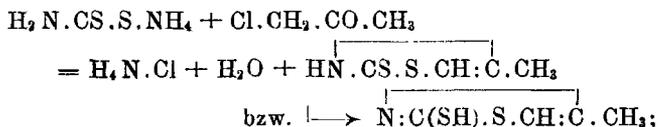


39. Bertil Groth und Bror Holmberg: Stereochemische Studien, VII.: Über 4-Methyl-2-thiko-thiazolin-3-essigsäure.

(Eingegangen am 18. November 1922.)

Durch Umsetzen von Chlor-aceton mit Ammonium-dithiocarbamat erhielt Miolati¹⁾ das 4-Methyl-2-mercapto-thiazol:



da sich nun auch von Amino-säuren Dithiocarbamidsäuren herleiten und als Salze leicht darstellen lassen²⁾, so schien es möglich, durch Umsatz von solchen Salzen mit α -Halogen-ketonen zu einer neuen Klasse von Säuren zu kommen, welche vielleicht von einigem, besonders stereochemischem³⁾, Interesse sein könnten. Es gelang uns auch, mehrere solche Säuren darzustellen, von denen wir hier zuerst den einfachsten Vertreter, die 4-Methyl-2-thiko-thiazolin-3-essigsäure⁴⁾ (I), beschreiben möchten.

Die 4-Methyl-2-thiko-thiazolin-3-essigsäure, welche sich leicht und in fast quantitativer Ausbeute durch Turbinieren von Glykokoll in alkalischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff und darauf folgende Einwirkung von Chlor-aceton auf das entstandene dithiocarbamido-essigsäure Salz darstellen läßt, kristallisiert gut, löst sich schwer in Wasser und ist gegen hydrolysierende Agenzien sehr beständig. Versuche, sie mittels aktiver Phenäthylamine in optisch aktive Formen zu spalten oder überzuführen⁵⁾, waren erfolglos, obgleich sie durch Wegoxydation des Schwefels der Thiocarbonylgruppe in eine Verbindung übergeht, welche anscheinend ein asymmetrisches dreiwertiges Stickstoffatom enthält. Gemäß ihrer Zusammensetzung und ihrem che-

1) G. 23, I 578.

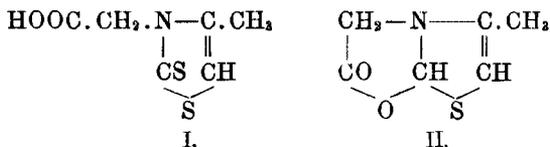
2) E. Fischer, B. 34, 439 [1901]; H. Körner, B. 41, 1901 [1908]. — Svensk kemisk tidskrift 28, 76 [1916].

3) Daher die Einreihung dieser Untersuchung in meine Serie »Stereochemische Studien« (Mitteilung VI: Arkiv för kemi usw. 8, Nr. 8 [1921]; C. 1922, III 430). B. Holmberg.

4) »Thiko« wird als Abkürzung für »Thio-keto« gebraucht.

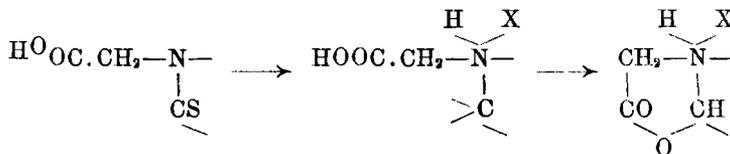
5) vergl. die Verhältnisse bei der Darstellung optisch aktiver Formen der 4-Oximino-hexamethylen-1-carbonsäure, W. H. Mills und Alice Mary Bain, Soc. 97, 1866 [1910].

mischen Verhalten als Base und gleichzeitig Anhydrid einer zwei-basischen Säure ist nämlich diese Verbindung als inneres Anhydrid der 4-Methyl-2-oxy-thiazolin-3-essigsäure (II)



aufzufassen, und da in diesem Anhydrid wegen des gemeinsamen 2-Kohlenstoffatoms die beiden Ringsysteme im Winkel zueinander stehen müssen, so können die drei an dasselbe Stickstoffatom gebundenen Kohlenstoffatome nicht leicht in derselben Ebene wie jenes Atom liegen. Das Anhydrid verbraucht zwar schnell Alkali, aber die Isolierung der entsprechenden Säure war nicht möglich, da infolge Hydrolyse der Salze und schneller Rückwärts-Anhydrierung des Hydrats das Anhydrid sogar in gegen Phenol-phthalein alkalischer Lösung entstehen kann.

Die sterischen Verhältnisse scheinen somit der Schließung des Oxazol-Ringes sehr günstig zu sein, was vielleicht, wie der unerwartete Reaktionsverlauf überhaupt, in Zusammenhang mit einem Mechanismus der Oxydation der Muttersubstanz gemäß dem Schema:



stehen kann; wegen unserer immer noch sehr dürftigen Kenntnis von den Stereoisomerie-Möglichkeiten des dreiwertigen, nicht doppelt gebundenen Stickstoffs¹⁾ verzichten wir jedoch vorläufig auf weitere Spekulationen.

Zum Schluß sei bemerkt, daß, da die Formel des Oxydationsprodukts auch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, es zum mindesten deswegen möglich sein sollte, von diesem Produkt optisch aktive Formen darzustellen. Versuche, solche mit Hilfe von Weinsäure zu gewinnen, scheiterten indessen an der Unmöglichkeit,

¹⁾ vergl. H. Biltz, A. 368, 156 [1908]; M. Freund und Mitarbeiter, A. 384, 1 [1911], B. 45, 855 [1912], J. pr. [2] 98, 233 [1918]; C. Harries, A. 417, 107 [1918]; K. Heß, B. 52, 964, 1622 [1919], 53, 129 [1920]; K. v. Auwers und Mitarbeiter, B. 52, 1330 [1919], 53, 1179, 1211 [1920], 55, 1112, 1139 [1922].

krystallisierte Salze zu erhalten, und verdienen daher nicht, näher beschrieben zu werden.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung der 4-Methyl-2-thiko-thiazolin-3-essigsäure (I) wurden 12 g Glykokoll-Hydrochlorid in 10 ccm Wasser gelöst, mit 19 g Kaliumhydroxyd in 40 ccm Wasser versetzt und dann mit 8 g Schwefelkohlenstoff turbinirt. Als nach einigen Stunden der Schwefelkohlenstoff in Lösung gegangen war, wurden 9 g Chlor-aceton zugefügt und das Gemisch unter Kühlung mit kaltem Wasser vorsichtig geschüttelt, bis der größte Teil des Chlor-acetons verschwunden war; hiernach wurde noch $\frac{1}{4}$ Stde. turbinirt. Die dann völlig klare, gelbliche Lösung wurde nunmehr mit nicht zu konz. Schwefelsäure in mehreren Portionen und unter gutem Umrühren sauer gemacht, wobei 16 g (87% der Theorie) 4-Methyl-2-thiko-thiazolin-3-essigsäure als graugelbes, krystallinisches Pulver in praktisch reiner Form abgeschieden wurden. Die Säure löst sich leicht in heißem, mäßig in kaltem Alkohol und krystallisiert daraus in blaß honiggelben, dicken Täfelchen oder kurzen Prismen, welche bei 198—199° unter Aufschäumen schmelzen.

0.3533 g Sbst.: 0.4968 g CO₂, 0.1225 g H₂O. — 0.2186 g Sbst.: 0.5395 g BaSO₄. — 0.4469 g Sbst.: 28.80 ccm N (20°, 761 mm, über Wasser).

C₆H₇O₂S₂N (189.2). Ber. C 38.06, H 3.73, S 33.89, N 7.42.
Gef. » 38.35, » 3.88, » 33.89, » 7.35.

0.2918 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 13.75 ccm 0.1120-n. Baryt.
Ber. Äquiv.-Gew. 189.2. Gef. Äquiv.-Gew. 189.5.

10.00 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten wäßrigen Lösung der Säure verbrauchten 0.97 ccm 0.1120-n. Lauge, was einer Löslichkeit von 0.0109 Mol oder 2.06 g im Liter entspricht.

Natriumsalz: 2 g Säure und 1.5 g Soda wurden in 5 ccm warmem Wasser gelöst; da beim Erkalten kein Salz auskrystallisierte, wurde in der Hitze die Hälfte des Wassers abgedunstet, wonach beim neuen Erkalten schmale, rechteckige Tafeln abgeschieden wurden, die sich beim Liegen an der Luft nicht veränderten.

0.2499 g Sbst.: 0.0572 g Na₂SO₄. — 0.1952 g Sbst. (bei der Verbrennung): 0.0931 g H₂O. — 0.4467 g Sbst. (bei 105—110°): 0.1303 g Gewichtsverlust.

C₆H₆O₂S₂NNa + 5H₂O (301.3). Ber. Na 7.65, H 5.35, H₂O 29.89.
Gef. » 7.41, » 5.34, » 29.17.

Bariumsalz: Die Säure wurde mit einer Aufschlammung von Bariumcarbonat in Wasser erhitzt, wonach das Filtrat nach dem Abfiltrieren des ungelösten Carbonats beim Erkalten Rosetten von dünnen, glänzenden Nadeln ausschied, welche lufttrocken analysiert wurden.

0.1082 g Sbst.: 0.0460 g BaSO₄. — 0.2658 g Sbst. (bei der Verbrennung):
0.0691 g H₂O.

(C₆H₆O₂S₂N)₂Ba + 2H₂O (549.9). Ber. Ba 24.99, H 2.93.
Gef. » 25.02, » 2.91.

Methylester: 2 g Säure und 10 ccm absol. Methylalkohol wurden mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, wonach das Gemisch ein paar Stunden in gelindem Sieden gehalten wurde. Beim Erkalten schied sich dann ein Teil des gebildeten Esters in kleinen Nadeln aus, und durch Fällen mit verd. Sodalösung wurde auch der Rest abgeschieden. Der Ester löste sich leicht in warmem, wasserhaltigem Methylalkohol und krystallisierte beim Erkalten der Lösung wieder in fast farblosen, langen und schmalen Nadeln aus, welche bei 96–97° schmolzen.

0.2182 g Sbst. (bei der Klason-Verbrennung): H₂SO₄ entspr. 36.82 ccm 0.1171-*n*. Baryt.

C₇H₉O₂S₂N (203.2). Ber. S 31.55. Gef. S 31.68.

Äthylester: 3 g Säure, 10 ccm absol. Äthylalkohol und einige Tropfen konz. Schwefelsäure wurden ein paar Stunden im Sieden gehalten, wonach beim Erkalten ein dicker Brei von ausgeschiedenem Ester entstand. Der Ester wurde aus etwas verd. Alkohol umkrystallisiert und dabei in zentimeterlangen, fast farblosen Nadeln vom Schmp. 97–98° erhalten.

0.1682 g Sbst.: 0.2731 g CO₂, 0.0804 g H₂O.

C₈H₁₁O₃S₂N (217.3). Ber. C 44.18, H 5.10.
Gef. » 44.28, » 5.35.

Salz mit *l*-Phenäthylamin.

Darstellung 1: 3.8 g Säure wurden in 50 ccm heißem Alkohol gelöst und mit 2.4 g *l*-Phenäthylamin versetzt, wobei eine schwach gelblich grüne Lösung entstand, welche beim Erkalten nichts ausschied und beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols nur einen Sirup zurückließ. Dieser Sirup gab mit Aceton eine homogene Lösung, welche beim Verdunsten des Acetons wiederum einen Sirup lieferte. Nach 2-maligem Anrühren des Sirups mit Äther und Abgießen des Äthers erstarrte zum Schluß der stark viscosa Rückstand zu einer lockeren, strahlig-krystallinischen, schwach gelblich braunen Masse, welche lufttrocken 5.9 g betrug und von welcher eine Probe etwas unscharf bei 160° schmolz.

0.2724 g Sbst.: 21.80 ccm N (20°, 748 mm, über Wasser).

C₁₄H₁₈O₂S₂N₂ (310.3). Ber. N 9.05. Gef. N 8.96.

1.2 g Salz, in Alkohol zu 25 ccm gelöst, zeigten 2 α_D¹) = –0.16°. 10 ccm der Alkohol-Lösung wurden mit 2.00 ccm 1.08-*n*. Salzsäure versetzt, wonach diese Lösung 2 α = –0.23° zeigte. 1.2 g Salz wurden mit 18.0 ccm Wasser und 4.5 ccm 0.92-*n*. Natron versetzt, wonach das Gemisch zur Entfernung des freigemachten *l*-Phenäthylamins 2-mal mit Äther extrahiert wurde. Danach zeigte die Lösung im 2-dm-Rohr kein wahrnehmbares Drehungsvermögen. 0.5 g aus dem *l*-Phenäthylamin-Salz mit Salzsäure freigemachter Säure gaben mit 3.0 ccm 0.92-*n*. Natron und 12.0 ccm Wasser eine völlig optisch inaktive Lösung.

1) Bedeutet die im 2-dm-Rohr abgelesene Drehung.

Darstellung 2: 3.8 g Säure und 2.4 g *l*-Phenäthylamin wurden in 50 ccm warmem Wasser gelöst. Beim Erkalten änderte sich die Lösung nicht, und beim freiwilligen Eindunsten gab sie zum Schluß kristallinische Efflorescenzen, welche durch erneuertes Erwärmen wieder in Lösung gebracht wurden. Beim Erkalten kristallisierten dann 3.4 g schwach graugrünllicher, nadelförmiger Prismen aus, welche sich beim Liegen an der Luft nicht veränderten und bei 161–162° schmolzen. 1.2 g von diesem Salz wurden in Alkohol zu 25 ccm Volumen gelöst, wonach die Lösung möglichst schnell nach ihrer Bereitung $2\alpha_D = -0.15^\circ$ und 20 Stdn. später $2\alpha_D = -0.16^\circ$ zeigte. 10 ccm von dieser Lösung zeigten unmittelbar nach Zusatz von 2.00 ccm 1.08-*n*. Salzsäure $2\alpha_D = -0.22^\circ$ und nach 20 Stdn. $2\alpha_D = -0.22^\circ$.

Salz mit *d*-Phenäthylamin: 18.9 g Säure wurden in gelinder Wärme mit 12.1 g *d*-Phenäthylamin und 100 ccm Wasser in gelinder Wärme in Lösung gebracht, wonach analog wie bei der Darstellung 2 des Salzes mit der *l*-Base 1.5 g Salz vom Schmp. 160–162° gewonnen wurden. Von diesem Salz zeigten 1.2 g, in Alkohol zu 25 ccm gelöst, $2\alpha_D = +0.15^\circ$, und 10 ccm von der Alkohol-Lösung zeigten nach Zusatz von 2.0 ccm 1.08-*n*. Salzsäure $2\alpha_D = +0.22^\circ$, also Werte, die, ungeachtet der kleinen Menge des isolierten Salzes, numerisch mit den mit den Salzen der *l*-Base erhaltenen völlig übereinstimmen.

Nach mehrstündigem Erhitzen der 4-Methyl-2-thiko-thiazolin-3-essigsäure, die in Wasser oder konz. Salzsäure aufgeschlämmt bzw. zum kleinsten Teil gelöst war, oder die in überschüssiger Natronlauge oder konz. kaustischem Ammoniak gelöst war, wurden kaum andere Zeichen einer Zersetzung der Säure als gewisse Verfärbungen wahrgenommen¹⁾.

Bei der Oxydation der 4-Methyl-2-thiko-thiazolin-3-essigsäure mit Salpetersäure konnte als einziges Reaktionsprodukt das saure Sulfat einer Base nachgewiesen werden, welche die nur um ein Schwefelatom ärmere Zusammensetzung der Ausgangs-Säure besaß, und der aus schon in der Einleitung angedeuteten Gründen die Konstitution eines inneren Anhydrids der 4-Methyl-2-oxy-thiazolin-3-essigsäure zuzuschreiben ist. Dasselbe Salz konnte auch nach der Oxydation mit Bromwasser isoliert werden; aber wegen des dabei in reichlicher Menge gebildeten Bromwasserstoffs war die Verarbeitung des Reaktionsgemisches in

¹⁾ Wenn das Reaktionsgemisch bei der Darstellung der Säure unmittelbar nach der Auflösung des Chlor-acetons mit Alkalien erhitzt wurde, so traten tiefgreifende Zersetzungen ein, wobei dunkelgefärbte, übelriechende und teerige Substanzen entstanden. Dies dürfte in Zusammenhang mit einer vorübergehenden Existenz der primär gebildeten, offenen Verbindung $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ stehen, aber die Isolierung der zugehörigen Säure gelang hier nicht. Wie der eine von uns (Groth) in anderem Zusammenhang zeigen wird, ist dies dagegen bei dem entsprechenden Phenacyl-Derivat möglich.

diesem Falle weniger bequem als bei Verwendung von Salpetersäure. Dieses Oxydationsmittel wurde sowohl in konz. wie in verd. Form mit demselben Resultat, wenn auch natürlich mit großen Unterschieden in der Heftigkeit der Reaktion, verwendet; als einfachste und schnellste Arbeitsweise ist die folgende zu empfehlen: 10 g Thiazolinsäure werden mit einem Gemisch von 20 ccm konz. Salpetersäure und 50 ccm Wasser versetzt, wobei nach einiger Zeit eine lebhaftere Reaktion unter Aufschäumen und Entwicklung nitroser Gase beginnt. Das Gemisch wird nicht gekühlt, sondern nach freiwilligem Erkalten nötigenfalls durch Filtrieren von unbedeutenden Mengen abgeschiedener, brauner Flocken befreit und dann auf dem Wasserbad eingedunstet, bis es schwach aufzuschäumen beginnt. Dann wird etwas Wasser zugesetzt und das Eindunsten fortgesetzt usw. (noch ein- oder zweimal), wonach zum Schluß das gebildete Sulfat als weiße oder schwach gelbliche, strahlig-krystallinische Masse zurückbleibt. Dieses Rohprodukt wird in wenig Wasser gelöst und reichlich Aceton zugefügt, wonach beim Umrühren, nötigenfalls nach Impfen mit einem fertigen Kryställchen, bald ein rein weißes, grobkrystallinisches Pulver in einer Ausbeute von durchschnittlich 10.5 g abgeschieden wird. Dieses so erhaltene saure Sulfat, das bei feuchtem Wetter etwas hygroskopisch ist, schmilzt bei 114—115° zu einer dickflüssigen, etwas trüben Schmelze und zeigt die Zusammensetzung $C_6H_7O_2SN, H_2SO_4$:

0.1912 g Sbst.: 0.1985 g CO_2 , 0.0637 g H_2O . — 0.1900 g Sbst.: 0.1959 g CO_2 , 0.0632 g H_2O . — 0.2544 g Sbst. (mit Chlorbarium direkt): 0.2332 g $BaSO_4$. — 0.1599 g Sbst. (nach der Klason-Verbrennung): 0.2907 g $BaSO_4$. — 0.2753 g Sbst.: 13.70 ccm N (22°, 756 mm, über Wasser).

$C_6H_9O_6S_2N$ (255.2).

Ber. C 28.21, H 3.55, H_2SO_4 38.43, S 25.12, N 5.50.

Gef. » 28.31, 28.12, » 3.84, 3.72, » 38.51, » 24.96, » 5.58.

Bei Titrationsversuchen mit Phenol-phthalein, 0.1110-n. Baryt und 0.1142-n. Salpetersäure wurden die folgenden Erfahrungen gemacht:

Versuch 1: 0.2068 g Salz wurden in 25 ccm Wasser gelöst und gaben dann einen guten, wenn auch bald etwas verblassenden, aber nicht völlig verschwindenden Umschlag für 14.80 ccm Lauge, ber. zur Neutralisation der Schwefelsäure 14.60 ccm. Dann wurden noch 15.45 ccm Lauge zugefügt und nach 2 Min. die Lösung bei schnellem Zusatz von 1.90 ccm der Salpetersäure vorübergehend entfärbt. Da diese Menge 1.95 ccm Baryt entspricht, so wurden also noch 13.50 ccm der Lauge verbraucht, während die Aufspaltung des Oxydationsproduktes zu einer zweibasischen Säure 14.40 ccm erfordert haben sollte (da aber das Reaktionsgemisch sich nach dem Säurezusatz sehr schnell wieder rot färbt, so wurde sicher ein wenig zu viel Salpetersäure genommen). Von der Salpetersäure wurden

dann weiter 15.70 ccm zugesetzt, wonach die Lösung nach 2 Min. bei Zusatz von 3.44 ccm Lauge wieder rot wurde. Zusammen wurden also 33.69 ccm Baryt zugesetzt, von denen 14.60 ccm der Schwefelsäure des Salzes und 18.11 ccm der zugesetzten Salpetersäure entsprechen. Von dem noch als Hydrat vorliegenden Oxydationsprodukt wurden mithin nur 0.98 ccm Lauge in Anspruch genommen; je 2 Min. sind also bei gewöhnlicher Temperatur beinahe völlig ausreichend gewesen sowohl für die Hydratisierung dieses Produktes in schwach alkalischer Lösung wie für die Anhydrierung seines Hydrates in schwach saurem System.

Versuch 2: Wie Versuch 1, aber 0.2106 g Salz. Erster Laugenverbrauch 14.98 ccm, ber. 14.87 ccm. Nach Zusatz von noch 15.67 ccm Baryt wurde das Gemisch nach 10 Min. von 1.3 ccm der Salpetersäure vorübergehend entfärbt, und es waren also noch 14.33 ccm Baryt verbraucht worden. Dann wurde noch mehr Säure, zusammen 17.85 ccm, zugesetzt, und 10 Min. später wurde wieder zurücktitriert, wobei 2.83 ccm Lauge verbraucht wurden. Gesamtmenge des Baryts also 33.48 ccm, wovon der Schwefelsäure des Salzes 14.78 ccm und der zugefügten Salpetersäure entsprechen; die auf das anwesende Hydrat entfallende Differenz beträgt also 0.24 ccm.

Versuch 3: Wie die vorigen, aber 0.2093 g Salz. Erster Laugenverbrauch 14.92 ccm, ber. 14.78 ccm, und nach Zusatz von noch 15.57 ccm und Verlauf von 1 Stde. vorübergehende Entfärbung nach Zugabe von 1.37 ccm Säure, zweiter Laugenverbrauch somit 14.17 ccm. 1 Stde. nach dem Zusatz von weiteren 16.40 ccm Säure wurde das Gemisch von 3.00 ccm Lauge wieder gerötet. Gesamtmenge des Baryts also 33.49 ccm, während der Schwefelsäure des Salzes 14.78 ccm und der zugefügten Salpetersäure 18.28 ccm entsprechen; Differenz somit 0.43 ccm.

Wenn auch die Titrationen wegen der schnell verlaufenden Gleichgewichts-Verschiebungen nicht allzu scharf ausgefallen sind, so zeigen sie doch, daß das freie, amphotere Oxydationsprodukt in seiner wäßrigen Lösung kaum in merkbarer Menge als Säure, bzw. als Salz mit sich selbst, vorliegt. Das Salz mit Schwefelsäure ist jedoch hinreichend hydrolysiert, um unbehindert mit Alkali und Phenol-phthalein titriert werden zu können, und auch das Salz mit Baryt hat sich als merklich vom Wasser gespalten erwiesen. Zur Bestätigung dieser Ergebnisse, welche übrigens auch durch ähnliche Versuche mit dem Chlorid und mit der freien Base kontrolliert worden sind, wurde noch die folgende Titration mit Methylrot als Indicator ausgeführt:

Versuch 4: 0.2092 g Salz wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit Methylrot versetzt, wonach die Lösung einen guten Umschlag für 14.96 ccm, ber. 14.77 ccm, 0.1110-n. Baryt gab. Nach Zusatz von noch 16.19 ccm Lauge gab das Gemisch nach 10 Min. unscharfe und bald verblässende Rotfärbung mit 13 ccm 0.1142-n. Salpetersäure. Von dieser Säure wurden zusammen 16.60 ccm hinzugefügt, und 10 Min. später wurde mit der Barytlauge zurücktitriert, wobei ein guter Umschlag nach Zugabe von 1.22 ccm erhalten wurde. Gesamtmenge des Baryts somit 32.37 ccm, während der Schwefelsäure des Salzes 14.77 ccm und der zugefügten Salpetersäure 17.08 ccm entsprechen; Differenz also 0.52 ccm.

Die dem Salz entsprechende Base ist also auch zu schwach, um auf Methylrot einzuwirken, und ihr Hydrat als schwache, zweibasische Säure muß, um von diesem Indicator angezeigt werden zu können, in viel größerer Menge anwesend sein als bei Anwendung von Phenol-phthalein.

Das Chlorid des Oxydationsproduktes wurde durch Umsatz des sauren Sulfats mit der berechneten Menge Chlorbarium, Abfiltrieren des Bariumsulfats und Eindunsten des Filtrats zuerst auf dem Wasserbad und dann freiwillig an der Luft gewonnen. Es schied sich dabei in großen, farblosen, in Wasser leicht löslichen, flachen Prismen aus, welche unter den gewöhnlichen atmosphärischen Verhältnissen beim Liegen an der Luft verwitterten. Aus der Mutterlauge konnten durch Zusatz von Aceton noch weitere Mengen des Salzes in Form eines grobkristallinischen, weißen, wasserfreien Pulvers erhalten werden. Das trockne Salz verfärbte sich beim Erhitzen von etwa 200° ab, war bei 230° fast schwarz und schmolz einige Grade höher unter Aufschäumen und kräftiger Gasentwicklung.

Von durch Pressen zwischen Filtrierpapier getrocknetem Salz verloren 0.3306 g über Schwefelsäure 0.0284 g und 0.4006 g Sbst. über Phosphorsäure-anhydrid 0.0341 g an Gewicht.

$C_6H_8O_2SNCl + H_2O$ (211.6). Ber. H_2O 8.51. Gef. H_2O 8.59, 8.51.

Die Analysen des wasserfreien Salzes ergaben:

0.1936 g Sbst.: 12.60 ccm N (20°, 767 mm, über Wasser). — 0.2526 g Sbst. gaben bei der Titration nach Mohr (wegen der Hydrolyse) keinen brauchbaren Umschlag, aber nach Zusatz von Salpetersäure wurden dabei 0.1871 g AgCl erhalten.

$C_6H_8O_2SNCl$ (193.6). Ber. N 7.25, Cl 18.31.

Gef. » 7.48, » 18.31.

0.2380 g Sbst. wurden in Wasser gelöst und gaben dann für Phenol-phthalein nach dem Zufügen von 11.11 ccm, ber. 11.07 ccm, 0.1110-n. Baryt einen Farbenumschlag. Als noch 23.05 ccm der Lauge zugesetzt wurden, gaben dann nach 2 Min. 2.61 ccm 0.1142-n. Salpetersäure eine vorübergehende Entfärbung, nochmaliger Laugenverbrauch also 20.38 ccm, gegen ber. 22.14 ccm. Nunmehr wurden weitere 21.70 ccm der Säure hinzugefügt; nach 1 Stde. wurde die Lösung auf Zugabe von 1.98 ccm Baryt wieder rot. Zusammen wurden also 36.14 ccm Lauge angewendet, von denen 11.07 ccm der Chlorwasserstoffsäure des Salzes und 25.01 ccm der Salpetersäure entsprechen; Differenz also 0.06 ccm.

Bei einem Versuch, das Acetat darzustellen, wurde die, wie unten näher beschrieben, gewonnene, freie Base des Oxydationsproduktes in etwas gewöhnlichem Alkohol gelöst und dann mit überschüssiger Essigsäure versetzt, wonach bei freiwilligem Eindunsten eine schwach gelbliche, strahlig-kristallinische Masse erhalten wurde. Diese wurde in wenig Wasser gelöst und dann

mit Aceton versetzt, wobei ein fast rein weißes Pulver ausfiel, das jedoch aus beinahe reiner, freier Base bestand.

Die freie Base des Oxydationsprodukts, das 4-Methyl-2-oxy-thiazolin-3-essigsäure-anhydrid (II), wurde folgendermaßen gewonnen: Das saure Sulfat wurde in Wasser gelöst und mit Phenol-phthalein und dann mit Barytlauge bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Nach Abfiltrieren des Bariumsulfats wurde dann umgekehrt wieder eine Lösung des sauren Sulfats in kleinen Portionen zugefügt, bis sich kein Bariumsulfat mehr abschied. Nach nochmaligem Filtrieren wurde die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, wobei zum Schluß nach fast vollständigem Abdunsten des Wassers farblose oder schwach gelbliche, flache Prismen erhalten wurden. Diese wurden durch Pressen zwischen Filtrierpapier von dem größten Teil der anhaftenden Mutterlauge befreit und dann in der analogen Weise aus wenig Wasser umkrystallisiert oder durch Füllen mit Aceton aus der Wasserlösung als weißes, krystallinisches Pulver erhalten. Die Verbindung, welche bei feuchtem Wetter zerfließlich ist, schmilzt, falls sie nicht ganz wasserfrei ist, bei 110—115° unter Aufschäumen (Sintern und Gelbbraun-Färbung von etwa 95° ab). Getrocknete Proben schmelzen dagegen erst bei 165° unter Gasentwicklung und Verfärbung, so daß sie zum Schluß fast schwarz erscheinen.

Die aus Wasser abgeschiedenen Krystalle wurden zwischen Filtrierpapier abgepreßt und enthielten dann $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser:

0,2855 g Sbst. verloren über Schwefelsäure 0,0637 g an Gewicht.

Ber. H_2O 22,28. Gef. H_2O 22,31.

Die mit Aceton ausgefällten Präparate zeigten einen variierenden, gewöhnlich kleineren, Wassergehalt.

Über Schwefelsäure getrocknete Proben gaben bei den Analysen:

0,1311 g Sbst.: 0,2199 g CO_2 , 0,0560 g H_2O . — 0,1465 g Sbst.: 0,2159 g $BaSO_4$. — 0,2245 g Sbst.: 17,70 ccm N (20°, 753 mm, über Wasser).

$C_6H_7O_2SN$ (157,15). Ber. C 45,82, H 4,49, S 20,40, N 8,93.

Gef. » 45,75, » 4,78, » 20,23, » 8,89.

0,1835 g Sbst. wurden in Wasser gelöst; da schon die ersten Tropfen 0,1110-n. Baryts die mit Phenol-phthalein versetzte Lösung röteten, so wurden sogleich 22,14 ccm der Lauge zugesetzt. Nach 15 Min. wurde die Lösung von 2,30 ccm 0,1142-n. Salpetersäure vorübergehend entfärbt. Laugen-Verbrauch ber. 21,04 ccm, gef. 19,77 ccm. Als noch 27,79 ccm Säure zugesetzt wurden, verbrauchte die Lösung 15 Min. später beim Zurücktitrieren 9,30 ccm Baryt. Also zusammen 31,44 ccm Lauge, während der Salpetersäure 30,96 ccm entsprechen; Differenz somit 0,48 ccm.

Während die Base als Salz mit Säuren beim Erhitzen in wäßrigen Lösungen beständig ist, wird sie in freier Form dabei

leicht zersetzt; noch viel schneller geschieht dies, wenn die Lösung alkalisch ist. Dabei werden übelriechende, mehr oder weniger dunkel gefärbte und teerige Produkte gebildet, aus denen wir keine wohldefinierten Substanzen zu isolieren vermochten.

Die Untersuchung wird in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.
Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule,
November 1922.

40. Karl Cederquist und Bror Holmberg: Über eine neue Verbindung aus Nadelholz-Destillaten.

(Eingegangen am 18. November 1922.)

Im letzten Sommer verarbeitete man in der Essigfabrik von Perstorp in Schonen einen rohen Holzgeist, der nach der trocknen Destillation eines aus 80% Kiefern- und 20% Fichtenholz zusammengesetzten Gemenges ohne vorherige Neutralisation des rohen Holzessigs aus letzterem abdestilliert worden war. Nach dem Abtreiben des Acetons wurde der Rückstand schwach alkalisch gemacht; als dann bei der fortgesetzten Destillation der Gehalt des Destillats an Methylalkohol auf 30% herabgesunken war, beobachtete der eine von uns (Cederquist), daß eine bräunliche, klebrige Masse von feinen Krystallnadeln sich in den Kondensatoren abzuscheiden begann. Diese Masse wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei leicht ein farbloses Öl übergetrieben wurde, welches bald zu weißen, krystallinischen Krusten erstarrte. Die so gewonnene Substanz siedete bei ca. 258° und war in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Äther, Aceton, Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform und Benzol leicht löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde sie in Form 5—6 mm langer, 1—2 mm breiter, flacher, schwach glänzender, farbloser Prismen vom Schmp. 69—70° erhalten. Von diesem Präparat wurden dann 20 g von dem zweiten von uns (Holmberg) etwas näher untersucht¹⁾, wobei die empirische Formel $C_{12}H_{16}O$ festgestellt wurde. Außerdem wurde gefunden, daß der Stoff optisch inaktiv ist, und daß er Aldehyd- oder Keton-Charakter besitzt, da er mit Semicarbazid und Hydroxylamin zu reagieren vermag.

Da ein Körper der angeführten Zusammensetzung und der erwähnten Eigenschaften noch nicht beschrieben zu sein scheint,

¹⁾ Die analytischen Bestimmungen verdanke ich den HHrn. Priv.-Doz. Dr. S. Kallenberg und Stud. E. Sunesson. B. Holmberg.