

Tabelle 15.

Normalität des Esters = 0.025.
 » des Natrons = 0.050.

t in Minuten	a - x	k
5	0.01410	2.61
10	0.00836	2.76
15	0.00508	2.89
26	0.00206	2.76

Mittel: 2.78

Als Mittel aus sämtlichen Versuchen ergibt sich für die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylacetessigesters bei 25°

$$k = 2.85.$$

Wie man sieht, ist also die Geschwindigkeitsconstante der Verseifung des dimethylirten Products zehnmal so klein, wie die des Acetessigesters.

Wir haben auch die Verseifungsgeschwindigkeit des Monomethylacetessigesters zu bestimmen gesucht, doch sind wir hierbei noch zu keinem Abschluss gelangt. Die Geschwindigkeitsconstante scheint zwischen denen für den Acetessigester und dem Dimethylkörper zu stehen und zwar näher zu Letzterer. Die Affinitätsgrösse des Monomethylacetessigesters ist, wie schon aus dem chemischen Verhalten der Verbindung vorauszusehen war, noch viel kleiner, als die des Acetessigesters, und dürfte der Grössenordnung 10^{-13} angehören. Wir hoffen, bald Näheres darüber berichten zu können.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

187. C. Harries und E. Klamt: Ueber die Einwirkung von Rhodanessigsäure auf Phenylhydrazin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. April.)

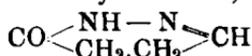
Eine kürzlich erschienene Abhandlung der Hrn. G. Frerichs und H. Beckurts¹⁾ veranlasst uns, die folgende Untersuchung zu veröffentlichen, welche schon vor fünf Jahren als Theil einer Dissertation²⁾ im Druck erschienen ist, jedoch äusserer Umstände wegen bis jetzt nicht abgeschlossen werden konnte und deshalb nicht publicirt wurde. Sie steht mit den Resultaten der Forschung oben genannter Herren vollständig im Einklang.

¹⁾ Zur Kenntniss der Rhodanessigsäuren. Arch. d. Pharm. 238, 9.

²⁾ Ernst Klamt: Methanhydrazomethan. Einwirkung von Rhodanessigsäure auf Phenylhydrazin. Inaug.-Diss. Berlin 1895.

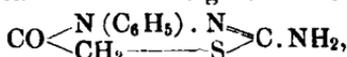
Dieselbe lässt sich aber weder durch Schmelzen in ein Anhydroproduct umwandeln, noch konnte durch Einwirkung von Rhodanessigsäureäthylester auf Methylphenylhydrazin ein solches dargestellt werden. Darin erblicken wir einen weiteren Beweis dafür, dass sich die Rhodanessigsäure an die Amido- und nicht an die Imido-Gruppe des Phenylhydrazins angelagert hat; wir erachten somit die unter I gegebene Formel als die für das Anhydroproduct zutreffende.

Dieses muss daher als ein schwefelhaltiger Abkömmling eines Ketotetrahydropyridazins oder Pyridazinons,



Pyridazinon,

angesprochen werden, sodass eine CH_2 -Gruppe des Letzteren durch Schwefel substituirt ist. Dem zu Folge soll unsere Verbindung



Phenylaminopyrithiazinon, heissen.

Experimenteller Theil.

Anilimidocarbaminthioglykolsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{S} \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{NH}_2$.
 $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}$

Der Gehalt der nach der Claësson'schen Vorschrift¹⁾ aus Monochloressigsäure und Rhodankalium dargestellten ätherischen Lösung an Rhodanessigsäure ist schwankend. Es wurde angenommen, dass dasselbe ca. 50 pCt. von der angewandten Chloressigsäure beträgt und deshalb in die aus 100 g Chloressigsäure bereitete ätherische Lösung 70 g Phenylhydrazin eingetragen, ungefähr das Anderthalbfache der berechneten Menge. Nach kurzer Zeit krystallisirte aus der eiskalt gehaltenen Flüssigkeit eine reichliche Menge schöner, weisser Blättchen aus. Sie wurden mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure schmilzt bei 149°.

0.2639 g Sbst.: 0.4615 g CO_2 , 0.1231 g H_2O . — 0.2078 g Sbst.: 33.6 ccm N (19°, 763 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$. Ber. C 48.00, H 4.89, N 18.66.

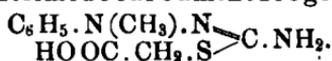
Gef. » 47.69, » 5.18, » 18.66.

1 Theil der Säure löst sich in 100 Theilen Wasser von 100°, ebenso in 5 Volumen siedenden Alkohols. In Aether, Benzol und Ligroin ist sie völlig unlöslich. Sie fällt in alkalischer Lösung beim Kochen Metallsalze als Sulfide und löst sich leicht in kalter, concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und in Eisessig. Aus der schwefelsauren Lösung fällt sie durch Verdünnen mit Wasser unverändert aus.

¹⁾ Diese Berichte 10, 1347.

Sogar beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ist eine Zersetzung kaum wahrnehmbar. Basische Eigenschaften scheint also dieser Körper fast garnicht mehr zu besitzen. Besonders aber ist diese Beständigkeit ein Beweis dafür, dass keine bloss additionelle, salzartige, sondern eine molekulare Verbindung vorliegt. Die Alkalisalze lösen sich leicht. Schwerer löslich ist das Silbersalz, welches in weissen Flocken ausfällt, wenn man eine wässrige Lösung der Säure mit Silbernitrat versetzt. Beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge tritt augenscheinlich Zersetzung ein, denn es macht sich der Geruch nach Phenylhydrazin bemerkbar. Versuche, aus dem Körper durch salpetrige Säure ein charakterisirtes Nitrosoproduct zu erhalten, verliefen resultatlos.

Methylanilimidocarbaminthioglykolsäure,



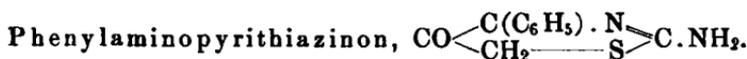
Fügt man zu einer 50-procentigen ätherischen Lösung von Rhodanessigsäure die $1\frac{1}{2}$ -fache Menge Methylphenylhydrazin, so krystallisirt aus der stark abgekühlten Flüssigkeit nach einiger Zeit die Säure als schöner, weisser Körper aus. Das hierzu verwendete Methylphenylhydrazin war nach der von E. Fischer¹⁾ angegebenen Methode vermittelst 40-procentiger Schwefelsäure gereinigt.

0.1791 g Sbst.: 0.3296 g CO₂, 0.0879 g H₂O. — 0.1860 g Sbst.: 27.7 ccm N (14°, 759 mm).

C₁₀H₁₃O₂N₃S. Ber. C 50.21, H 5.44, N 17.57.

Gef. » 50.19, » 5.45, » 17.47.

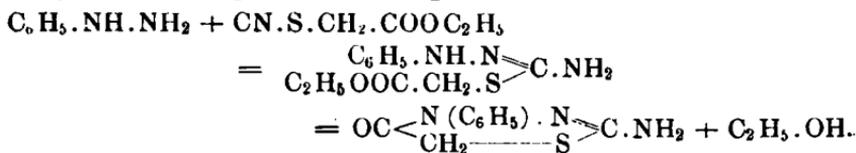
Die Verbindung schmilzt bei 146°. Sie ist in 2–3 Volumen siedenden Alkohols und in ebenso viel Volumen Wasser von 100° löslich, in Aether, Benzol und Ligroin nicht löslich, besitzt im Uebrigen fast die gleichen Eigenschaften wie die nicht methylirte Säure. Ihre Salze, besonders diejenigen der Alkalien, sind noch löslicher. Auch hier tritt beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge Spaltung ein.



Wird die Anilimidocarbaminthioglykolsäure im Schwefelsäurebade 5° über ihren Schmelzpunkt erhitzt und ungefähr eine Stunde auf dieser Temperatur erhalten, so tritt Wasserabspaltung ein, die man an dem Auftreten kleiner Wassertröpfchen an den Gefässwänden beobachten kann. Das Reactionsproduct wird mit siedendem Alkohol ausgezogen. Aus dieser Lösung krystallisirt beim Erkalten ein schöner, weisser Körper vom Schmp. 176°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 152.

Bequemer gelingt die Darstellung derselben Substanz durch Kochen von Rhodanessigester mit Phenylhydrazin. Diese Reaction verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass sich der Ester ebenso wie die Rhodanessigsäure symmetrisch an das Phenylhydrazin anlagert, vorübergehend den Aethylester der erst beschriebenen Säure bildend. Letzterer liefert aber sofort unter Alkoholabspaltung das nämliche Anhydrid nach folgender Gleichung:



50 g des nach der Vorschrift von Heintz¹⁾ dargestellten Rhodanessigsäureäthylesters (derselbe siedet im Vacuum bei 115—125° unter 10 mm Druck ohne Zersetzung) wurden mit der für 1 Molekül berechneten Menge (37 g) Phenylhydrazin und dem halben Volum der gesammten Flüssigkeitsmenge an absolutem Alkohol 6—7 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dabei färbt sich die erst hellgelbe Lösung tief dunkelbraunroth, ohne dass sich jedoch ein Körper abscheidet. Nach 1—2 Tagen bemerkt man kleine Mengen eines gelb gefärbten, festen Productes in der Flüssigkeit. Diese wird nunmehr in eine Kältemischung gestellt und mit wenig Alkohol angerührt; beides befördert die Krystallisation sehr wesentlich. Die auf der Saugpumpe mit kaltem Alkohol gewaschene Masse wird mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und bildet in diesem Zustande schöne, farblose Säulen vom Schmp. 176°. Die Ausbeute beträgt nicht ganz 50 pCt. der Theorie. Es scheinen dabei noch Nebenreactionen stattzufinden.

0.2025 g Sbst.: 0.3892 g CO₂, 0.0828 g H₂O. — 0.1350 g Sbst.: 23.6 ccm N (18°, 759 mm). — 0.2865 g Sbst.: 0.3216 g BaSO₄.

C₉H₉ON₃S. Ber. C 52.17, H 4.35, N 20.29, S 15.46.

Gef. » 52.39, » 4.54, » 20.17, » 15.29.

Zur Analyse war der Körper dreimal umkrystallisirt worden. Die Krystalle sind in 18 Volumen siedenden Alkohols und in ca. 230—240 Volumen kochenden Wassers löslich. Auch Amylalkohol ist ein gutes Lösungsmittel für den Körper, welcher von Aether, Benzol und Ligroin nicht aufgenommen wird.

Verhalten gegen Säuren. Das Phenylaminopyrithiazinon wird von concentrirter Schwefelsäure mit schöner, blauer Farbe aufgenommen, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. Das Chlorhydrat bildet sich, wenn man die Substanz in Salzsäure — 1 Volum rauchender Salzsäure vom spec. Gewicht 1.2 g zu

¹⁾ Ann. d. Chem. 136, 223.

2 Volumen Wasser — heiss löst. Beim Erkalten scheiden sich schöne, concentrisch gruppirte Nadeln ab, die, mit kaltem, absolutem Alkohol und mit Aether gewaschen, bei 190° schmelzen. Sie lösen sich in 10 Theilen heissen Wassers, leichter in Alkohol.

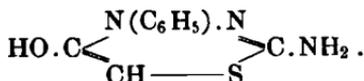
0.2283 g Sbst.: 0.3751 g CO₂, 0.0901 g H₂O. — 0.1655 g Sbst.: 25 ccm N (17°, 759 mm).

C₉H₉ON₃S, HCl. Ber. C 44.35, H 4.11, N 17.25.

Gef. » 44.81, » 4.39, » 17.50.

Mit rauchender Salzsäure im Einschussrohr auf 180—200° erhitzt, zersetzt sich der Körper nur unvollkommen. Dagegen tritt Spaltung ein, wenn gasförmige Salzsäure in die alkoholische Lösung längere Zeit eingeleitet wird. Unter den Spaltungsproducten findet sich salzsaures Phenylhydrazin vor. Brom, in Eisessig gelöst, fällt einen schönen, aber äusserst unbeständigen Farbstoff aus. Aehnliche Producte erhält man bei vorsichtiger Behandlung mit Salpetersäure; beim Erwärmen tritt sogleich Verkohlung ein.

Verhalten gegen Alkalien. Das Phenylaminopyrithiazinon hat nicht nur basische, sondern auch saure Eigenschaften, da es sich in 20-procentiger Kalilauge bei gelindem Erwärmen leicht unter Rothfärbung auflöst. Beim Abkühlen dieser Lösung erhält man ein schön violett gefärbtes Kaliumsalz in perlmutterglänzenden Prismen. Hierbei reagirt das Pyrithiazinon wahrscheinlich in der tautomeren Form:

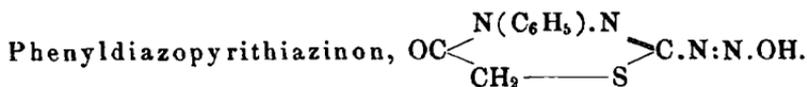


Bei stärkerem Erhitzen mit concentrirter Kalilauge verschwindet nach und nach die rothe Farbe der Lösung, und es tritt vollkommener Zerfall des Moleküls ein.

Verhalten gegen andere Reagentien. Das Phenylaminopyrithiazinon fällt ebenso wie Anilimidocarbaminthioglykolsäure in alkalischer Lösung beim Kochen Metallsalze als Sulfide. Durch Einwirkung von Jodmethyl, Essigsäureanhydrid, Benzaldehyd, Benzoylchlorid entstehen gefärbte Syrupe, ohne dass es gelungen wäre, dieselben zur Krystallisation zu bringen.

Hantzsch¹⁾ hat aus Amidothiazol durch Abspaltung der Amidogruppe mittelst salpetriger Säure Thiazol erhalten. Die Möglichkeit, die Amidogruppe zu eliminiren, lag auch hier vor. Hantzsch giebt an, dass als Zwischenproduct eine Diazoverbindung entstände, die er damals nicht isoliren konnte. Hier gelang es bisher wohl den Diazokörper zu gewinnen, nicht aber die Diazogruppe abzutrennen.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2582.



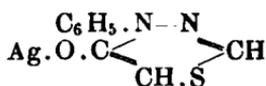
Je 2 g Phenylaminopyrithiazinon wurden in 50 ccm 5-procentiger Salzsäure durch gelindes Erwärmen gelöst und zu der wieder erkalteten Lösung unter guter Kühlung 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit (0.66 g) in wenig Wasser hinzugegeben. Dabei fällt sofort ein weisser, krystallinischer Körper aus, der rasch abgesaugt und im Vacuum getrocknet wird. Er färbt sich an der Luft violett, schwärzt sich beim Erhitzen auf 75° und schmilzt unter Zersetzen und starkem Aufblähen gegen 130°. In kaltem Alkohol ist er mit violetter Farbe leicht löslich, in Aether unlöslich. Von Benzol wird er bei gelindem Erwärmen in geringer Menge aufgenommen und fällt aus dieser Lösung durch Ligroin in braunen Flocken aus. Es gelang nicht, den Körper ganz analysenrein zu erhalten. Ausserdem entwickelt er beim Trocknen im Vacuumexsiccator ständig geringe Mengen salpetriger Säure, woraus es sich erklärt, dass die Stickstoffzahlen zu niedrig gefunden wurden. Die Liebermann'sche Nitrosoreaction zeigt er nicht. Es liegt eine freie Diazoverbindung vor, da die Substanz kein Chlor enthält.

0.2304 g Sbst.: 0.3872 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.1531 g Sbst.: 30.0 ccm N (15°, 763 mm). — 0.1666 g Sbst.: 32.0 ccm N (16°, 762 mm).

C₉H₈O₂N₄S. Ber. C 45.76, H 3.39, N 23.73.

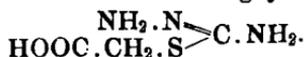
Gef. » 45.83, » 3.72, » 22.45, 23.05.

Versuche, die Aminogruppe abzuspalten. Je 2 g des Amins wurden in 70-procentiger Schwefelsäure gelöst, in die Lösung unter guter Kühlung gasförmige salpetrige Säure bis zur Sättigung eingeleitet und dann der Ueberschuss derselben durch Hindurchleiten eines Luftstroms thunlichst entfernt. Die dunkelroth gefärbte Lösung wurde in siedenden absolutem Alkohol portionenweise eingetragen und der Alkohol verjagt. Die Lösung, mit dem doppelten Volumen Wassers verdünnt und mit Soda genau neutralisirt, gab auf Zusatz von Silbernitratlösung ein organisches Silbersalz. Die davon erhaltenen Analysenzahlen stimmen jedoch nicht auf die von der Formel:



geforderten Werthe.

Diamidocarbimidothioglykolsäure,



Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Rhodanessigsäure in ätherischer Lösung gelangt man zum nicht phenylirten Condensations-

product. Die Menge des zugegebenen Hydrazinhydrates betrug etwas mehr als die berechnete. Auf Zusatz von wenig Alkohol krystallisirte in starker Kältemischung sofort ein weisser Körper in prachtvollen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 92° liegt. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich, während sie von Alkohol und Aether nicht aufgenommen werden. Der so erhaltene Körper hat sehr ähnliche Eigenschaften wie die aromatische Verbindung. Er zerfällt leicht in die Componenten, indem bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu seiner wässrigen Lösung Hydrazinsulfat ausgeschieden wird. Von concentrirter Schwefelsäure wird er leicht aufgenommen, auf Zusatz von Wasser fällt Hydrazinsulfat aus. Verdünnte Kalilauge bewirkt sofortige Lösung.

Analyse der im Vacuum getrockneten, nicht umkrystallisirten Substanz:

0.2276 g Sbst.: 0.2007 g CO_2 , 0.1016 g H_2O . — 0.1316 g Sbst.: 32.0 ccm N (18° , 760 mm.)

$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$. Ber. C 24.16, H 4.70, N 28.19.

Gef. » 24.05, » 4.96, » 28.07.†

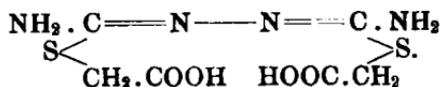
Lässt man die Mischung der ätherischen Rhodanessigsäurelösung mit dem Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen, so scheidet sich allmählich ein hochschmelzender Körper ab, der wegen ungenügender Ausbeute nicht weiter untersucht wurde.

Ein Versuch, die nicht phenylirte Säure durch Ueberschmelzen in ihr Anhydrid überzuführen, ergab kein befriedigendes Resultat, da dasselbe beim Erhitzen des trocknen Körpers 5° über seinen Schmelzpunkt bereits weitere Zersetzungen erfuhr. Dagegen resultiren beim Umkrystallisiren der Säure aus Wasser und längerem Kochen dieser Lösung nach dem Erkalten schöne, weisse Säulen vom Schmp. 277° .

Für das entstandene Product giebt es zwei Möglichkeiten der Constitution. Einmal kann eine Anhydridbildung analog wie beim phenylirten Körper vor sich gegangen sein. Dann müsste ein Gebilde folgender Art vorliegen:



Oder es sind 2 Mol. der Säure zusammengetreten; dann wäre das Product wie folgt constituirt:



Der zweite Körper enthielt theoretisch 21.05 pCt. Stickstoff, während der erste einen weit höheren Stickstoffgehalt aufzuweisen hat.

Die Analysen der schwer umkrystallisirbaren Substanz ergaben Werthe, welche annähernd auf die erste Formel, $C_3H_5ON_3S$, stimmten.

0.0914 g Sbst.: 23.0 ccm N (18° , 754 mm). — 0.1164 g Sbst.: 30.2 ccm N (20° , 751 mm). — 0.1164 g Sbst.: 29.8 ccm N (17° , 751 mm).

$C_3H_5ON_3S$. Ber. N 32.06. Gef. N 28.84, 29.34, 29.37.

Da der Eine von uns seinerzeit genöthigt war, die Universität zu verlassen, wurde diese Untersuchung nicht weiter fortgesetzt.

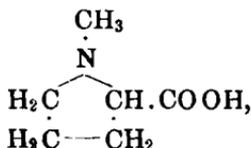
188. Richard Willstätter: Synthese der Hygrinsäure.

(Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Academie der Wissenschaften zu München.)

[Eingegangen am 9. April.]

Zu den Carbonsäuren der Pyrrolidinreihe, welche als Abbauprodukte von Pflanzenbasen Interesse beanspruchen, gehört C. Liebermann's Hygrinsäure, mit deren Untersuchung die Aufklärung einer Gruppe von Nebenalkaloiden des Cocaïns Hand in Hand ging.

Aus südamerikanischer Coca, und zwar aus Truxillo- und Cusko-Blättern, gelang es Liebermann¹⁾, zwei Basen zu isoliren, Hygrin ($C_8H_{15}NO$) und Cuskhygrin ($C_{13}H_{24}N_2O$), Amidoketone, die durch Oxydation²⁾ mit Chromsäure in die eincarboxylige Hygrinsäure (von der Formel $C_6H_{11}NO_2$) übergehen. In diesem Oxydationsproduct erkannten C. Liebermann und G. Cybulski auf Grund des Zerfalls bei der trocknen Destillation eine Carbonsäure des *N*-Methylpyrrolidins; sie liessen die Frage unentschieden, ob die α - oder β -Carbonsäure in der Hygrinsäure vorliegt, gaben aber in Anbetracht der leicht erfolgenden Abspaltung von Kohlensäure der Formel der *N*-Methylpyrrolidin- α -Carbonsäure:



den³⁾ Vorzug.

Allerdings lassen sich hinsichtlich der Abspaltung von Kohlensäure Erfahrungen, die man bei den Carbonsäuren des Pyrrols und Pyridins gewonnen hat, wohl nicht auf das Pyrrolidinderivat übertragen, und es erscheint nicht gerade wahrscheinlich, dass sich die

¹⁾ Diese Berichte 22, 675; C. Liebermann und O. Kühling, diese Berichte 24, 707; C. Liebermann und G. Cybulski, diese Berichte 28, 578 und 29, 2050; C. Liebermann und F. Giesel, diese Berichte 30, 1113.

²⁾ Diese Berichte 24, 411; 28, 578; 29, 2050.