

HH. Fachgenossen aus Wissenschaft und Technik die ergebenste Bitte zu richten, meine Arbeit durch Ueberlassung geeigneter Präparate, in erster Linie substituierter Phenole und Oxysäuren, zu unterstützen. Von Substanzen, die direct zur Untersuchung verwendet werden können, genügt meist 0.5—1 g, doch sind bei weniger kostbaren Präparaten 1—2 g erwünscht, um nöthigenfalls eine zweite Versuchsreihe zur Controle auszuführen. Muss die Substanz erst gereinigt oder anderweitig für die Untersuchung verbreitet, z. B. eine Säure esterificirt werden, so sind etwas grössere Mengen nöthig.

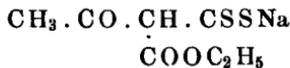
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

563. O. Emmerling: Ueber Thiorufinsäure und Thiocarbacetessigester.

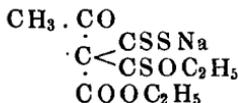
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor längeren Jahren haben die HH. A. Oppenheim und Th. Norton¹⁾ eine Substanz beschrieben, welche sie durch Behandeln des Rohproducts der Einwirkung von Natrium auf Essigester mit Schwefelkohlenstoff erhalten hatten. Der neue Körper, den sie Thiorufinsäure nannten, sollte nach den Analysenbefunden die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}S_3O_4$ und das bei der Reaction zunächst entstehende Natriumsalz die Formel $C_{10}H_{13}S_3NaO_4$ haben. Auch bezüglich der Constitution der Säure glaubten die Entdecker bereits eine Vermuthung äussern zu können; sie nahmen nämlich an, dass bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natriumacetessigester zunächst das Salz eines Acetylthiomalonsäureesters



entstehe, welches durch gleichzeitig gebildetes Natriumxanthogenat unter Austritt von NaSH in thiorufinsaures Natron übergehe und dass mithin diesem letzteren die Constitution



zukäme.

Weitere über genannte Verbindung angekündigte Arbeiten sind, jedenfalls in Folge des Todes des einen der Entdecker, nicht erschienen.

¹⁾ Diese Berichte X, 701.

Im Hinblick auf die immerhin noch zweifelhaft gebliebene Constitution habe ich die Arbeit von Oppenheim und Norton aufgenommen und kann zunächst ihre Angaben über Darstellung der Thiorufinsäure im Allgemeinen bestätigen, nur konnte ich eine sehr lebhaft Reaction, welche zwischen Natriumacetessigester und Schwefelkohlenstoff stattfinden soll, nicht beobachten. Da man letzteren in die noch warme Lösung des Natriums in Essigester eintropfen lässt, so findet naturgemäss ein Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs und ein Sieden statt, eine stärkere Erwärmung tritt nicht ein. Die Ausbeute ist sehr schlecht, denn es konnten aus 4 Kilo Essigäther und 400 g Natrium nicht mehr als 30 g des reinen thiorufinsäuren Natrons gewonnen werden, und auch dies nur, wenn das Reactionsproduct vor dem Filtriren mit Eis stark abgekühlt wurde.

Die aus dem Natriumsalz, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist, durch Salzsäure abgeschiedene freie Thiorufinsäure ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber ausserordentlich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln. Aus Benzol krystallisirt sie bei langsamem Verdunsten desselben in rothen Blättchen, welche bei 105° schmelzen. Bei jedesmaligem Umkrystallisiren tritt theilweise Zersetzung und der Geruch nach flüchtiger Schwefelverbindung ein. Die Entdecker führen keine Analysen an, und musste daher eine genaue analytische Prüfung der Säure und ihrer Salze meine Aufgabe sein. Dabei stellte sich heraus, dass Wasserstoff, Schwefel und Metall allerdings auf die Formel $C_{10}H_{14}S_3O_4$ passen, und mögen diese Bestimmungen Oppenheim und Norton veranlassen haben, dieselbe aufzustellen. Dagegen fand ich stets, auch bei wiederholt umkrystallisirter Substanz, einen um ca. 1 pCt. höheren Kohlenstoffgehalt als der Formel zukommt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}S_3O_4$.

Procente: C 40.81, H 4.76, S 32.61.

Gef. » » 42.11, 41.98, » 4.48, 4.73, » 32.01.

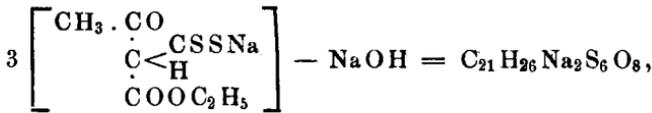
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}S_3O_4Na$.

Procente: C 37.94, H 4.11, S 30.37, Na 7.27.

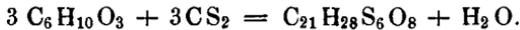
Gef. » » 39.24, 39.08, » 4.00, 4.17, » 30.10, » 7.31.

Die ursprüngliche Formel kann demnach nicht mehr aufrecht erhalten werden, vielmehr führen die Analysenresultate zu einer Formel: $C_{21}H_{28}S_6O_8$, welche 42.00 pCt. Kohlenstoff, 4.66 pCt. Wasserstoff und 32.0 pCt. Schwefel verlangt.

Wenn man die ursprüngliche Entstehung einer Acetylthiomalonsäure zugiebt, so würde das Natriumsalz der Säure, $C_{21}H_{28}S_6O_8$, sich durch Zusammenlagern von 3 Molekülen der letzteren unter Austritt von Natriumhydroxyd bilden



so dass die Gesamtreaction zwischen Acetessigester und Schwefelkohlenstoff, wenn man vom Natrium absieht, sich folgendermaassen ausdrücken lässt:



Von Salzen sind das Natrium-, Calcium- und Baryumsalz analysirt worden. Gefunden Na 7.31 pCt. Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{Na}_2\text{S}_6\text{O}_8 = 7.12$ pCt.

Das Calciumsalz (bereits beschrieben) entspricht der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{CaS}_6\text{O}_8$ im lufttrockenen Zustande.

Analyse: Gefunden Ca 6.26, berechnet 6.25 pCt.

Das Baryumsalz, welches beim Versetzen einer Lösung des Natriumsalzes mit Baryumchlorid allmählich in langen gelbrothen Nadeln auskrystallisirt, hat im lufttrockenen Zustande die Zusammensetzung $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{BaS}_6\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ und verliert das Krystallwasser bei 105° .

Analyse: Ber. Procente: Ba 17.74, H_2O 4.67.

Gef. » » 17.8, » 4.58.

Wie ersichtlich, ist die Säure zweibasisch.

Mit der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{S}_6\text{O}_8$ stimmt auch das nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung bestimmte Molekulargewicht:

Substanz 0.5360 g, Benzol 30 g, Depression 0.16°

Es berechnet sich hieraus das Molekulargewicht 558, während die Formel 600 verlangt. Die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_3\text{O}_4$ dagegen würde das Molekulargewicht 294 ergeben.

Bezüglich der Constitution der Säure möchte ich bestimmte Ansichten nicht aussprechen, ebensowenig würde es sich empfehlen, statt der Bezeichnung der Entdecker einen rationellen Namen einzuführen. Da jedoch die Substanz gleichzeitig ein Ester ist und sich leicht verseifen lässt, so dürfte der Name Aetherthiorufinsäure richtiger sein.

Wie erwähnt, ist die Säure leicht veränderlich, namentlich wird sie durch Alkalien beim Erwärmen gänzlich zersetzt. Die Verseifung darf daher auch nicht durch längeres Kochen mit Alkalien ausgeführt werden. Löst man jedoch das Natriumsalz in so viel Wasser in der Wärme, als zur Lösung gerade genügt, setzt hierauf Natronlauge so lange zu, bis das zuerst ausgeschiedene in Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz sich wieder gelöst hat, so ist durch diese einfache Manipulation bereits Verseifung eingetreten; die Flüssigkeit ist blauröth geworden, und Säuren scheiden keine schwer lösliche Aetherthiorufinsäure mehr aus. Mittelst Aether kann man das Reactionsproduct aus

der angesäuerten Flüssigkeit ausziehen, und es hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als amorphe, grünlich schillernde, rothe Masse. Dieselbe ist in Wasser ausserordentlich löslich, geringe Mengen Feuchtigkeit genügen, ein Festwerden zu verhindern. Löst man aber die über Schwefelsäure getrocknete Säure in wenig absolutem Alkohol und fügt Ligroïn hinzu, so scheidet sie sich in Flocken, bisweilen in feinen Nadeln aus. Dieselben schmelzen nicht ganz regelmässig bei 173° und zersetzen sich dabei. Die Analyse der Säure führt zu der Formel $C_{15}H_{16}S_6O_3$:

Ber. für $C_{15}H_{16}S_6O_3$.

Procente: C 34.8, H 3.1, S 37.27.

Gef. » » 34.72, » 3.22, » 37.49.

Zu derselben Formel führt die Analyse des Baryumsalzes:

Ber. für $(C_{15}H_{11}S_6O_8)_2Ba_5$.

Procente: Ba 40.1.

Gef. » » 40.2.

Säure und Baryum Salz waren exsiccator trocken.

Bei der Verseifung sind demnach aus der Aetherthiorufinsäure 3 Aethylgruppen ausgetreten, und die neue Säure, die eigentliche Thiorufinsäure, ist fünfbasisch. Versuche, den Schwefel aus der Verbindung herauszunehmen durch Oxydation oder Reduction sind gescheitert, es tritt hierbei stets tiefgehende Zersetzung ein.

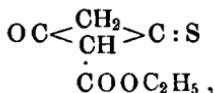
Zu bemerken ist noch, dass die Thiorufinsäure schon in grosser Verdünnung mit Alkalien und alkalischen Erden lebhaft rothe Färbung zeigt, welche schon durch die Kalksalze des gewöhnlichen Wassers hervorgerufen wird.

Gleichzeitig mit der Thiorufinsäure haben Oppenheim und Norton eine Substanz beschrieben, welche sie durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Bleioxyd auf Acetessigester in geschlossenem Rohr bei 100° erhielten. Das Reactionsproduct, welches sich durch siedenden Alkohol aus dem gleichzeitig gebildeten Bleisulfid ausziehen lässt, beschreiben sie als in strohgelben Nadeln krystallisirend und bei 162° schmelzend. Sie geben ihm die Formel $C_7H_8SO_3$ und nehmen an, es sei der Ester einer Thiocarbacetessigsäure



Auch diese Verbindung habe ich in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Einige Eigenschaften machten eine Constitution, wie die angenommene, zweifelhaft, besonders das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, worin die Substanz sich leicht in der Kälte unverändert löst und bis zu einem gewissen Grade erwärmen lässt. Auch in rauchender Salpetersäure ist sie in der Kälte löslich und fällt beim Verdünnen unverändert aus. Erst Erhitzen bewirkt Zersetzung und Oxydation zu Oxalsäure und Schwefelsäure.

Diese Widerstandsfähigkeit liess eine ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome möglich erscheinen, etwa folgende



so dass der Körper als ein Abkömmling des Tetramethylens aufzufassen wäre.

Weitere Versuche haben jedoch die ältere Structurformel bestätigt.

Das lästige Erhitzen kleiner Mengen der Rohmaterialien in zugeschmolzenen Röhren wurde durch Anwendung eines Autoclaven vermieden.

500 g Acetessigester mit der entsprechenden Menge Schwefelkohlenstoff und Bleioxyd 8 Stunden im Wasserbad erhitzt, lieferten 30 g reine Substanz. Die alkoholischen Lösungen scheiden beim Erkalten bisweilen lange, dicke Nadeln ab, gewöhnlich jedoch erhält man feine gelbliche Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 142° gefunden wurde, also 20° niedriger als Oppenheim und Norton fanden.

Als Nebenproducte bei der Darstellung entstehen in grösseren Mengen hochsiedende schwefelhaltige Flüssigkeiten, deren Natur nicht zur Untersuchung einlud, auf eine in geringer Menge darin enthaltene schwefelfreie Substanz komme ich weiter unten zurück.

In Eisessig und Benzol ist der Thiocarbacetessigester in der Wärme leicht löslich und kann daraus umkrystallisirt werden.

Analysen der im Exsiccator getrockneten Substanz.

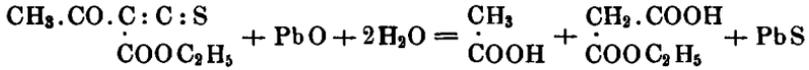
Ber. für C ₇ H ₈ SO ₃ .	Procente:	C	48.83,	H	4.67,	S	18.60.
Gef.	»	»	48.68,	»	4.92,	»	18.81.

Ganz anders als gegen Säuren verhält der Körper sich gegen Alkalien, welche ihn beim Erwärmen sehr leicht unter Bildung harzartiger Producte zersetzen. Eigenthümlich dagegen ist die Einwirkung des Bleioxyds auf die alkoholische Lösung in geschlossenem Rohr bei 100°.

Nach 3—4 stündigem Erhitzen hatte sich Schwefelblei gebildet, und beim Oeffnen der Röhren trat ein intensiver Geruch nach Essigäther auf. Das Schwefelblei wurde mit heissem Alkohol ausgezogen und darauf mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme zersetzt, das Bleisulfat abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess eine krystallinische, stark sauer reagirende und schmeckende Substanz, welche aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt wurde. Sie zeigte nach völligem Trocknen über Schwefelsäure den Schmp. 133° und erwies sich als Malonsäure.

Analyse: Ber. Procente:	C	34.6	H	3.8.
Gef.	»	» 34.3	»	4.1.

Der Thiocarbacetessigester war demnach durch das Bleioxyd in der Weise angegriffen worden, dass Essigsäure abgespalten wurde, und die Gruppe C: S sich in Carboxyl verwandelte:



Der Malonsäureester wird durch weitere Einwirkung von Bleioxyd in malonsaures Blei übergeführt. Diese Reaction sprach schon sehr zu Gunsten der von Oppenheim und Norton angenommenen Constitution. Immerhin aber war nicht ausgeschlossen, dass die Gruppe CS nicht in das CH₂ des Acetessigesters, sondern in die Methylgruppe des letzteren eingetreten war und der Körper die Constitution



besass; auch dieser Körper konnte Malonsäure und Essigsäure geben.

Gelang es dagegen nachzuweisen, dass die Methylgruppe vorhanden war, so konnte an der ersten Constitution kein Zweifel mehr sein. Es ist diese Frage mittels der Bromsubstitutionsproducte gelöst worden. Brom wirkt auf Thiocarbacetessigester in Chloroformlösung substituierend ein, und es entsteht dabei ein Dibromthiocarbacetessigester, C₇H₆Br₂SO₃, eine aus Benzol in dicken, gelben Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei 171° schmilzt.

0.2382 g gaben 0.2705 g AgBr = 48.3 pCt. Br.

Die Formel verlangt 48.4 pCt.

Dieses Dibromproduct liess sich für die Aufklärung der Constitution nicht verwenden, weil sowohl die Verbindung



immer noch Malonsäure geben konnten. Gelang es dagegen, einen Tribromthiocarbacetessigester darzustellen, welcher mit Bleioxyd auch Malonsäure lieferte, so war die Richtigkeit der Oppenheim'schen Formel erwiesen.

Uebergiesst man trockenen Thiocarbacetessigester mit Brom im Ueberschusse und lässt längere Zeit (4 Tage) bei gelinder Wärme stehen, so entsteht eine schmierige rotbe Masse, welche, mit Alkohol erwärmt, zum Theil fest wird. Durch Lösen des festen Rückstandes in Benzol erhält man gelbe, glänzende Blättchen, welche bei gewöhnlicher Temperatur Krystallbenzol enthalten, beim Liegen an der Luft aber und schnell bei 100° dasselbe unter Mattwerden verlieren. Dieser Körper, welcher bei 180° schmilzt, ist der Tribromthiocarbacetessigester, C₇H₅Br₃SO₃.

Analyse: Ber. Procente: Br 58.6.

Gef. » » 58.1.

Auch diese Substanz spaltete sich durch Erhitzen mit Bleioxyd in alkoholischer Lösung bei 100° in Malonsäure, während ein grosser Theil allerdings in braune Zersetzungsproducte verwandelt wurde. Die Malonsäure wurde durch die Eigenschaften ihres Bleisalzes und ihren Schmelzpunkt (133°) identificirt.

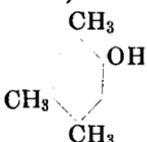
In den oben erwähnten Nebenproducten bei der Darstellung des Thiocarbacetessigesters ist in geringer Menge eine bei 180—200° siedende Flüssigkeit enthalten, welche beim Verseifen ebenfalls Malonsäure lieferte und aus Malonsäureester bestand. Es wird also, wie auch nicht anders zu erwarten, bereits bei der Darstellung ein Theil des Thiocarbacetessigesters wieder gespalten.

Schwefelkohlenstoff und Bleioxyd scheinen auch auf andere Ester, welche die CH₂-Gruppe enthalten, einzuwirken, bislang ist eine solche Einwirkung auf Malonsäureester constatirt, aber noch nicht weiter verfolgt. Ueber dahingehende Versuche hoffe ich bald weiter berichten zu können.

564. K. Auwers: Ueber ein abnormes Tribromderivat des Pseudocumenols. I.

(Eingegangen am 14. November.)

Vor längerer Zeit¹⁾ beobachtete ich bei einer Untersuchung des

Pseudocumenols,  , dass diese Verbindung sich in mehr-

facher Beziehung abweichend von den übrigen Phenolen verhält, vor Allem bei der Behandlung mit Chloroform oder Bromoform und Alkali, sowie bei der Nitrirung. Da die Natur der bei diesen Reactionen entstehenden Körper damals zum Theil nicht genügend aufgeklärt werden konnte, habe ich vor einiger Zeit das Studium dieser Verbindungen wieder aufgenommen. Die betreffenden Versuche sind noch im Gange; bei Gelegenheit derselben sind indessen in anderer Richtung Beobachtungen gemacht worden, über die im Folgenden berichtet werden soll.

Von Bromverbindungen des Pseudocumenols sind bis jetzt zwei bekannt: ein Mono- und ein Dibromderivat, beide von Reuter²⁾ zuerst gewonnen. Aus der Art der Darstellung und dem chemischen

¹⁾ Diese Berichte 17, 2976; 18, 2655.

²⁾ Diese Berichte 11, 29.