

Wir werden die beiden Isomeren im Folgenden in der gebräuchlichen Weise als β - und α -Ester unterscheiden. Das Verhalten der beiden desmotropisomeren Thiacetessigester ist dem der analogen Diacetbernsteinsäureester überaus ähnlich.

Beide Formen sind unbeständig, und es stellt sich deshalb in Lösungen durch die wechselseitigen Umwandlungen



nach einiger Zeit ein Gleichgewicht her.

In einigen Lösungsmitteln, wie Alkohol und Benzol, erfolgt die Enolisierung des β -Thiacetessigesters so rasch, dass schon beim Umkrystallisiren des Esters aus diesen Lösungsmitteln nicht unerhebliche Mengen des öligen α -Isomeren gebildet werden.

Viel langsamer verlaufen die Umwandlungen in Aether und Hexan.

Durch Basen werden die reciproken Umwandlungen der Thiacetessigester in ähnlicher Weise wie die der isomeren Diacetbernsteinsäureester katalytisch erheblich beschleunigt.

Wir erhielten fast reine Präparate des α -Thiacetessigesters, indem wir die Enolisierung des β -Esters in kalter Aetherlösung durch Alkali katalytisch beschleunigten.

Dieses Verfahren ist von Knorr bei seinen Arbeiten mit den Diacetbernsteinsäureestern aufgefunden worden und hat ihm bei der Darstellung der sogenannten α_2 -Diacetbernsteinsäureester aus β -Ester gute Dienste geleistet.

Wir konnten durch Anwendung dieser Methode viel reinere Präparate des α -Thiacetessigesters herstellen, als beim Erhitzen des β -Isomeren in Lösungsmitteln oder bei der Zerlegung der Alkalisalze des Thiacetessigesters.

Die ätherische Lösung des β -Thiacetessigesters wird mit einer Spur Natronlauge ($1/100$ — $1/1000$ Äquivalent) versetzt. Ueber Nacht stellt sich bei Zimmertemperatur das Gleichgewicht her, bei dem beide Formen etwa in gleicher Menge vertreten sind. Nach Entfernung des Alkalis durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure und oft wiederholtem Auswaschen mit Wasser, hinterlässt die getrocknete Aetherlösung nach vorsichtigem Abreiben des Aethers eine halb feste Masse, die durch Absaugen in fast gleiche Mengen des festen β - und des öligen α -Esters zerlegt wird.

Der so dargestellte α -Thiacetessigester ist ein klares, fast wasserhelles Oel, das sich langsam durch Ketisierung in den festen β -Ester zurückverwandelt.

Eine Probe hatte z. B. bei Zimmertemperatur nach 21 Tagen ca. 17 pCt. festen β -Ester ausgeschieden.

Die Ketisierung wird durch Basen katalytisch so sehr beschleunigt, dass der ölige Ester z. B. beim Schütteln mit 10-proc. Sodalösung sofort zum Keto-Ester erstarrt.

Analysen des α -Thiacetessigesters:

0.2985 g Sbst.: 0.5399 g CO₂, 0.1721 g H₂O. — 0.2802 g Sbst.: 0.5074 g CO₂, 0.1609 g H₂O. — 1.2763 g Sbst.: 0.9971 g BaSO₄. — 1.3329 g Sbst.: 1.1152 g BaSO₄.

C₁₂H₁₈SO₆. Ber. C 49.65, H 6.20, S 11.03.

Gef. » 49.32, 49.38, » 6.40, 6.38, » 10.71, 11.47.

Molekulargewichtsbestimmung des α -Thiacetessigesters (Siedemethode):

Ber. 290. In Benzollösung gefunden 325. 336.

Analyse des β -Thiacetessigesters, gewonnen durch freiwillige Ketsirung des α -Esters:

0.2082 g Sbst.: 0.3778 g CO₂, 0.1227 g H₂O.

C₁₂H₁₈SO₆. Ber. C 49.65, H 6.20.

Gef. » 49.49, » 6.54

Analyse des β -Thiacetessigesters, erhalten durch Ketsirung des α -Esters mit Soda:

0.1969 g Sbst.: 0.3568 g CO₂, 0.1154 g H₂O.

C₁₂H₁₈SO₆. Ber. C 49.65, H 6.20.

Gef. » 49.44, » 6.55.

Wir sind mit der eingehenden Untersuchung dieses Desmotropiefalles beschäftigt und bitten deshalb die Fachgenossen, uns das Studium des Thiacetessigesters für einige Zeit zu überlassen.

515. L. Knorr und A. Köhler: Ueber das symmetrische Dimethyl-hydrazin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 13. August 1906.)

Quartäre¹⁾ Salze des Piperazins lassen sich, wie Knorr kürzlich gezeigt hat, schon durch kochende Natronlauge leicht in Acetylen, tertiäre Hydramine und tertiäre β -Diamine zerlegen²⁾.

Diese Beobachtung veranlasste Knorr, das Studium der analogen Aufspaltung der quartären Salze des Pyrazols, Glyoxalins und einiger anderer Kohlenstoff-Stickstoff-Ringe in Angriff zu nehmen.

Die Reaction führt bei den quartären Abkömmlingen des Pyrazols zu symmetrischen, secundären Hydrazinen³⁾, welche auf diesem Wege

¹⁾ Man vergleiche bezüglich der Bezeichnung »quartär« an Stelle des früher üblichen »quaternär« das Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson 2. Aufl., I, I. 1, 375, Anm. 3.

²⁾ Diese Berichte 37, 3507 [1904].

³⁾ Die zunächst von Knorr (diese Berichte 37, 3519 [1904]) ausgesprochene Vermuthung, dass bei dieser Aufspaltung unsymmetrische, secundäre Hydrazine erhalten werden, hat sich nicht bestätigt.