

Das specifische Gewicht unseres Aethers ist bei $0^{\circ} = 0.9048$ bei $15^{\circ} = 0.9827$.

Natrium wird sehr lebhaft von demselben gelöst, indem Wasserstoff entweicht. Versuche, namentlich um die dem Aether entsprechende Ketonsäure (Propionyl-propionsäure) sowie andere Derivate des Aethers zu erhalten, für welche bisher das Material nicht ausreichte, sollen den Gegenstand weiterer Mittheilungen bilden ¹⁾.

In zwei Punkten unterscheidet sich unser Aether vom Acetessigäther; er giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und wird von Quecksilberoxyd nicht in Quecksilberderivate umgewandelt.

Wenn man den Acetessigäther mit Quecksilberoxyd, am besten mit frischgefälltem schüttelt, so erwärmt er sich lebhaft und erstarrt zu einer weissen unlöslichen Masse. Derselbe erwies sich durch Analyse als ein Gemenge der von Lippmann beschriebenen Verbindung $(\text{C H}_3 \text{ C O C H} . \text{C O O C}_2 \text{ H}_5)_2 \text{ Hg}$ mit einer quecksilberreicheren, vermuthlich $(\text{C H}_3 \text{ C O} . \text{C} . \text{C O O C}_2 \text{ H}_5) \text{ Hg}$.

Mit dem Propionyl-propionsäure-äther gelingt es nicht, eine ähnliche Verbindung zu erzeugen.

Eine Frage, welche mit der Einwirkung des Natrium auf Säureäther nahe zusammenhängt, ob nicht auch die Aldehydäther (Acetale) von Natrium entsprechend umgewandelt werden, können wir nach Versuchen mit Acetal, Methylacetal und Methyl-Aethylacetal negativ beantworten. Keine dieser Substanzen wird von Natrium angegriffen.

183. Th. Norton und A. Oppenheim: Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Acetessigäther.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCXXVII.)

Vorgetragen in der Sitzung vom 26. März von Hrn. Oppenheim.

Dass Schwefelkohlenstoff mit dem Rohprodukt der Einwirkung des Natriums auf Essigäther lebhaft reagirt, ist bereits vor mehreren Jahren von einem von uns gemeinsam mit Hrn. Pfaff hervorgehoben worden. Auch reiner Natriumacetessigäther wird von Schwefelkohlenstoff angegriffen. Im letzteren Falle konnte das Einwirkungsprodukt jedoch nicht krystallinisch erhalten werden und wir zogen es daher vor, den rohen Natriumessigäther, bekanntlich ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetessigäther, mit Schwefelkohlenstoff zu behandeln. Die Einwirkung ist bereits bei schwacher Erwärmung eine sehr lebhaft. Das feste dunkelbraune Produkt ward abfiltrirt

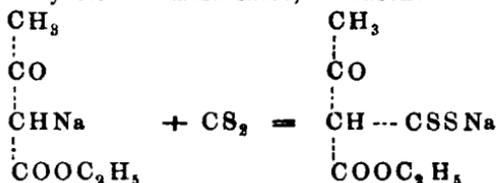
¹⁾ Da ich genöthigt bin meine Arbeiten während einiger Zeit zu unterbrechen, so wird zunächst Hr. Hellon diese Versuche weiterführen. Oppenheim.

und mit wenig kaltem Wasser gewaschen bis eine hellrothe Masse übrig blieb.

Aus dem sehr dunkel gefärbten Filtrat, welches auf Säurezusatz Schwefelwasserstoff entwickelt und zum grössten Theil wohl aus den bekannten Zersetzungsprodukten des xanthogensauren Natrons (thio-kohlensaurem Natrium) und aus Schwefelnatrium besteht, konnte durch weiteres Eindampfen und Umkrystallisiren kein reines Produkt gewonnen werden.

Die Untersuchung musste sich desshalb auf den hellgefärbten Rückstand beschränken. Derselbe ward durch Umkrystallisiren aus Wasser in schönen ziegelfarbigem Nadeln mit grünlichem Reflex erhalten.

Die Hoffnung, einfach das der folgenden Gleichung entsprechende Derivat, eine acetylrte Thiomalonsäure, zu haben:

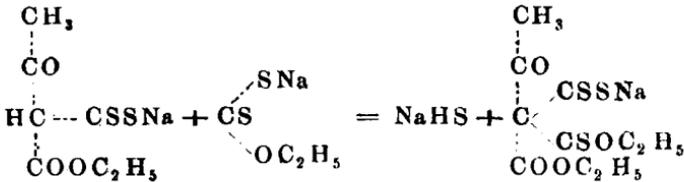


sollte sich nicht bestätigen. Es ergab sich vielmehr, dass die Substanz auf ein Atom Natrium nicht zwei sondern drei Atome Schwefel enthält. Dies Resultat ward durch Darstellung des Calciumsalzes bestätigt, kleiner schön kirschrother Nadeln, die beim Mischen einer concentrirten Chlorcalciumlösung mit der Lösung des Natriumsalzes allmählich auskrystallisiren. Achtzehn Bestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel, Natrium und Calcium stimmen mit der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{S}_3\text{NaO}_4$, resp. $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{S}_3\text{O}_4)_2\text{Ca}$ nahe überein.

Die in Wasser kaum lösliche Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_3\text{O}_4$ durch Salzsäure aus dem Natriumsalze gefällt, bildet dunkelorange-rothe perlmutterglänzende Schuppen (sehr ähnlich dem Azobenzol). Sie zersetzt sich leicht beim Eindampfen ihrer Lösungen in Alkohol oder Essigäther, worin sie sehr löslich ist. Dabei bildet sich in kleiner Menge eine schön grün reflectirende krystallisirte und eine amorphe rothe Substanz, beide sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und bisher nicht weiter untersucht. Die Analysen der Säure führten deshalb zu weniger übereinstimmenden Resultaten als diejenigen ihrer Salze.

Mit Quecksilberchlorid, Bleinitrat und concentrirter Zinksulfatlösung giebt das Natriumsalz orange gefärbte Niederschläge, mit Eisensalzen braune, mit Silbernitrat einen dunkelrothen leicht braun werdenden, mit Kupfersulfat einen schwarzen Niederschlag.

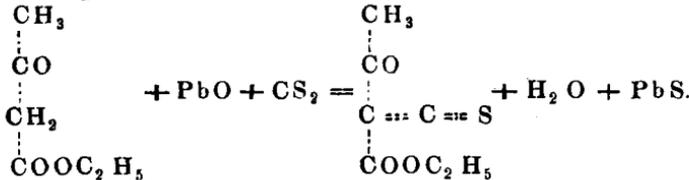
Die obige Formel kann durch Austritt von SNaH aus der gesuchten oben formulirten Thiosäure und Natriumxanthogenat und Aneinanderlagerung der Reste erklärt werden.



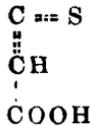
Beim Kochen mit Natronlauge am Rückflusskühler, wobei das Salz zuerst eine purpurrothe Farbe annimmt, die später verschwindet, entstehen reichliche Mengen von Alkohol und das Salz einer neuen, in Wasser sehr leicht löslichen orangeröthen Säure, die den Gegenstand weiterer Untersuchungen bildet.

Sehr merkwürdig ist die gleichzeitige Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und von Metalloxyden (Bleioxyd oder Zinkoxyd) auf Acetessigäther, welche im geschlossenen Rohr schon bei 100° statt hat. Es bildet sich dabei wenig Kohlenoxysulfid und eine harte Masse meist Bleisulfid, aus welcher kochender Alkohol ein Product aufnimmt, das in schönen, wolligen, kleinen, strohgelben Nadeln krystallisirt und trotz eines etwas irregulären Schmelzpunktes sehr scharfe analytische Resultate giebt.

Bei 152° weich werdend, erleidet es zwischen 156 und 162° völlige Schmelzung. Die Analysen führen auf die Formel $\text{C}_7\text{H}_8\text{S}_3\text{O}_3$ und Bildung und Constitution entsprechen demnach der Gleichung



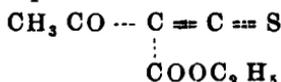
Es wäre dies das Acetylderivat einer Säure von der Formel



Die Einwirkung von alkoholischem Kali und Quecksilberoxyd auf die beschriebene Substanz, welche den Gegenstand weiterer Untersuchungen bildet, ist eine sehr schwierige.

Für die soeben beschriebenen Verbindungen schlagen wir zunächst folgende Namen vor: für die Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_3\text{O}_4$ den Namen: Thiorufinsäure und für ihre Salze den: thiorufinsaure Salze, um dadurch die lebhaftere Farbe dieser Verbindungen und die Rolle auszudrücken, welche der grössere Theil des Schwefels in ihnen spielt.

Die Constitution dieser Substanzen durch ihre Benennung auszudrücken, möchte sich für's Erste nicht empfehlen, sowohl ihrer Complication wegen, als auch, weil zur vollständigeren Kenntniss ihrer Constitution noch weitere Versuche nöthig sind, welche bei der geringen Ausbeute (10 pCt. des angewandten Natriums an thiorufinsaurem Natrium) bisher noch nicht angestellt werden konnten. Dagegen lässt sich der Körper



leicht durch einen rationellen Namen bezeichnen.

Geben wir der noch nicht erhaltenen Säure $\text{S} = \text{C} = \text{CH} \dots \text{COOH}$, deren acetylrter Aether er ist, den Namen: Thiocarbo-essigsäure, so wird man ihn als Thiocarbo-acetessigäther bezeichnen müssen. Die Ausbeute an dieser Substanz ist günstiger; sie entspricht etwa 6 pCt. des angewandten Acetessigäthers, mit dessen Ueberschuss das bei der Reaction entstehende Schwefelblei durchtränkt ist.

Correspondenzen.

184. G. Wagner, aus St. Petersburg am 14/26. März.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am
10/22. März 1877.

Es werden folgende Untersuchungen der HH. A. Eltekoff und G. Lagermark aus dem chemischen Laboratorium der Universität in Charkow verlesen:

Hr. A. Eltekoff hat einige Derivate des von Hr. A. Butlerow, durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Isobutylbromür, hergestellten Isocrotylbromürs $((\text{CH}_3)_2 \text{C} = \text{CH} \text{ Br})$ studirt. Diese Verbindung zeigt bekanntlich ein von den anderen substituirten Kohlenwasserstoffen abweichendes Verhalten gegen Haloidwasserstoff entziehende Mittel. Unfähig durch Bromwasserstoffabspaltung in ein Crotonylen überzugehen, liefert sie, wie Hr. Butlerow gezeigt hat, mit Natriumäthylat behandelt, das sogenannte Aethylisocrotyloxyd $[(\text{CH}_3)_2 \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{OC}_2 \text{H}_5]$. In der Absicht, den Aether in Isocrotyl- und Aethylalkohol umzuwandeln, behandelte ihn Hr. Butlerow mit schwacher Schwefelsäure, erhielt aber dabei, statt der erwarteten Alkohole, eine Flüssigkeit, welche gegen 60° siedete, mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung bildete und nach Aceton roch. Diese merkwürdige Reaction hat Hr. Eltekoff wiederholt und