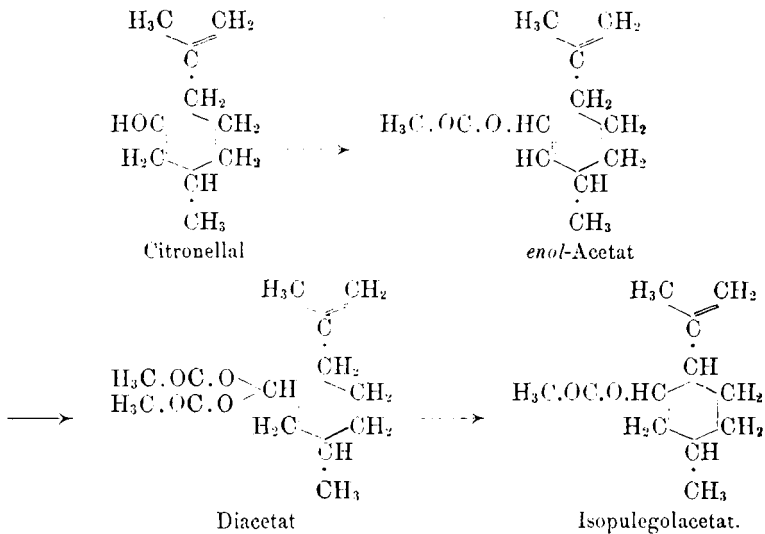


und Ringschluß in Isopulegolacetat umgewandelt wird. Wir haben demnach folgende Übergänge:



Aus dem Mitgeteilten ergibt sich, daß sowohl der Isovaleraldehyd als auch das Citronellal sich unter geeigneten Bedingungen in das *enol*-Aldehyd-acetat umwandeln lassen und damit der allgemeinen Regel folgen.

Berlin, Ende Mai 1909.

### 297. Emil Schiller: Über Thionyl-weinsäureester.

[Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Danzig.]

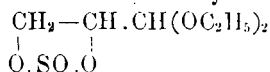
(Eingegangen am 22. Mai 1909.)

Bei Versuchen, in dem Weinsäure-diäthylester die freien Hydroxylgruppen durch Chlor oder Brom zu ersetzen, fand ich, daß Thionylchlorid recht glatt einwirkt, aber unter Bildung von Thionylestern.

Aus den einfachen Alkoholen hat Carius<sup>1)</sup> Schwefligsäureester durch Thionylchlorid dargestellt. Bei mehrwertigen Alkoholen ist die

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 111. 94 [1859].

Einwirkung von Thionylchlorid bei Gegenwart von Pyridin auf Veranlassung von Prof. A. Wohl durch Hrn. K. Moers<sup>1)</sup> versucht worden, der aus Glycerinacetal die Thionylverbindung



erhielt.

Auf 1 Mol. des nach Anschütz und Pictet<sup>2)</sup> dargestellten und gereinigten Weinsäurediäthylesters (Ausbeute 80 %, Sdp. 162°, 18 mm) wurde 1 Mol. Thionylchlorid genommen. In Reaktion gebrachte Estermenge = 10 g. Bereits bei gewöhnlicher Temperatur trat Salzsäuregas-Entwicklung auf, die beim Erwärmen bis 50° außerordentlich lebhaft wurde. Nach 1/2-stündigem Erwärmen wurde das Ganze unter Feuchtigkeitsabschluß zwei Tage stehen gelassen, nochmals erwärmt und im Vakuum das überschüssige Thionylchlorid verflüchtigt. Aus dem Rückstande destillierte bei 160—170° (18 mm) ein gelbliches, brenzlich riechendes Destillat, das nach zweimaligem Destillieren bei 167° (11.5 mm) farb- und geruchlos wurde. (Ausbeute = 10.3 g.)

Schwefel-Bestimmung nach Carius:

0.4748 g Ester: 0.4468 g BaSO<sub>4</sub>. Gef. S 12.92.

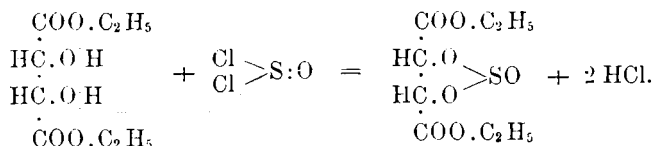
Schwefel-Bestimmung durch Titration nach Volhard:

0.6482 g Ester, in 4 ccm (3.3-n.) KOH gelöst = 52 ccm (1/10-n.) J. Gef. S 12.86. — 0.5590 g Ester, in 3 ccm (3.3-n.) KOH gelöst = 43.6 ccm (1/10-n.) J. Gef. S 12.51. — 0.1638 g Ester: 0.2270 g CO<sub>2</sub>, 0.0626 g H<sub>2</sub>O. Gef. C 37.80, H 4.28.

Diese Analysen führen zu der Formel C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>S mit den berechneten Werten:

C 38.07, S 12.72, H 4.41.

Demnach verläuft die Reaktion (Ausbeute 84 %) mit Thionylchlorid nach folgendem Schema:



Der Ester entfärbt sofort Permanganatlösung; mit genau 2 Äquivalenten Kalilauge behandelt, gibt er unter starker Selbsterwärmung eine neutrale Lösung, die noch keine wesentliche Menge freier Wein-

<sup>1)</sup> Dissertation, Berlin 1907. — Anm.: Die Thionyl- und die entsprechende Carbonylverbindung des Glycerinacetats wird von Hrn. Koch weiter untersucht. Hr. Schroth bearbeitet zurzeit die Einwirkung von Thionylchlorid und Phosgen auf Tartraminsäureester.

A. Wohl.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **13**, 1174 [1882].

säure enthält, da erst nach dem Erwärmen eine Fällung von Kaliumtartrat erhalten wird. Daraus ist zu schließen, daß von Alkalien in der Kälte zunächst die Schwefligsäure-Gruppe abgespalten wird.

Es sind noch Thionylweinsäuredimethyl- und -dipropylester, sowie Thionyltraubensäuredimethylester unter den gleichen Bedingungen wie der Äthylester dargestellt worden. Bei Gewinnung der einfachen Ester sind durch Anwendung von Säuren (bei 110° getrocknet) und wasserfreien Alkoholen 80 % an reinen Säureestern erzielt worden. Ausbeute der Thionylverbindungen 90—95 %. Die Thionylester sind in reinem Zustande sirupartige, farb- und geruchlose Verbindungen, die in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich sind, sich aber mit Alkalien und nach längerem Kochen auch mit Wasser verseifen. Sie sind leichter flüssig als die entsprechenden Säureester; z. B. geht der feste, krystallisierte Traubensäuredimethylester mit Thionylchlorid in den flüssigen Thionylester über.

Name des Esters	Spezifische Gewichte	Siedepunkt		
		im Vakuum:	äußeres Bad	n.-Barometerstand 770 mm
Thionylweinsäure-dimethylester	1.4406 (t = 19.25°) 1.4445 (t = 19.5°)	157.5° (b = 12.3 mm)	170—180°	274°
Thionylweinsäure-diäthylester	1.3252 (t = 19.25°) 1.3257 (t = 19.5°)	167° (b = 11.5 mm)	180—190°	279°
Thionylweinsäure-dinormalpropylester	1.2349 (t = 19.25°) 1.2378 (t = 19.50°) 1.2382 (t = 18°)	176° (b = 12.0 mm) 172.5° (b = 10.5 mm)	190—200°	295°
Thionyltraubensäure-dimethylester	1.4668 (t = 19.25°) 1.4648 (t = 19.5°)	158.5° (b = 12.2 mm)	170—180°	276°

Beim Sieden unter gewöhnlichem Druck zersetzen sich die Ester unter Schwefligsäure-Entwicklung teilweise.

Das polarisierte Licht (Ablenkungswinkel im Lippichschen Polarisationsapparat gemessen) wird von ihnen in umgekehrter Richtung wie von den Ausgangsverbindungen gedreht:

	Thionyl- weinsäure- dimethyl- ester	Thionyl- weinsäuredi- äthylester	Thionyl- weinsäuredi- normal- propylester	Thionyl- traubensäure- dimethyl- ester
$[\alpha]_D$ (t = 17.5—18°)	— 61.08°	— 56.71°	— 18.54°	

Für die liebenswürdigen Ratschläge zu vorliegender Arbeit fühle ich mich Herrn Prof. Dr. Wohl zu großem Danke verpflichtet.

Die Arbeit wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

**298. P. Petrenko-Kritschenko und S. Schöttle:**  
**Über die Kondensation der Aceton-dicarbonensäureester mit**  
**Aldehyden vermittels Ammoniak und Aminen.**

[Vierte vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 21. Mai 1909.)

In einer der früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> waren die Eigenschaften des  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\gamma$ -pyridon-dicarbonensäureesters beschrieben und die Argumente, welche zugunsten der angenommenen Strukturformel sprachen, angeführt worden. In vorliegender Abhandlung führen wir weitere, auf diesem Gebiete gemachte Untersuchungen an.

Der oben erwähnte Diphenyl-pyridon-dicarbonensäureester ist leicht löslich in 3-proz. wäßriger Ätzkalilösung; er besitzt also Säurecharakter. Ferner wurde die interessante Tatsache konstatiert, daß der Ester, nach einigem Stehen in alkalischen Medien und darauffolgender Fällung durch Salzsäure, ein Produkt liefert mit dem Schmelzpunkte 145—150°, anstatt 195°. Dieser Umstand führt auf den Gedanken, daß wir es hier mit einer isomeren Form zu tun haben. Der Versuch jedoch, dieses mutmaßliche Isomere in reinem Zustande zu isolieren, gelang nicht, da bei der Krystallisation der Schmelzpunkt mehr und mehr stieg und sich dem Schmelzpunkt des Esters von normaler Struktur näherte. Wir glauben daher, daß die beobachtete Erniedrigung des Schmelzpunktes des Esters durch die Bildung der unbeständigen Enolform erklären läßt.

Das Kaliumsalz des  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\gamma$ -pyridon-dicarbon-  
säureesters.

Wenn man zu der alkalischen wäßrigen Lösung des Diphenyl-pyridon-dicarbonensäureesters eine konzentrierte wäßrige Lösung von

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1693 [1908].