

In kohlensauen Alkalien, Ammoniak und kalten Aetzalkalien ist der Ester unlöslich; er zersetzt sich beim Kochen mit 8-procentigem Alkali nur schwer, genau so wie die analog zusammengesetzten Körper der Benzaldehyd- und Cuminaldehyd-Reihe.

Erhitzt man ihn mit 20-procentiger Salzsäure auf 100° , so wird wahrscheinlich auch hier der β -Aminocrotonsäurerest in der Seitenkette abgespalten. Der dabei entstehende stickstoffhaltige Körper schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei $196-197^{\circ}$ und ist vermuthlich der γ -Methyldihydro- α -picolon- β -carbonsäureester. Er ist wie die analogen Körper in 8-procentiger Kalilauge leicht löslich.

Leider waren bisher alle Versuche, den Körper $C_{17}H_{24}O_6N_2$ in besserer Ausbeute zu erhalten, selbst bei der Einwirkung von 1 Mol. Aethylidenmalonester auf 2 Mol. β -Aminocrotonester vergeblich, sodass diese Untersuchung noch nicht genauer durchgeführt werden konnte.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

352. Einar Biilmann: Ueber die Bildung des Cuproxanthogenats.

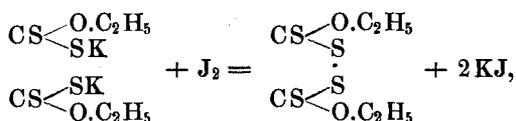
(Eingegangen am 2. Juni 1902.)

Durch die sorgfältigen und bedeutungsvollen Untersuchungen Zeise's¹⁾, welche sich über mehr als 25 Jahre der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts erstrecken, wurde eine Reihe organischer Verbindungen entdeckt, unter denen sich auch die Xanthogenverbindungen befinden. Später wurde die Kenntniss dieser Verbindungen in verschiedenen Hinsichten von Zeit zu Zeit erweitert, bisher steht jedoch die Bildung des Cuproxanthogenats durch spontane Reduction des Cuprixanthogenats noch unerklärt da.

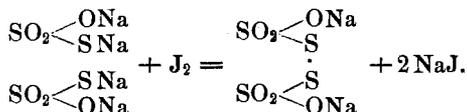
Für die Erklärung dieser Reaction, welche bekanntlich beim Vermischen der Lösung eines Cuprisalzes mit einem gelösten Xanthogenate eintritt, ist zu erinnern, dass die Xanthogensäure und die Thioschwefelsäure analoge Verbindungen sind, indem die eine wie die andere eine .SH-Gruppe enthält. Mit Jod reagiren daher auch die Alkalisalze der beiden Säuren auf ganz analoge Weise, indem das xanthogen-

¹⁾ Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, nat.-m. Afd. [4] 1, 219; 2, 221; 6, 97; 12, 43. [5], 1, 11. Oversigter over det kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlingler 1821—1822, 12; 1822—1823, 10; 1824—1825, 12; 1834—1835, 9; 1845, 34; 1846, 55. — Schweigger's Journal 36, 1; 43, 160. — Poggendorff's Annalen 35, 487. — Ann. d. 55, 304.

saure²⁾ Kalium damit Aethyldioxysulfocarbonat bildet, wie es von Desoins¹⁾ erwiesen worden ist:

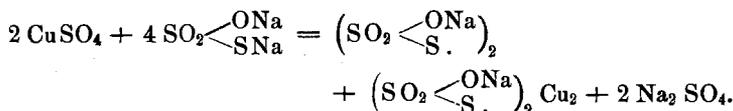


während Natriumthiosulfat bekanntlich ein Tetrathionat bildet:

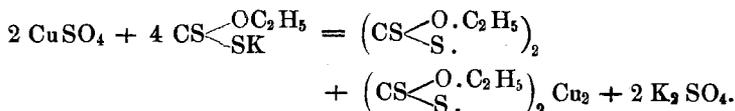


Ich werde nun nachweisen, dass die Analogie zwischen den beiden Säuren sich auch auf die Reaction mit Cuprisalzen erstreckt.

Bekanntlich werden durch Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Cuprisalze verschiedene Natriumcuprothiosulfate gebildet, während ein Theil des Thiosulfats dadurch zu Tetrathionat oxydirt wird:



Beider Reaction zwischen Kaliumxanthogenat und Cuprisulfat wird auf ganz analoge Weise Cuproxanthogenat und, dem Tetrathionat entsprechend, Aethyldioxysulfocarbonat gebildet:



In einer scheinbar in Vergessenheit gerathenen Abhandlung von Debus²⁾ habe ich diese letzte Gleichung in älterer Schreibweise gefunden. Debus spricht die Vermuthung aus, dass eine mit dem Aethyldioxysulfocarbonat isomere Verbindung gebildet werde, ohne jedoch seine Darlegungen experimentell zu stützen. Dagegen giebt Couërbe³⁾ an, dass der gelbe Niederschlag, welcher durch Einwirkung von Cuprisalzen auf Xanthogenate entsteht, an Aether einen Körper abgiebt »crystallisant en beaux prismes transparents et durs, uniquement composés de carbone et d'hydrogène dans les proportions qui constituent la gaz olifiant. Ils sont fusibles à la chaleur de la

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 20, 498.

²⁾ Ann. d. Chem. 72, 1.

³⁾ Ann. Chim. Phys. [2] 61, 247.

main« Ich erhielt auch, nach den Anweisungen von Couërbe arbeitend, eine ätherische Lösung, welche beim Abdampfen ein gelbes Oel gab. Nach langem Trocknen im Exsiccator wurde dieses zur Krystallisation gebracht durch anhaltendes Reiben mit dem Spatel, schneller durch Impfen mit einem Kryställchen von Aethyldioxyulfocarbonat, welches aus Kaliumxanthogenat und Jod dargestellt war. Schon hierdurch wurde die Identität zwischen den Krystallen von Couërbe und dem Aethyldioxyulfocarbonat wahrscheinlich, sie wurde ausserdem dadurch bestätigt, dass die Krystalle nach dem Trocknen mit Filtrirpapier den Schmelzpunkt des Aethyldioxyulfocarbonats (28—29') hatten, und daher auch, wie es Couërbe angiebt, bei Handwärme schmelzen. So weit sind also die Angaben dieses Forschers correct; dagegen ist es unfasslich, wie er angeben kann, dass die Krystalle nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, während mehr als die Hälfte ihres Gewichts Schwefel ist. Die Analyse und eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigten überdies, dass Aethyldioxyulfocarbonat gebildet war:

0.1986 g Sbst.: 0.2188 g CO₂. — 0.3279 g Sbst.: 1.2590 g BaSO₄.

(C₂H₅OCS₂)₂. Ber. C 29.71, S 52.92.

Gef. » 30.05, » 52.53.

0.3461 g Sbst. in 14.10 g Aceton. Siedepunkterhöhung: 0.168°.

Ber. M 242.3. Gef. M 249.8.

Das oben gegebene Reactionsschema erfordert, dass 2 Mol. $\frac{1}{2}$ Cuprisulfat mit 4 Mol. Kaliumxanthogenat reagiren. Um die reagirenden Mengen der beiden Körper zu ermitteln, liess ich aus einer Burette eine Lösung von Kaliumxanthogenat von bekanntem Gehalt zu einer Lösung einer abgewogenen Menge Cuprisulfat fliessen, bis eine herausgenommene Probe der Mischung mit Ferrocyankalium keine rothe Farbe mehr gab. Es ergab sich dadurch, dass 2—3 pCt. mehr an Kaliumxanthogenat, als berechnet, gebraucht wurden.

Die Neigung zur Bildung von Disulfiden scheint übrigens den Verbindungen mit SH-Gruppen gemein zu sein. Von besonderem Interesse ist es, zu erinnern, dass die Thiobenzoësäure, C₆H₅.CO.SH, nach Engelhardt, Latschinow und Malyschew ¹⁾ mit Cuprisalzen unter Bildung von Cuprosalz und Benzoyldisulfid reagirt, und dass Mercaptan und Thioessigsäure nach Bunge ²⁾, und Kaliumxanthogenat nach Scholl ³⁾ durch Elektrolyse die entsprechenden Disulfide, im letzteren Falle also das Aethyldioxyulfocarbonat, bilden. Auch die Bildung der Disulfide durch Einwirkung von Jod auf die Hydrosulfide

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1868, 353. ²⁾ Diese Berichte 3, 395, 911 [1870].

³⁾ Zeitschrift für Elektrochemie 2, 475; 3, 83.

oder deren Salze scheint eine allgemeine Reaction zu sein; sie ist bei Thioessigsäure und Natriummercaptid von Kekulé und Lindemann¹⁾ nachgewiesen worden.

Kopenhagen. Chem. Laborat. d. polytechnischen Lehranstalt.

353. Carl Bülow und Fritz Schlotterbeck. Zur Kenntniss der Azoverbindungen des Acetylacetons²⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. Juni 1902.)

Die Combinationen aromatischer Diazoniumverbindungen mit Componenten der aliphatischen Reihe, welche, wie Malonsäureester, Acetessigsäureester, Benzoylacetone, eine saure Methylengruppe enthalten, wurden seither in alkalischer, in neutraler oder in essigsaurer Lösung ausgeführt. Man gelangt so entweder durch intramolekulare Atomverschiebung zu den entsprechenden Hydrazonen oder aber zu fettaromatischen Azoverbindungen, in denen das Wasserstoffatom des mit dem Azorest verketeten Methins bezw. die enolische Hydroxylgruppe des angewandten 1.3-Ketosäureesters oder 1.3-Diketons als das Auxochrom des Complexes anzusehen ist³⁾. Wir haben nun bereits im Jahre 1899 die bis dahin bei der Kuppelung von Diazoniumsalzlösungen mit aliphatischen Componenten noch nicht constatirte Beobachtung gemacht, dass sich Acetylacetone nicht nur nach allen bekannten Methoden, sondern auch in stark salzsaurer Lösung mit *o*-, *m*- und *p*-Nitrodiazobenzol zu Combinationsproducten zusammenlegen lässt. Da nun aber unter den eben genannten Bedingungen eine molekulare Umlagerung in obigem Sinne kaum angenommen werden dürfte, so sehen wir in dieser Thatsache einen weiteren Beweis für die von Bülow verschiedentlich vertretene Anschauung, dass nur in ganz wenigen und hinreichend bekannten Fällen bei der Combination von Diazoniumverbindungen mit Componenten der aliphatischen oder Harnsäure-Gruppe unzweifelhafte Hydrazone, sonst aber überwiegend Körper entstehen, welche die unveränderte Azogruppe enthalten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 123, 273.

²⁾ Auszug aus der Inauguraldissertation des Hrn. Schlotterbeck, Tübingen, Pietzker 1902. Die Untersuchung wurde bereits im Juli des Jahres 1899 begonnen, leider aber erst zu Anfang des laufenden von meinem Mitarbeiter zum Abschluss gebracht. Bülow.

³⁾ Bülow, diese Berichte 32, 198 und 2638 [1899].