

46. Bror Holmberg: Über den Orthotrithio-ameisensäure-äthylester.

(Eingegangen am 20. Januar 1912.)

Vor einigen Jahren zeigte ich¹⁾, daß Mercaptane wie Äthyl- und Phenylmercaptan, sowie Thioglykolsäure, bei Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid, Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure sich leicht mit Ameisensäure zu Orthotrithio-ameisensäureestern kondensieren. Da Thioglykolsäure nicht merkbar bei gewöhnlicher Temperatur und auch nicht bei gelindem Erwärmen mit Ameisensäure reagierte, und da die verwendeten Kondensationsmittel möglichst einfach waren, machte ich keine weiteren Versuche, die Anwendung solcher Mittel entbehrlich zu machen. Kürzlich haben indessen J. Houben und K. M. L. Schultze²⁾ gefunden, daß Methylmercaptan bei gewöhnlicher Temperatur und andere Mercaptane beim Erhitzen sich direkt mit Ameisensäure kondensieren können. Ob es eine entscheidende Vereinfachung ist, anstatt eine Lösung mit Chlorwasserstoff zu sättigen, bzw. mit etwas pulverisiertem Zinkchlorid zu versetzen, einen Rückflußkühler zu montieren und das Gemisch im Sieden zu halten, diese Frage will ich offen lassen. Ich muß mich jedoch gegen die Behauptung dieser Verfasser wenden, daß meine Methode nicht zu reinen Präparaten führen sollte. Für den Orthotrithio-ameisensäure-äthylester, um den es sich hier handelt, habe ich bestimmte Siedepunkte und hinreichend gut stimmende Analysen angeführt. Ihr Urteil begründen die genannten Autoren damit, daß sie einen etwa 8° höheren Siedepunkt gefunden haben, und daß ihr Ester »nur einen schwachen Geruch« zeigte, während ich den Geruch des Esters als »ziemlich unangenehm« beschrieben habe.

Ich habe jetzt den Orthotrithio-ameisensäure-äthylester auch nach der Methode von H. und S. dargestellt und bekam dabei aus 20 g Mercaptan 12 g reinen Ester, also dieselbe Ausbeute wie H. und S. Dieser Ester zeigte den Siedepunkt $Kp_{22} = 135.5^{\circ}$ (unkorr.) und $d_4^{20} = 1.054$. Ein Vorrat von meinem vor fünf Jahren dargestellten Ester siedete jetzt völlig konstant bei 136.5° unter 23 mm Druck. Für dieses Präparat habe ich früher $d_4^{20} = 1.053$ angegeben. Weder ich noch einige meiner Kollegen konnten einen Unterschied in dem Geruch der beiden Präparate konstatieren. (Der Geruch ist freilich nicht besonders stark, er kann aber keineswegs als angenehm bezeichnet werden.) Beide Methoden haben also völlig identische Präparate ergeben.

Der jetzt mit anderem Manometer und Thermometer gefundene Siedepunkt $Kp_{23} = 136.5^{\circ}$ verträgt sich gut mit der alten Angabe $Kp_{21} = 133^{\circ}$,

¹⁾ B. 40, 1740 [1907]. A. 353, 131 [1907]. — Anscheinend ohne Kenntnis von meinen Abhandlungen zu haben, hat J. A. Smythe (Proceedings of the philosophical Society of the University of Durham 4, 1 [1911]) in etwa derselben Weise den Orthotrithio-ameisensäure-benzylester dargestellt.

²⁾ B. 44, 3235 [1911].

und somit haben auch die Angaben $Kp_{12} = 119^\circ$ und $Kp_{10} = 116^\circ$ eine Kontrolle erhalten. Wäre der Siedepunkt von H. und S. $Kp_{11} = 124-125^\circ$ richtig, müßte der Druck etwa 5 mm zu hoch von mir angegeben sein, aber mit einer Wasserstrahlpumpe dürfte es doch nicht möglich sein, unter normalen Temperaturverhältnissen einen Druck von 5-6 mm zu erhalten.

Lund, Universität, Januar 1912.

46. M. Nierenstein: Über Luteosäure (Berichtigung).

(Eingegangen am 23. Januar 1912.)

Für Luteosäure, $C_{14}H_8O_9$, habe ich s. Zt. $C = 51.20$, $H = 2.42$ berechnet und für 4 verschiedene bei 160° getrocknete Präparate $C = 50.74$, 51.14 , 51.19 , 50.90 und 50.71 , $H = 2.17$, 2.74 , 2.54 , 2.73 und 2.58 gefunden. Die Säure verlangt aber $C = 52.50$, $H = 2.50$. Die Konstanz dieser Verbrennungswerte läßt entweder darauf schließen, daß die Luteosäure nicht, wie ich es angenommen habe, die Pentaoxy-biphenyl-methylolid-carbonsäure ist, oder daß den bei 160° getrockneten Präparaten noch Krystallflüssigkeit anhaftet. Von den 4 Präparaten standen mir drei zur Verfügung, und habe ich sie nochmals der Elementaranalyse unterworfen. Zur Analyse kamen bei 160° und 240° getrocknete Präparate, von ihnen stimmten letztere auf $C_{14}H_8O_9$. Es ist leicht möglich, daß dieses anormale Verhalten der Luteosäure auf zurückgehaltenem Lösungsmittel, Pyridin und Eisessig, beruht. Ich habe daher die bei 160° getrockneten Präparate auf Stickstoff geprüft, doch konnte ich keinen Stickstoff nachweisen.

Präparat I (B. 41, 3017 [1908]).

0.1542 g Sbst. (bei 160° getrocknet): 0.2882 g CO_2 , 0.0402 g H_2O . —
0.1222 g Sbst. (bei 240° getrocknet): 0.2362 g CO_2 , 0.0312 g H_2O .

Gef. $C = 50.97$, **52.72**, $H = 2.89$, 2.84.

Präparat II (B. 43, 354 [1909]).

0.1826 g Sbst. (bei 160° getrocknet): 0.3392 g CO_2 , 0.0476 g H_2O . —
0.1591 g Sbst. (bei 240° getrocknet): 0.3071 g CO_2 .

Gef. $C = 50.66$, **52.64**, $H = 2.89$.

Präparat III (B. 43, 631 [1910]).

0.2004 g Sbst. (bei 160° getrocknet): 0.3752 g CO_2 , 0.0572 g H_2O . —
0.1752 g Sbst. (bei 240° getrocknet): 0.3382 g CO_2 , 0.0448 g H_2O .

Gef. $C = 51.06$, **52.64**, $H = 3.17$, 2.84.

Bristol, Biochemisches Universitätslaboratorium.

) B. 41, 3017 [1908]; 42, 354 [1909]; 43, 631. 1270 [1910].