

bildet eine farblose, krystallinische Masse und schmilzt bei 223° (Pope und Read 224—225°).

0.2078 g Sbst.: 0.1314 g BaSO₄.

C₂₀H₂₉O₄NS. Ber. S 8.2. Gef. S 8.29.

Das Camphersulfonat wurde einer fraktionierten Krystallisation aus Essigester unterworfen. Der schwer lösliche Anteil ergab bei der Polarisation folgende Zahlen:

2.4056 g Sbst.: $\alpha = +1.75$ (1-dm-Rohr), wonach $[\alpha]_D = +14.55^\circ$ und $[M]_D = +56.6^\circ$.

Da die Molekulardrehung des *d*-Camphersulfonsäure-Ions $+51.7^\circ$ beträgt, ist keine Spaltung eingetreten.

Straßburg, im September 1912. Chem. Institut d. Universität.

383. J. Houben: Über die Kondensation von Mercaptanen mit Ameisensäure zu Orthotrithio-ameisensäureestern.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1912.)

Gemeinschaftlich mit K. M. L. Schultze¹⁾ teilte ich vor einiger Zeit mit, daß man Mercaptane durch einfaches Kochen mit Ameisensäure, die in einzelnen Fällen sogar wasserhaltig sein darf, in Orthotrithio-ameisensäureester der Formel CH(SR)₃ überführen kann. Den »kohlenstoffarmen Mercaptanen« — worunter also mindestens die beiden Anfangsglieder der Reihe verstanden werden mußten — schrieben wir die Eigenschaft zu, schon beim Stehen ihrer Ameisensäure-Lösung in solche Ester überzugehen und zeigten dies noch im einzelnen beim Methyl-mercaptan, während wir beim Äthyl-mercaptan zur Orientierung über den Einfluß des Kochens auf Schnelligkeit der Reaktion und die Ausbeute einen entsprechend abgeänderten Versuch mitteilten. Die Weglassung der von Holmberg²⁾ bei derartigen Kondensationen für nötig gehaltenen Kondensationsmittel, Chlorwasserstoff, konzentrierte Schwefelsäure oder Chlorzink, bezeichneten wir als eine entscheidende Vereinfachung, was der genannte Autor aber in einer neueren Notiz³⁾ wenigstens für den Äthylester nicht gelten zu lassen scheint, offenbar in der Meinung, es sei in diesem Falle das Montieren eines Rückflußkühlers und mehrstündiges Kochen unerläßliche Bedingung. Das Unzutreffende dieser Ansicht hätte sich,

¹⁾ B. 44, 3235 [1911].

²⁾ B. 40, 1741 [1907]; A. 353, 131 [1907].

³⁾ B. 45, 364 [1912].

wenn nicht aus dem Mitgeteilten, durch einen einfachen Versuch feststellen lassen. Jedenfalls haben wir uns darüber deutlicher geäußert als der genannte Chemiker über die von ihm zum Vergleich herangezogene Kondensation von Ameisensäure und Äthylmercaptan mit Hilfe von Zinkchlorid. Denn vorher hatte er nur die Kondensation mittels absoluten Chlorwasserstoffs beschrieben.

Es war uns von vornherein wahrscheinlich gewesen, daß die Kondensation sich noch mit anderen Mercaptanen als den beiden genannten durch einfaches Mischen mit Ameisensäure werde vollziehen lassen, namentlich bei solchen Sulphydraten, die sich in Ameisensäure lösen. Wir waren nur in unserem Ausdruck nicht über die Grenze des experimentell Bestätigten hinausgegangen. Inzwischen hat sich gezeigt, daß auch die Thioglykolsäure durch Ameisensäure bequem in Methin-trithioglykolsäure übergeführt werden kann, also auch hier die Methode des schwedischen Autors zu entbehren ist. Und zwar vollzieht sich auch diese Kondensation bei gewöhnlicher Temperatur, einfach beim Stehenlassen des Gemisches, am besten — zur Vermeidung des Geruchs — in verschlossener Flasche.

Da der nach unserer Methode gewonnene Orthotrithioameisensäureäthylester 8° höher siedete als der des schwedischen Chemikers, hielten wir das Präparat des letzteren für nicht ganz rein. Daß es durch Rektifikation in reinen Zustand gebracht werden kann, haben wir dagegen nicht bestritten. Und nach Kenntnisnahme des Protestes des genannten Autors und der bestimmten Angaben in demselben nahm ich als sicher an, mein Mitarbeiter und ich hätten uns bezüglich des Siedepunktes geirrt. Das ist nun keineswegs der Fall, wie die Untersuchung ergeben hat, und wir halten unsere Angaben aufrecht. Auch teile ich die Ansicht, es dürfte nicht möglich sein, mit einer Wasserstrahlpumpe unter normalen Temperaturverhältnissen einen Druck von 5—6 mm zu erhalten, wenigstens insofern nicht, als zur Winterzeit derartige Drucke — von mir persönlich ein solcher von 7 mm — schon im Berliner Institut beobachtet worden sind. Ich bin geneigt, namentlich im Hinblick auf die geographische Breite von Lund, Ähnliches für die Beurteilung der neuen Angaben des schwedischen Autors in Betracht zu ziehen.

Experimentelles.

Kondensation von Thio-glykolsäure mit Ameisensäure zu Methin-trithioglykolsäure, $\text{CH}(\text{S}.\text{CH}_2.\text{COOH})_3$.

20 g käuflicher Thioglykolsäure werden mit 32 g wasserfreier Ameisensäure in verschlossener Flasche stehen gelassen. Beim Mischen entsteht sofort klare Lösung ohne merkbare Erwärmung.

Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich ein Niederschlag vom Aussehen weißer Korallen aus. Die Abscheidung kann jedoch schon einige Stunden nach dem Mischen der Reagenzien durch Impfen hervorgehoben werden, läßt sich dagegen, wenn die Flüssigkeit vor Erschütterung und Impfkeimen bewahrt bleibt, auch wochenlang verhüten. Der Niederschlag wird von der Mutterlauge getrennt und aus Eisessig krystallisiert, das Auskrystallisierte mit absolutem Äther, in dem es wenig löslich ist, verrieben und ausgewaschen. Getrocknet wog die Substanz 6 g und schmolz, oberhalb 150° sinternd, bei 168—171°. Aus den Mutterlauge wurden noch 4.5 g gewonnen, dazu noch ein starker fester Rückstand, aus welchem sich abermals 2.5 g herausarbeiten ließen. Die Ausbeute war also im ganzen 13 g von 20.7 g oder 63% der theoretischen.

Konstanten und Verhalten der Substanz zeigten, daß man es mit der Methin-trithioglykolsäure zu tun hatte.

Wie die freie Thioglykolsäure werden sich vermutlich auch Ester und andere ihrer Abkömmlinge kondensieren lassen, wohl auch noch andere Thiosäuren. Es ist aber nicht beabsichtigt, darüber noch viele Versuche zu machen.

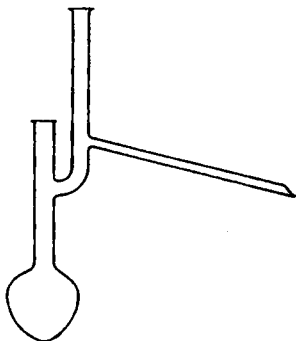
Darstellung und Eigenschaften des Ortho-trithioameisensäure-triäthylesters.

Da zur Nachprüfung der Eigenschaften des Triäthylesters eine nicht zu geringe Menge davon nötig schien, bot sich eine Gelegenheit, die von Houben und Schultze beschriebene Art der Kondensation wiederholt anzuwenden. Ein ganz besonderer Vorteil der Methode liegt abgesehen von ihrer Einfachheit in der Vermeidung von Gerüchen während der Kondensation, die man in zugeschmolzener Flasche vor sich gehen lassen kann, was beim Arbeiten mit Mercaptanen nicht zu unterschätzen ist.

Ein Gemisch von 56 g reinem Äthylmercaptan und 132 g absoluter Ameisensäure wurde in zwei zugeschmolzenen Flaschen sich selbst überlassen. Schon nach 3 Stunden begannen sich die klaren Lösungen in zwei Schichten zu scheiden, deren obere den Ester vorstellten und sich nach 24 Stunden nicht mehr vermehrten. Sie wurden im Scheidetrichter von der unteren getrennt, aus welcher durch Fällen mit Wasser und Ausäthern eine weitere Menge Ester gewonnen wurde. Die Schichten wurden mit den ätherischen Auszügen vereint über Natriumsulfat getrocknet, dann konzentriert und im Vakuum destilliert. Es wurden 40 g Rohester, entsprechend 67.8% der theoretischen Ausbeute (59 g), vom Sdp. 127—128° bei 12.5 mm gewonnen.

Mit dem so gewonnenen Ester wurden nun eine Anzahl Fraktionierungen vorgenommen, derart, daß das Ölbad höchstens 30—32°

den Siedepunkt überstieg, die Quecksilbersäule des Thermometers aber fast ganz im Dampf war. Dazu wurden Destillationskolben genommen, die ich schon seit einigen Jahren mit Nutzen anwende, und deren Form aus der Abbildung hervorgeht. Diese Kolben haben den Vorteil, daß der das Thermometer tragende Gummistopfen, unter welchen passend noch ein Glaswollebausch geschoben wird, von den übergehenden Substanzen nicht angegriffen wird, also auch diese nicht verunreinigen kann, ein Umstand, der bei manchen Destillationen sehr ins Gewicht fällt, namentlich auch beim Fraktionieren schwefelhaltiger Verbindungen wie der vorliegenden. Dazu kommt, daß die ganze Thermometerskala beobachtet werden kann, und schließlich nähert sich die Angabe des Thermometers mehr dem korrigierten Siedepunkt, da der schroffe Abschluß des größten Teils der Quecksilbersäule gegenüber den destillierenden Dämpfen, wie es bei Fraktionierungen mit dem gewöhnlichen doppelhalsigen Kolben fast die Regel ist, fortfällt.



Bei der so vorgenommenen Destillation der 40 g Rohester wurden außer einem bei 126° und 12,5 mm übergehenden Vorlauf 26 g Destillat vom Sdp. 127° bei 12,5 mm erhalten. Also sott schon der Vorlauf erheblich höher, als der Ester nach Holmberg sieden soll, und es schien von vornherein aussichtslos, daß sich seine Angaben Sdp.₁₂ 119° und Sdp.₁₀ 116° würden bestätigen lassen. Es wurde aber zunächst von der Hauptfraktion eine Analyse gemacht.

0.1994 g Sbst.: 0.7129 g BaSO₄ (Oxydation im Rohr mit Salpetersäure).
C₇H₁₆S₃. Ber. S 49.00. Gef. S 49.09.

Diese sprach nicht für die Anwesenheit irgend welcher Verunreinigungen. Aber das Manometer konnte nicht zuverlässig sein. Es wurde daher eine neue Destillation mit einem anderen Manometer ausgeführt. Ungefähr die ganze Menge ging bei 124° unter 11 mm über, das ist eine Spur niedriger als vorher. Bei dieser Destillation war auch eine andere Wasserstrahlpumpe genommen worden.

Mit einer dritten Pumpe und einem dritten Manometer beobachtete ich den Sdp. 124—125° bei 11 mm. Dieser Wert stimmt mit dem ersten gut überein.

Nun wurde mit einer vierten Pumpe und mit abgekürztem Normalthermometer von H. Geißler (Bonn) gearbeitet unter Benutzung dreier verschiedener Manometer, also der korrigierte Siedepunkt bestimmt.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

Sdp. 127° bei 12 mm (Ölbad 158°) Manometer I; Sdp. 127—128° bei 12 mm (Ölbad 158—160°) Manometer II; Sdp. 128—129° bei 12.5 mm (Ölbad 148—158°) Manometer III; Sdp. 127—128° bei 12 mm (Ölbad 156—160°) Manometer III.

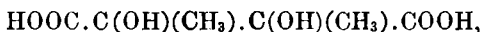
Daraufhin habe ich es aufgegeben, den von Holmberg angegebenen Siedepunkt zu finden.

384. Otto Diels und Paul Straumer: Über isomere Diacetyl-cyanhydrine und ihre Umwandlung in die Imide der Dimethyl-mesoweinsäure und Dimethyl-traubensäure. I.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1912.)

Das Diacetyl bildet nach Beobachtungen von Fittig, Keller und Daimler¹⁾ mit Blausäure ein Dicyanhydrin, das bei 110° schmilzt und sich zu einer Säure verseifen läßt, die wegen ihrer Ähnlichkeit mit Traubensäure von den genannten Autoren als Dimethyl-traubensäure,



bezeichnet wurde.

Wir haben gefunden, daß dieses Diacetyl-dicyanhydrin beim kurzen Erwärmen mit starker Salpetersäure oder Salzsäure in ein Isomeres vom Schmp. 162°²⁾ übergeht, das gleichfalls als Cyanhydrin zu betrachten ist.

Es läßt sich leicht in die von Fittig, Keller und Daimler beschriebene Verbindung zurückverwandeln, ist an sich beständiger, etwas schwerer löslich, aber im chemischen Verhalten ihr völliges Analogon.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf die beiden Isomeren scheinen zwei verschiedene Methylverbindungen zu entstehen, doch ist ihre Untersuchung noch nicht abgeschlossen.

Dagegen führt Acetylchlorid die beiden Cyanhydrine in ein und dieselbe Acetylverbindung über, offenbar, weil das niedrig schmelzende Isomere durch die freiwerdende Salzsäure zunächst in das hochschmelzende umgelagert und erst dann acetyliert wird.

¹⁾ A. 249, 200 [1888].

²⁾ Bezüglich der Schmelzpunkte der beiden Cyanhydrine (110° resp. 162°) möchten wir uns mit einer gewissen Reserve äußern, da es wegen der Zersetzlichkeit und Veränderlichkeit der Substanzen nicht ganz leicht ist, völlig scharfe Werte zu erlangen.