

dieser Körper gestaltet sich einfach, wenn man in den Namen Azoxonium und Azthionium die Silbe »Az« durch »Cy« ersetzt.

Man erhält dann Phen-cyoxonium resp. Phen-cythionium und analog für das vorstehend beschriebene Chromogen den Namen *N*-Methyl-phen-cyazonium.

Lausanne, 4. November 1917. Organ. Labor. der Universität.

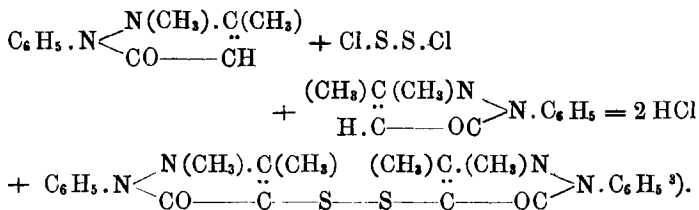
38. Fr. v. Konek-Norwall: Über Thiacetessigester, α -Chloracetessigester und eine neue Bildungsweise der Oxalsäure¹⁾.

[Aus dem III. Chemischen Institut der Universität Budapest.]

(Eingegangen am 16. November 1917.)

Vor mehreren Jahren stellte ich Versuche zur synthetischen Darstellung geschwefelter natürlicher Alkaloide an²⁾.

In erster Reihe wurde die Einwirkung der Haloide des Schwefels und des Thiophosgens auf die wichtigsten China- und Opiumalkaloide einer experimentellen Prüfung unterzogen, ohne daß es gelungen wäre, zu konstant zusammengesetzten, beständigen und solcherart auch physiologisches Interesse beanspruchenden, schwefelhaltigen Produkten zu gelangen. In weiterem Verfolg dehnte ich diese Versuche auch auf künstliche Alkaloide aus und erhielt auch bei der Einwirkung von Schwefelchlorid bzw. -chlorür auf Antipyrin zwei schön kristallisierte Produkte, nämlich das Diantipyrylmono- bzw. -disulfid, welch letzteres sich beispielsweise im Sinne folgender glatt und quantitativ verlaufender Reaktion bildet:



Schon damals fiel mir auf, daß während das Antipyrin unter Ersatz seines beweglichen Wasserstoffatoms durch den Doppelschwefel-

¹⁾ Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften, Budapest.

²⁾ Verhandlungen der 80. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Köln a. Rhein, 1908. — Mathem.-naturwiss. Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Budapest 25, 363 ff.

³⁾ Anz. Ungar. Akad. d. Wissensch. 25, 363, 31, 735 ff.

Obwohl nach diesem Verfahren die Bereitung des Dithio-acetessigesters somit nicht möglich ist, habe ich meine diesbezüglichen Bestrebungen und Versuche noch nicht endgültig aufgegeben. Zu diesem Zwecke wurde auch der seit ungefähr 40 Jahren bekannte Allihnsche α -Chlor-acetessigester¹⁾ bereits vor mehreren Jahren in den Kreis der Untersuchung gezogen und hauptsächlich auf die Austauschbarkeit seines Chloratoms gegen Schwefel und Selen geprüft. Es stand nämlich zu hoffen, daß es möglich wäre, das α -ständige und leicht bewegliche Halogen durch molekulares Silber, aktives Kupfer oder durch irgend eine andere, zu ähnlichem Zwecke gebräuchliche Metall-Legierung in Gegenwart von Schwefelchlorür — in indifferentem Verdünnungsmittel — herauszulösen, bezw. durch den Doppelschwefelkomplex zu ersetzen; auch seine Austauschfähigkeit im Umsatz mit Alkalipolysulfiden konnte schließlich in Erwägung gezogen werden. Nachdem aber diese Versuche damals — äußern Umständen zufolge — abgebrochen werden mußten, bin ich heute noch nicht in der Lage, ein endgültiges Urteil über ihren praktischen Wert fällen zu können, und möchte mir vorläufig ihre weitere Verfolgung vorbehalten. Der zu diesen Versuchen von mir benutzte Acetyl-chlor-essigester war vor ungefähr 5—6 Jahren von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und erwies sich sowohl bei seiner damaligen qualitativen Prüfung, als auch bei seiner Siedepunktsbestimmung als vollkommen rein. Auf meine briefliche Anfrage hin teilte mir die genannte Firma mit, daß ihr Präparat nach der ältesten, klassischen Methode von Allihn²⁾ aus Acetessigester und Sulfurylchlorid bereitet worden war. Bei meinen damaligen Versuchen wurde ungefähr die Hälfte des Präparates aufgebraucht, der Rest (ca. 30—40 cem) blieben im Originalgefäße den bekannten braunen Präparaten-

¹⁾ Literatur-Zusammenstellung über α -Chlor-acetessigester vom Entdeckungsjahre 1878 bis auf unsere Tage: Allihn, B. 11, 568 [1878]; 12, 1298 [1879]. — Mewes, A. 244, 59. — Schönbrodt, A. 253, 171. — Haller u. Held, Bl. 47, 889. — Conrad u. Guthzeit, B. 16, 1554 [1883]; 19, 21 [1886]. — Buchka u. Sprague, B. 22, 2548 [1889]. — Hantzsch, B. 23, 2339 [1890]; 25, 728 [1892]. — Genvesse, B. 27, R. 204 [1894]. — Conrad u. Schmidt, B. 29, 1045 [1896]. — Peratoner, G. 22, II, 20. — Epprecht, A. 278, 74. — Nef, A. 266, 52. — Pröpper, A. 222, 50. — Steude, A. 240, 27; 241, 29. — James, A. 246, 61. — Willcox, C. 1905, I, 13; Am. 32, 446. — Schlotterbeck, B. 42, 2565 [1909]. — Alexandrow, B. 46, 1021 [1913]. — Sachs, C. 1914, I 233; M. 34, 1409 [1901].

²⁾ Allihn, B. 11, 568 [1878].

gläsern für halogenhaltige oder im allgemeinen zersetzliche Substanzen zuerst im Laboratorium stehen und gelangten später in meine Präparatensammlung. Bei einer Durchsicht derselben, im Laufe des heurigen Sommers, geriet auch dieses halbgefüllte und halbvergessene α -Chlor-acetessigester-Gefäß ganz zufällig in meine Hände; ich gewahrte — zu meinem nicht geringen Erstaunen —, daß sich am Boden eine ziemlich starke Schicht schöner, weißer Krystalle abgeschieden hatte, die zu einer kompakten, an Kandiszucker erinnernden Masse zusammengebacken schienen. Mein erster Gedanke war natürlich, daß es sich hier wohl um eines der bekannten Kondensationsprodukte des α -Chlor-acetessigesters, etwa um Diacetbernsteinsäure-, Diacet-fumarsäure- oder ev. sogar um ein unter weitgehender Ring-Kondensation entstandenes Succinylo-bernsteinsäureesterähnliches Produkt handeln könne. Und in dieser Voraussetzung ging ich sofort an die Aufklärung der Natur der mir durch den Zufall in die Hände gespielten, schönen Krystalle. Sie wurden von der Mutterlauge, einem gelbbraun-rötlichen Öle, getrennt und — nach einer Löslichkeitsvorprüfung im kleinen — mit Benzol auf ein Filter gebracht und damit vollkommen ausgewaschen.

Auf Ton getrocknet, stellen sie schneeweiße, glasglänzende Krystalle von prismatischem Habitus dar; ihre Menge betrug 4—5 g. Nach meinem qualitativen organisch-analytischen Verfahren mit Natrium-superoxyd geprüft, erwiesen sie sich schwefel-, stickstoff- und halogenfrei und schmolzen am Normal-Thermometer im Capillarröhrchen bei 102—104° zu einem gelben Öl. Sie lösen sich spielend in Wasser — kalt und warm —, Holz- und Weingeist, etwas weniger leicht in Äther, Essigäther, Aceton, fast gar nicht in Benzol, Chloroform und Chlorkohlenstoff. Um analysenreines Material zu erhalten, krystallisiert man am zweckmäßigsten aus heißer, konzentrierter Essigsäure, aus der sich beim Erkalten prachtvolle, diamantglänzende, flache und nadelförmige Krystalle abscheiden. Diese werden am Filter mit Benzol essigsäurefrei gewaschen und lufttrocken für kurze Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das so vorbereitete Krystallmehl gab bei der Elementaranalyse folgende Werte:

I. 0.1703 g Sbst. verbrannten zu 0.1676 g CO₂ und 0.0421 g H₂O.

Bleibt das Krystallmehl längere Zeit — mehrere Tage — im starken Vakuum über Schwefelsäure und Kali stehen, so steigt der Schmelzpunkt auf 188—189°, und auch die analytischen Befunde zeigen eine kleine Änderung.

II. 0.2494 g Sbst. verbrannten zu 0.2434 g CO₂ und zu 0.0545 g H₂O.
Hieraus berechnet sich:

C gefunden:	26.84 % (I.),	26.66 % (II.).
H	»	2.75 » » 2.42 » »

Und mit diesem analytischen Resultate ist die Natur der aus dem α -Chlor-acetessigester im Laufe der Jahre entstandenen Krystalle so gut wie entschieden, denn nur die »krystallwasserfreie Oxalsäure« hat — abgesehen von Ameisensäure — solch auffallend niedrige Kohlenstoff- und Wasserstoffzahlen, welche sich der Formel $(\text{COOH})_2$ nach zu

$$\begin{aligned} \text{C} &= 26.66 \% \\ \text{H} &= 2.22 \% \end{aligned} \text{ berechnen.}$$

Obwohl die perfekte Übereinstimmung dieser Zahlenwerte mit Analyse II jeden weiteren Zweifel ausschloß, erachtete ich es doch noch für nötig, die neue Substanz auch weiter noch als Oxalsäure zu charakterisieren, und führte zu diesem Zwecke mit dem analysenreinen Material noch folgende Versuche und Bestimmungen aus:

Die stark sauer reagierende wäßrige Lösung gab nach der Neutralisation durch Ammoniak mit analytischer Chlorcalcium-Lösung den unlöslichen und charakteristischen Kalkoxalat-Niederschlag; Eisenchlorid erzeugte keine charakteristische Färbung. Behufs Bestimmung der Acidität, bezw. der Säurezahl wurden 0.1063 g Substanz in frisch ausgekochtem Wasser gelöst und in der Kälte mit Phenol phtalein und $\frac{1}{10}$ -KOH titriert; verbraucht wurden davon 23.43 ccm, während die zweibasische, wasserfreie Oxalsäure 23.62 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH erfordert. Zur Bestimmung der »Permanganat-Zahl« wurden 0.1307 g analysenreine Substanz in 500 ccm Wasser gelöst und je 100 ccm dieser Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und in der Siedehitze mit auf $\frac{1}{100}$ -Oxalsäure eingestelltem Chamäleon titriert und hierbei, statt der theoretischen 18.3, 18.2 mg KMnO_4 gefunden.

Alle diese Ergebnisse bekräftigen nur noch den analytischen Befund, und es steht somit fest, daß sich aus reinem α -Chlor-acetessigester auch ohne äußeren Anstoß im Laufe der Zeit Oxalsäure zu bilden vermag. In der gesamten, einschlägigen, auf 40 Jahre zurückreichenden, umfangreichen Literatur konnte ich diese Tatsache nirgends erwähnt finden. Pröpper¹⁾ oxydierte vor 34 Jahren im Leipziger Laboratorium außer Acetessigester auch sein α -Chlorderivat mit rauchender Salpetersäure und erhielt dabei neben Oximido- resp. Chloroximido-essigsäure auch Oxalsäure, die er, im ersten Falle wenigstens, als Calciumsalz abschied und analysierte. Er ist aber auch der einzige, der, bis auf unsere Tage, der Oxalsäure als Zersetzungs- oder Oxydationsprodukt des α -Chlor-acetessigesters Erwähnung tut. — Die Tatsache, daß sich aus diesem Halogenester auch durch bloße Luft-sauerstoff-Einwirkung nach längerer Zeit Oxalsäure bilden kann, obwohl sie mir an und für sich kaum erwähnenswert scheint; bringt insofern doch ein Novum, als sie feststellt, daß der α -Chlor-acetessigester kein absolut unveränderlicher Körper ist. In diesem Sinne wäre auch

¹⁾ A. 122, 50.

die in den I. Beilstein-Ergänzungsband, Seite 238, übergegangene Conrad-Schmidt-sche Notiz¹⁾, welche den α -Chlor-acetessigester als einen »unverändert, monatelang haltbaren« Körper hinstellt, zu berichtigen bezw. zu ergänzen.

Was nun eine Deutung des langsamen Zerfalles: $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ \rightarrow $\text{COOH}\cdot\text{COOH}$ anbelangt, so ist man diesbezüglich vorläufig nur auf Mutmaßungen angewiesen. Am einfachsten wäre wohl die Annahme, daß durch öfteres Öffnen des Präparatenglases behufs Entnahme von Substanzproben immer wieder frische Luft, Spuren von Feuchtigkeit — vielleicht sogar von Ammoniak, das ja bekanntlich in den meisten Laboratoriumsatmosphären enthalten zu sein pflegt — mit der Substanz in innige Berührung gelangten, und es wäre denkbar, daß so ein Teil des α -Chlors durch Hydroxyl ersetzt wird und der entstandene Acetglykolsäureester sodann weiter einer langsamen Hydrolyse und Oxydation anheimfällt, die schließlich und endlich zu zwei Spaltungsprodukten, nämlich zu Essigsäure und zu Oxalsäure, führen könnte.

Abgesehen davon, daß die der gewöhnlichen Bernsteinsäure isomere α -Oxy- β -ketobuttersäure in der Literatur noch gar nicht beschrieben ist — bloß die isomere Acetoxy-essigsäure ist bekannt²⁾ — und mir ihr Nachweis in dem in Zersetzung befindlichen α -Chlor-acetessigester auch gar nicht gelungen ist, können selbstverständlich auch andere Deutungen dieses Zersetzungsprozesses mit dem gleichen Recht herangezogen und diskutiert werden. Nachdem das von den Oxalsäure-Krystallen abgossene gelbrote Öl — in gleicher Weise an dunklem Orte aufbewahrt — bereits nach wenigen Tagen wieder glänzende Krystalle von gleichem Habitus abzuschneiden begann, wollte ich die mir noch zu Gebote stehende geringe Menge nicht der fraktionierten Vakuumdestillation unterziehen, um das Phänomen solcher Art nicht zu zerstören, und beschränkte mich auf einige qualitative Proben. Das Öl, welches sich nach Beilstein noch als stark chlorhaltig erwies, zeigte merkwürdigerweise keine charakteristische violette Eisenchlorid-Reaktion mehr. 1 g davon wurde mit 0.5 g reinem Thioharnstoff nach Hantzsch-Steude³⁾ in weingeistiger Lösung auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme kondensiert, der Weingeist verjagt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, Schwefel abfiltriert und schließlich das Kondensationsprodukt, ein basisches Thiazol, mit Ammoniak gefällt; das zuerst amorph ausfallende Produkt verwandelte sich bald in schöne, glänzende, honiggelbe — wahrscheinlich von Schwefelspuren herrührend — Krystalle, welche vakuumtrocken, am Normalthermometer scharf bei 174—175° zu einem rötlich-schwarzen Öle schmolzen, also reinen, höchstens durch Schwefelspuren getönten Amido-methyl-thiazol-carbonsäureester darstellen, der sich bekanntlich — nach den schönen Untersuchungen von Hantzsch³⁾ — nur aus

¹⁾ B. 29, 1045 [1896].

²⁾ B. 36, 466 [1903].

³⁾ l. c.

α -Halogen-acetessigester bilden kann. Obwohl die Menge des Thiazols nur gering war und auch aus der Mutterlauge durch Äther nur geringe Mengen eines rötlichbraunen Öles extrahierbar waren, die erst nach Tagen zu dendritischen Gebilden erstarrten, so folgt hieraus doch mit Sicherheit, daß in dem untersuchten Öl unzersetzer α -Chlor-acetessigester noch vorhanden sein muß. Die Tatsache andererseits, daß dieser Jahre alte α -Chlorester bei der Hantzschschen Thiazol-Kondensation auch keine Spur des niedriger — bei 94° — schmelzenden Amido-thiazyl-essigesters lieferte, schließt ein Vorhandensein des isomeren γ -Chlor-acetessigesters vollkommen aus. Hieraus folgt weiter, daß der reine, mit Sulfurylchlorid bereitete α -Chlor-acetessigester selbst nach Jahren keine Umlagerung in die isomere γ -Verbindung zeigt und eine spontane Wanderung des Halogens — wie sie früher von manchen, das Gebiet der halogenierten Acetessigester bearbeitenden Forschern irrtümlicherweise behauptet wurde — selbst nach jahrelangem Stehen der Verbindung nicht eintritt, und somit auch bei der langsamen oxydativen Zersetzung keine Rolle spielen kann. Schließlich möchte ich mir — da α -Chlor-acetessigester zurzeit nicht käuflich zu beschaffen war — erlauben, an die geehrten Herrn Fachgenossen die höfliche Bitte zu richten, in ihren privaten oder Institutssammlungen gefälligst nachsehen zu wollen, ob die eventuell dort vorhandenen älteren Präparate des reinen Esters nicht etwa dieselbe Erscheinung aufweisen, wie der in meinem Besitze befindliche?

Zum Schlusse noch eine kurze Bemerkung über die aus dem α -Chlor-acetessigester erhaltene absolut reine Oxalsäure, beziehungsweise über den Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Schmelzpunkt dieser Säure. Wie aus Analyse I ersichtlich, genügen bereits einige Zehntel Prozent Feuchtigkeit, um den Schmelzpunkt der krystallwasserfreien Oxalsäure um 80 — 90° herabzudrücken, und es läßt sich also letztere von der Krystallwasser-haltigen Säure durch den Schmelzpunkt für gewöhnlich nicht unterscheiden. Erst nach längerem Verweilen im Schwefelsäure-Vakuum verliert die aus konzentrierter Essigsäure krystallisierte Oxalsäure ihre letzten Feuchtigkeitsspuren — wie Analyse II beweist — und zeigt alsdann auch den richtigen Schmelzpunkt von 189° . Über diesen Punkt finden sich in der einschlägigen Literatur¹⁾ und den gebräuchlichen Hand- und Lehrbüchern oft recht

¹⁾ Heß, A. 35, [2], 419. — Staub und Schmidt, B. 17, 1742 [1884]. — Lescoeur, A. ch. 19, [6], 58. — Fischer, B. 27, Ref. 80 [1894]. — Proc. Ch. S. 8, 186 [1892]. — Bamberger, B. 21, 1901 [1888].

abweichende Angaben. Ich bestimmte den Schmelzpunkt reiner, aus Wasser krystallisierter Säure zu wiederholten Malen und fand am Normathermometer im E. Fischerschen Apparat 102–103°. Nach dem Umkrystallisieren aus konzentrierter Essigsäure — ohne Anwendung des Schwefelsäure-Vakuums — ändert sich der Schmelzpunkt nicht. Unter den Schmelzpunktangaben über krystallwasserfreie Oxalsäure dürfte wohl diejenige von Bamberger¹⁾ die richtigste sein, welcher Forscher die Säure neben Adipinsäure bei der Permanganatoxydation von α -Tetrahydro-naphthylamin erhielt, ihre Reinheit durch Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung feststellte und ihren Schmelzpunkt zu 189.5° bestimmte.

Um mir auch über das Krystallsystem der aus dem α -Chlor-acetessigester abgeschiedenen Oxalsäure Gewißheit zu verschaffen, wurde von den in zweiter Reihe abgeschiedenen, noch unberührten Krystallen das rötlich-gelbe Öl abgossen und die am Boden des Glases festhaftenden Krystalle 2–3 Mal mit reinem Benzol abgespült und unter Benzol aufbewahrt. Über die sofort eingeleitete krystallographische Untersuchung teilt mir mein Kollege und Professor der Mineralogie an der Universität Budapest H. B. Mauritz mit, daß es ihm gelungen ist, aus dem optischen Verhalten der fraglichen Krystalle ihre Zugehörigkeit zum monoklinen System einwandfrei festzustellen. Da nach den Angaben der bezüglichen Literatur die Krystallwasserhaltige Oxalsäure in diesem, die wasserfreie Säure dagegen im rhombischen System krystallisiert, so wäre hierdurch der Beweis erbracht, daß die Oxalsäure sich aus dem α -Chlor-acetessigester ursprünglich in ihrer Krystallwasserhaltigen Form, also als $[\text{COOH}]_2 + 2\text{aq}$ abscheidet, und daß die zuerst abgeschiedene Säure, die auch analysiert wurde, ihr Krystallwasser teilweise schon beim Umkrystallisieren aus Eisessig und beim Liegen an der Luft, vollends aber im Vakuum über Schwefelsäure, eingebüßt hatte.

¹⁾ l. c.
