen. Opløsningen filtreredes fra nogle uopløste Fnug og udskilte ved Afkøling β -Dithiolkarbonatpropionsyre, som vaskedes med kold Benzol og tørredes ved svag Varme. Udbytte i to Forsøg henholdsvis 1,85 og 2,17 g., Smeltepunkt 105° . I et tredje Forsøg varmedes de anførte Mængder ca. 6 Timer til 130° . Der anvendtes noget mere Benzol ved Rensningen og blev paa denne Maade vundet et Produkt, som smeltede ved 115 — 116° . Udbyttet var 1,89 g. Det forholdsvis ringe Udbytte hidrører sikkert dels fra det dannede Jodæthyls Virkning paa Xanthogenatpropionsyren (se Side 87), men skyldes sikkert ogsaa i høj Grad, at Indblandingerne forhindre β -Dithiolkarbonatpropionsyrens Udkrystallisation.

Analysen udførtes i et af Vand omkrystalliseret Præparat: 2,17 g. af et Præparat med Smeltepunkt 105° opløstes i 7 cm^3 varmt Vand. Ved Afkøling udkrystalliserede Syren villigt. Udbytte efter Vaskning med lidt koldt Vand og Tørring over Klorkalcium 1,5 g. med Smeltepunkt 109° .

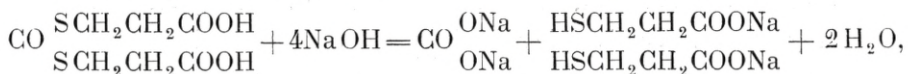
0,1596 g. Substans gav 0,2054 g. CO_2 og 0,0598 g. Vand.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}_2$	Beregnet:	Fundet:
C_7 84,00	35,26	35,10
H_{10} 10,10	4,24	4,19
O_5 80,00	33,58	
S_2 64,12	26,92	
238,22	100,00	

Syrens Konstitution blev bestemt ved Hydrolyse med alkoholisk Natron:

1,19 g. β -Dithiolkarbonatpropionsyre ($1/200$ Grammolekule) opløstes i 100 cm^3 Alkohol og der tilsattes 25 cm^3 ca. normal alkoholisk Natron, hvormed varmedes under Tilbagesvaling en Time. En Del af Alkoholene afdestilleredes derpaa; til den tilbageværende Blanding blev sat 17 cm^3 normal Saltsyre. Derpaa iltedes den ved Hydrolysen dannede Thiohydrakrylsyre med Jod; men heraf brugtes i Overensstemmelse med Thiohydrakrylsyrens ofte iagttagne lette Iltelighed¹ kun ca. 80% af den beregnede Mængde. Endelig tilsattes noget Vand; den tilbageværende Alkohol afdestilleredes, og den vandige Vædske, som allerede ved Afkøling β -Disulfidpropionsyre som et fyldigt, krystallinsk Bundfald, blev ekstraheret med Æther. Ved Ætherens Afdampning blev β -Disulfidpropionsyren tilbage. Den vejede efter Tørring over Klorkalcium $1,05 \text{ g.}$, hvilket netop er $1/200$ Grammolekule af denne Syre.

Hydrolysen maa altsaa foregaa efter Ligningen



og Forsøget er saaledes et Bevis for den antagne Konstitution.

Syren er, som nævnt, lettere opløselig i varmt Vand end i koldt og kan omkrystalliseres af Vand. Den udskilles da som en filtet, blændende hvid Krystalmasse, der under Mikroskopet ses som haarfine, ikke særlig karakteristiske Naale.

I Alkohol opløses Syren meget let; ligeledes er den letopløselig i Iseddike, Eddikeæther, Acetone, Æther og Kloroform, og Opløsningerne heri give om end med forskellig Lethed Bundfald ved Tilsætning af Benzin.

I Benzol er den den rene Syre tungtopløselig i Varmen og endnu tungere i Kulden. Raaproduktet viser derimod en langt større Opløselighed, især i varm Benzol.

Der er næppe Tvivl om, at man vil kunne opnaa et bedre Udbytte ved Fremstillingen af β -Dithiolkarbonatpropionsyren;

¹ LOVÉN, Journal f. praktische Chemie [2] 29,377; BILLMANN: Kgl. danske Vidensk. Selsk. Oversigter 1905, Nr. 3, Side 221.

naar jeg ikke nu har villet ofre mere Arbejde og Materiale derpaa, er det, fordi ikke det præparative Resultat, men Reaktionsstudiet er Hovedsagen ved den her foreliggende Undersøgelse, og de beskrevne Forsøg i denne Henseende er fyldestgørende.

3. Difenylmethyldithiolkarbonateddikesyre.



Denne Forbindelse er ikke tidligere fremstillet; den blev vundet ved Indvirkning af Difenylmethylbromid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHBr}$ paa Xanthogenateddikesyre (se Side 87).

Hvad det første af disse Udgangsmaterialer angaar, er der Grund til at nævne, at Difenylmethan meget let vindes paa den af COHEN og HIRST¹ angivne Maade ved Indvirkning af amalgamerede Aluminiumspaner paa en Blanding af Benzol og Benzylklorid, samt at Omdannelsen af det til Difenylmethylbromid forløber glat, naar man følger BALSOHN og FRIEDEL's Angivelser². Ved de her beskrevne Forsøg er udelukkende benyttet Difenylmethylbromid, som var rensat ved Destillation i Vakuum³.

Ifølge NEFS Angivelser er Difenylmethylbromid et ualmindelig villigt reagerende Stof; i Overensstemmelse hermed har man ikke nødvendig at opvarme det med Xanthogenateddikesyre til en høj Temperatur som den, der anvendtes ved de to foregaaende Forbindelsers Fremstilling. Stofferne reagere villigt med hinanden, naar en Opløsning af dem i Benzol opvarmes til Kogning. Fremstilling af den nye Syre udføres paa følgende Maade:

$\frac{1}{20}$ Grammolekule Xanthogenateddikesyre (9 g.) og noget over $\frac{1}{20}$ Grammolekule Difenylmethylbromid (13,8 g.; beregnet 12,3 g.) opløses i 35 cm³ Benzol, og Opløsningen varmes med Tilbagesvaler paa Vandbad i $2\frac{1}{4}$ Time. Den filtreres derpaa

¹ Journ. Chem. Soc. **67**, 826 (1895).

² Bull. Soc. Chim., Paris **33**, 339 (1880).

³ NEF, Liebigs Annaler, **298**, 232 (1897).

varm fra en ringe Uklarhed og henstilles til langsom Afkøling. I Løbet af ca. 12 Timer udskilles da Difenyldithiolkarbonateddikesyren som hvide Krystalvorter, der let knuses ved Tryk med en Spatel. Syren filtreres fra paa Planfilter og vaskes med lidt kold Benzol. Efter Afsugning tørres den ved svag Varme. Udbytte 6,8 g. med Smeltepunkt 129—130°. Denne Syre er ifølge sit Smeltepunkt næsten ren, idet den rene Syre (se nedenfor) fandtes at smelte ved 130°,6.

Man kan rense Syren ved at opløse den i lidt Æther og ryste denne Opløsning med lidt mere end den til Syrens Neutralisation fornødne Mængde Normalnatron. Syren gaar da over i den vandige Alkaliopløsning, medens Urenhederne forbliver i den ætheriske Opløsning. Ved Overmætning af den alkaliske Opløsning med Saltsyre udskilles Difenyldithiolkarbonateddikesyren som en Olie, der hurtig krystalliserer fuldstændig. Krystallerne filtreres fra, vadskes med koldt Vand, hvori Syren er næsten uopløselig, suges af og tørres i Exsikator. Tabet ved denne Rensning er kun ca. 5 0/0, og det rensede Produkt smelter som anført ved lidt højere Temperatur (130°,6) end Raaproduktet og i Modsætning til dette ganske skarpt.

Af Moderluden fra den første Udkrystallisation faas ved Benzolets Afdampning en halvkrystalliseret Rest, som ved Rensning med Æther og Alkali som ovenfor giver endnu ca. 2,7 g. af Syren, dog med lavere Smeltepunkt.

Den nye Forbindelses Sammensætning blev bestemt ved følgende Analyser, der udførtes i et ved 130°,6 smeltende Præparat:

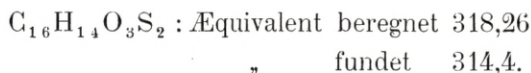
0,1527 g. Substans gav 0,3389 g. CO₂ og 0,0613 g. H₂O.

0,1585 g. Substans gav 0,2327 g. BaSO₄.

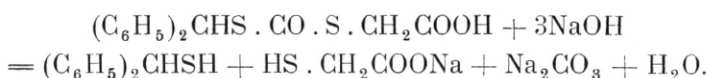
C ₁₆ H ₁₄ O ₃ S ₂	Beregnet:	Fundet:
C ₁₆ 192,00	60,33	60,53
H ₁₄ 14,14	4,44	4,49
O ₃ 48,00	15,08	
S ₂ 64,12	20,15	20,16
318,26	100,00	

Desuden bestemtes Syrens Æquivalent ved Titring i alkoholisk Opløsning med Baryt og Fenolftalein:

0,2875 g. Substans neutraliseredes af 9,10 cm³ 0,1005-normal Baryt.



Endelig bestemtes Forbindelsens Konstitution ved Hydrolyse med alkoholisk Natron, hvorved opstod Natriumkarbonat, Thiobenzhydrol og thioglykolsurt Natron:



At dette er Reaktionsligningen, fremgaar af følgende Forsøg:

¹/₁₀₀ Grammolekule Difenylmethyldithiolkarbonateddikesyre (3,18 g.) opløstes i 35 cm³ absolut Alkohol, der tilsattes 50 cm³ omtrent normal alkoholisk Natron og varmedes i 3 Timer paa Vandbad under Tilbagesvaling. Derefter afdestilleredes det meste af Alkoholen, og til Resten sattes Saltsyre, dog ikke mere, end at Reaktionen endnu var alkalisk. Thiobenzhydrolet og det ved dettes Iltning (med Luftens Ilt) dannede Difenylmethyldisulfid udrystedes med ialt 150 cm³ Æther og iltedes med Jod under Tilsætning af noget Vand. Ved Afdampning af den ætheriske Opløsning blev vundet 1,85 g. Difenylmethyldisulfid med Smeltepunkt 152°,6, beregnet 1,99 g. Den til Iltningen forbrugte Jodmængde var 85 % af den beregnede; Afgivelsen skyldes den anførte Indvirkning af Luftens Ilt.

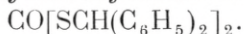
Den vandige, alkaliske Opløsning indeholdt Thioglykolsyre og gav dennes Reaktionen. Thioglykolsyremængden bestemtes ved Iltning med Jod, hvorved dannes Disulfideddikesyre. Der brugtes hertil 10,0 cm³ 0,985-normal Jodopløsning, beregnet 10,15 cm³.

Om Difenylmethyldithiolkarbonateddikesyrens Opløselighedsforhold skal følgende anføres:

I Alkohol og Acetone opløses den let; ligeledes er den temmelig let opløselig i Æther og varm Benzol, kun i ringe Grad derimod i kold Benzol og næsten ikke i Vand eller Benzin.

Ved stærk Ophedning sønderdeles Forbindelsen og antager derved en grøn Farve (sml. Difenyldithiolkarbonat).

4. Difenyldithiolkarbonat.



Denne Forbindelse er ikke tidligere fremstillet; den faas ved Indvirkning af fast Kaliumxanthogenat paa en Opløsning af Difenyldithiolbromid i kogende Benzol. Reaktionsligningerne ere angivne Side 88; det ses, at der anvendes 2 Molekuler Difenyldithiolbromid paa 1 Molekule Kaliumxanthogenat.

25 g. Difenyldithiolbromid opløses i 50 cm³ Benzol, og der tilsættes 8,8 g. Kaliumxanthogenat, d. v. s. 10 % mere end beregnet. Blandingen varmes med Tilbagesvaler paa kogende Vandbad 2 Timer. Derpaa tilsættes yderligere 1 g. ganske fint pulveriseret Kaliumxanthogenat og koges endnu 2 Timer. Opløsningen giver da kun ganske svag Bromidreaktion. Den filtreres fra Bromkalium og Overskud af Kaliumxanthogenat, Bundfaldet vaskes med lidt Benzol, og den samlede Opløsning afdampes i en Skaal paa Vandbad, indtil alt Benzol er fjernet, og den oprindelig smeltede Rest stivner fuldstændig ved Vandbadets Temperatur. Raaudbyttet er ifølge Fremgangsmaadens Natur nær det teoretiske, og det raa Produkt smelter over 100°; det har en svagt grønlig Farve. Raaproduktet renses ved at koges paa Vandbad og med Tilbagesvaler i nogen Tid med 75 cm³ absolut Alkohol; derpaa lader man uden Filtrering det hele afkøles, og først nu filtrerer man Difenyldithiolkarbonatet fra. Man faar da 14,2 g. af et Produkt, der har Smeltepunkt 134°,8.

Dette Produkt er fuldtud rent nok til de fleste Anvendelser; men Forbindelsen kan faas endnu renere ved OmkrySTALLISATION af Alkohol. Til Analyserne er anvendt et paa denne Maade rensed Produkt. Det smeltede ved 135°,8.

At Forbindelsen har den angivne Sammensætning, fremgaar af følgende Bestemmelser:

0,1612 g. Substans gav 0,4486 g. CO_2 og 0,0750 g. H_2O .

0,1518 g. Substans gav 0,1679 g. BaSO_4 .

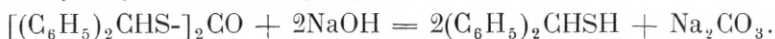
$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{OS}_2$	Beregnet:	Fundet:
C_{27} 324,00	76,00	75,89
H_{22} 22,22	5,21	5,20
O 16,00	3,75	
S_2 64,12	15,04	15,19
426,34	100,00	

En Molekulebestemmelse gav følgende Resultat:

0,8910 g. Substans opløst i 15,80 g. Acetone gav Kogepunktsforhøjelsen $0^\circ,184$. (Mol. Forh. $17^\circ,1$).

Molekulvægt:	Beregnet:	Fundet:
$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{OS}_2$	426,34	414.

Efter at Forbindelsens empiriske Formel saaledes var bestemt, blev Konstitutionsformlen fastslaaet ved Hydrolyse med alkoholisk Natron, hvoraf Difenylmethyldithiolkarbonatet fandtes at hydrolyseres efter Ligningen



Til Undersøgelsen anvendtes $\frac{1}{100}$ Grammolekule Difenylmethyldithiolkarbonat, som opløstes i 300 cm^3 absolut Alkohol, tilsattes 50 cm^3 0,980-normal alkoholisk Natron og varmedes til Kogning med Tilbagesvaler 2 Timer paa Vandbad. Hydrolysens Forløb bestemtes paa følgende Maade:

a. *Natriumkarbonat*. Efter at Reaktionsblandingen var afkølet ved rolig Henstand, frafiltreredes det udskilte Natriumkarbonat paa vejlet Filter. Det vadskedes med Alkohol og tørredes ved 100° . Vægt 1,10 g. Beregnet for $\frac{1}{100}$ Grammolekule 1,06 g. Karbonatmængden i Bundfaldet bestemtes ved Opløsning i Vand og Titring med normal Saltsyre. Brugt 20 cm^3 Syre beregnet for $\frac{2}{100}$ Æquivalent: 20 cm^3 .

b. *Alkaliforbrug*. Til Hydrolysen bruges efter Reaktionsligningen $\frac{2}{100}$ Æquivalenter Base, der, som vist, er udfældet

som Natriumkarbonat. At der ikke er dannet andre Syrer end Kulsyre, vistes ved Bestemmelse af Alkalimængden i den frafiltrerede alkoholiske Opløsning, som til Neutralisation (Fenolftalein) brugte 28,5 cm³ Normalsyre; den beregnede Mængde er 29,0 cm³.

c. *Thiobenzhydrol*. Dette blev isoleret paa følgende Maade. Den neutraliserede, alkoholiske Opløsning blev atter gjort svagt sur, og Thiobenzhydrolet iltedes derpaa til Difenylmethyldisulfid ved Tilsætning af en 0,985-normal Opløsning af Jod i Jodkalium. Af denne brugtes 18,5 cm³, beregnet 20,3 cm³. Afvigelsen er en naturlig Følge af, at Thiobenzhydrolet delvis var iltet af Luftens Ilt. Derpaa afdampedes en Del af Alkoholen, og til Resten sattes Vand, hvorved udfældedes et hvidt Bundfald, der var Difenylmethyldisulfid (om dette se nedenfor). Efter Frafiltrering, Vadsugning med Vand og Tørring vejede det 3,6 g., beregnet 3,98 g. (¹/₁₀₀ Grammolekule).

Hermed er det godtgjort, at den vundne Forbindelse har den angivne Konstitutionsformel.

Difenylmethyldithiolkarbonatet er et fuldstændig hvidt, krystallinsk Stof; af en Opløsning i varm Alkohol udskilles det ved Afkøling som Knipper eller stjerneformede Aggregater af hvide Krystalnaale.

I Vand er det uopløseligt. Derimod opløses det let af kold Benzol, Taluol og Kloroform, og Opløsningerne heri give Bundfald ved Tilsætning af Benzin. Opløsningen i Kloroform fældes ogsaa og næsten fuldstændig af Alkohol: 5 g. Difenylmethyldithiolkarbonat opløstes i 7 cm³ Kloroform og fældedes med 25 cm³ absolut Alkohol. Der genvandtes paa denne Maade 4.7 g.

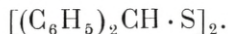
Af varm Iseddike, Eddikeæther og Acetone opløses Forbindelsen let, af kold langt mindre.

I Æther og Alkohol er den tungtopløselig selv i Varmen og meget tungtopløselig ved almindelig Temperatur.

Ejendommeligt er det, at Forbindelsen ved Ophedning omdannes til et intensivt blaat Stof; det er sandsynligt, at der

dannes Thiobenzofenon, da denne Forbindelse er blaa; men Sagen er endnu ikke undersøgt nærmere.

Difenylmethyldisulfid.



Denne Forbindelse, som dannes sammen med andre Stoffer ved Indvirkning af Svovlammonium paa Benzofenon eller af Kaliumsulfhydrat paa Benzofenonklorid¹, faas, som vist ovenfor, let ved Indvirkning af alkoholisk Alkali paa Difenylmethyldithiolkarbonat og Iltning af det dannede Thiobenzhydrolet med Jod. Forbindelsen kan efter ENGLERS Angivelse renses ved KrySTALLISATION af Alkohol; men da den i den temmelig rene Tilstand, hvori den opstaar ved den her anvendte Fremgangsmaade, er meget tungtopløselig selv i varm Alkohol (1 g. krævede ca. 125 cm³ kogende, absolut Alkohol), er det bekvemmere at rense Disulfidet ved at opløse det i varm Kloroform og fælde Opløsningen med absolut Alkohol: 1 g. gav ved Opløsning i 5 cm³ varm Kloroform og Fældning med 15 cm³ Alkohol 0,91 g. Disulfid med Smeltepunkt 152°.

Foruden gennem Smeltepunktet identificeredes Forbindelsen ved en Forbrændingsanalyse.

0,1074 g. Substans gav 0,3073 g. CO₂ og 0,0562 g. Vand.

C _{2,6} H _{2,2} S ₂	Beregnet:	Fundet:
C _{2,6} 312,00	78,32	78,04
H _{2,2} 22,22	5,58	5,85
S ₂ 64,12	16,10	
398,34	100,00	

Jeg har ogsaa forsøgt at isolere selve Thiobenzhydrolet (C₆H₅)₂CHSH i ren Tilstand; men skønt det ved Hydrolysen af Difenylmethyldithiolkarbonat opstaar som eneste Merkaptan, bragte dennes lette Iltelighed Forsøg i denne Retning til at strande.

¹ ENGLER, Berichte d. deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 922. (1878).