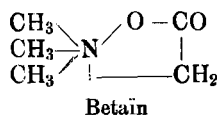
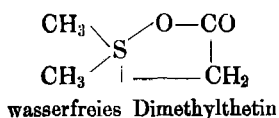


356. Alfred Delisle: Ueber Thetincarbonensäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

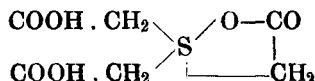
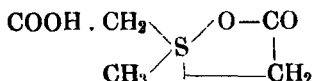
(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor nahezu 15 Jahren haben Crum Brown und Letts¹⁾ eine Reihe homologer schwefelhaltiger Verbindungen beschrieben, die ihrer Constitution nach dem Betaïn sehr nahe stehen und daher den Namen »Thetine«, an Thio und Betaïn erinnernd, erhalten haben:



Die Thetine sind Körper von schwach basischen Eigenschaften, deren bromwasserstoffsäure Salze durch Zusammenbringen von Methylsulfid, Aethylsulfid u. s. w. mit Bromessigsäure erhalten werden.

Von dem Dimethylthetin leiten sich nun die folgenden Carbonensäuren ab:



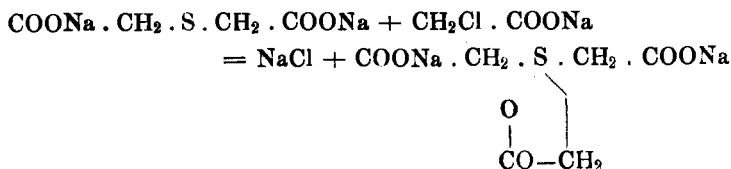
Diese Säuren, sowie ihre Homologen, sind, wie ich gefunden habe, ungemein leicht zugänglich. Die eben angeführten z. B. werden durch Erhitzen von thiodiessigsaurem Natrium bezw. methylthioessigsaurem Natrium mit der äquimolecularen Menge von chloressigsaurem Natrium in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Aehnlich wie chloressigsaures Natrium reagirt auch α -brompropionsaures Natrium.

Von den Thetincarbonensäuren ist bis jetzt die Dimethylthetindicarbonensäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{S}$ am eingehendsten studirt worden. Zu ihrer Darstellung ist es nicht nöthig von der reinen Thiodiessigsäure auszugehen, sondern man verfährt mit Vortheil folgendermaassen:

100 g Chloressigsäure werden in 200 ccm Wasser gelöst und nach der Neutralisation mittelst Natriumcarbonat durch die berechnete Menge frisch bereiteten Natriumsulfids (Na_2S) zersetzt. Die heiss gewordene Lösung lässt man erkalten und versetzt sie alsdann mit einer aus 50 g Chloressigsäure bereiteten concentrirten Lösung von chloressigsaurem Natrium. Dieses Gemisch, welches genau

¹⁾ Edinburgh soc. Trans. 28, S. 571 und 583.

neutral reagiren soll, wird 6—8 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Es vollzieht sich dabei folgende Reaction:



Auf Zusatz von Salzsäure und etwas Aether fällt beim Durchschütteln der Flüssigkeit die neue Säure vollständig aus. Sie wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Die Dimethylthetindicarbonsäure krystallisirt in der Regel in kleinen, derben farblosen Krystallen von sehr schönem Glanze; sie schmilzt unter Zersetzung bei 157—158°.

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{S}$	Gefunden
C	34.62	34.59 pCt.
H	3.85	4.02 »

In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, leichter in heissem; organische Lösungsmittel wie Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. nehmen keine Spur davon auf. Dagegen löst sie sich in concentrirter Salzsäure reichlich auf; es entsteht dabei die salzartige Verbindung $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{S} \cdot \text{HCl}$, die aber nicht sehr beständig ist, sondern leicht in ihre Componenten, Chloressigsäure und Thiodiessigsäure, zerfällt. Ueberschichtet man z. B. die Dicarbonsäure mit absolutem Alkohol, so löst sich dieselbe während des Einleitens von trockenem Salzsäuregas darin auf unter Bildung der Ester der Chloressigsäure und der Thiodiessigsäure. Bei der Reduction mittelst Natriumamalgame entstehen Essigsäure und Thiodiessigsäure.

Von den Salzen der Dimethylthetindicarbonsäure seien hier nur die folgenden angeführt.

Silbersalz. Dasselbe krystallisirt in Nadeln, bisweilen auch in Blättchen und ist sehr beständig.

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{S} \text{Ag}_2$	Gefunden
Ag	51.18	51.21 pCt.

Das Baryumsalz krystallisirt während des Eindampfens seiner Lösung auf dem Wasserbade in centrisch gruppirten, langen seidenglänzenden Nadeln.

0.2970 g Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 0.2020 g Baryumsulfat.

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{S} \text{Ba}$	Gefunden
Ba	39.99	39.98 pCt.

Das Natriumsalz wurde in glänzenden prismatischen Nadeln erhalten, die 3 Moleküle Krystallwasser enthalten. Es ist sehr leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol.

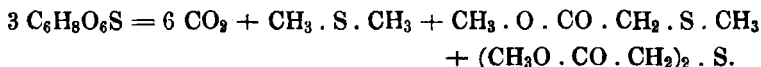
0.4089 g Substanz (lufttrocken) verloren beim Erhitzen auf 100—105° 0.0698 g Wasser und gaben 0.1919 g Natriumsulfat.

Ber. für $C_6H_6O_6SNa_2 + 3 H_2O$	Gefunden
H ₂ O 17.64	17.11 pCt.
N 15.03	15.23 »

Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter welchen saure Salze sich bilden, dagegen konnten die alkalisch reagirenden Alkalisalze erhalten werden, die sich von der dreibasischen Säure $HO.S:(CH_2.COOH)_3$ ableiten.

Sehr interessant ist das Verhalten der Dimethylthetindicarbonsäure bei der trockenen Destillation.

Wird die Säure in einem Schwefelsäure-Bad vorsichtig erhitzt, so entweicht mit dem Beginn des Schmelzens derselben Kohlensäure und es destillirt ein sehr leicht flüchtiger Körper über, der unschwer als Dimethylsulfid zu identificiren ist. Im Kolben bleibt in bedeutender Menge (ca. 40 pCt. der angewandten Substanz) ein flüssiger, braun gefärbter Rückstand, der sich durch einmalige Destillation glatt in zwei Fractionen zerlegen lässt, von denen die eine bei 162—164°, die andere bei 252—254° übergeht. Die beiden Verbindungen sind die Methyl ester der Methylthioessigsäure bezw. der Thiodiessigsäure. Die Zersetzung der Säure verläuft demnach wahrscheinlich im Sinne der folgenden Gleichung:



Die Entstehung des Methylthioessigsäuremethyl esters findet ihre Erklärung durch die Annahme einer einfachen Umlagerung des unter Kohlensäureabspaltung nascirenden Dimethylthetins, während die Bildung des Methyl esters der Thiodiessigsäure jedenfalls mit dem Auftreten des Dimethylsulfids Hand in Hand geht.

Die Dimethylthetin monocarbonsäure krystallisirt in würfelförmigen glänzenden Krystallen, die schwach opalisiren und bei 150° unter Zersetzung schmelzen.

Nebenbei sei bemerkt, dass auch das Betaïn des Pyridins leicht durch Erhitzen von Pyridin mit chloressigsäurem Natrium erhalten werden kann. Aus der eingeengten Lösung krystallisirt es in glänzenden, blättrigen Krystallen. Durch Umkrystallisiren derselben aus wenig Wasser werden grosse rhombenförmige Tafeln erhalten. Die wässrige Lösung des Pyridinbetaïns (nicht des salzsauren Salzes,

wie v. Gerichten¹⁾ angiebt) färbt sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam intensiv blau.

Ich denke, die in dieser Abhandlung vorläufig angezeigten Versuche fortzusetzen und behalte mir eingehende Mittheilungen darüber vor.

357. J. Piccard: Ueber Cantharen; Bemerkung zur Mittheilung von A. Baeyer, (diese Berichte XXV, 2122).

(Eingegangen am 18. Juli.)

Im letzten Hefte dieser Berichte schliesst Hr. A. v. Baeyer seine interessante Mittheilung über ein terpenartiges Dihydroparaxylo mit dem Satze:

»Schliesslich sei bemerkt, dass das Cantharen wahrscheinlich das entsprechende Derivat des Orthoxylols ist.«

Um einem etwaigen Missverständniss vorzubeugen, erlaube ich mir an Folgendes zu erinnern:

Nachdem ich im Jahre 1877 (diese Berichte X, 1504) die Cantharsäure, im Jahre 1878 (diese Berichte XI, 2120) das Cantharen entdeckt, im Jahre 1879 (diese Berichte XII, 577) diesen letreren Körper auf eine noch glattere Weise erhalten, habe ich ihn nicht nur ausdrücklich und wiederholt als Orthoxyloldihydrür, als erstes und niedrigstes Terpen der Orthoreihe bezeichnet, sondern ich habe in der letztcitirten Mittheilung (S. 579), durch Ueberführung des Cantharens in Orthotoluylsäure und Orthophtalsäure alle experimentellen Beweise für diese Annahme geliefert. Dies vor 14 resp. 13 Jahren.

Noch später (1886) (diese Berichte XIX, 1406) schrieb ich:

»Was das Cantharen, $H_2 \cdot C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 & (1) \\ & CH_3 & (2) \end{matrix}$, also Orthoxyloldihydrür betrifft, so ist es vielleicht nicht überflüssig zu wiederholen, dass dasselbe sowohl der Homologie nach, wenn man die Terpene als Dialkyl-Benzoldihydrüre definirt, wie namentlich wegen seiner auffallend terpenartigen Eigenschaften (Geruch, eminente Oxydirbarkeit, Firnissbildung) als erstes mögliches Terpen überhaupt, und speciell als erstes der Orthoreihe zu betrachten ist.«

Die Stellung des Cantharens im chemischen System war somit längst festgestellt. In diesem Sinne und von so hervorragender Seite kommend, kann oben ausgeführte Bemerkung des Hrn. v. Baeyer nur willkommen sein.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1251.