

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XXVIII. Abhandlung:

Über Phenylthioglykol-*o*-carbonsäure

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., und **Alice Joachimowitz**.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1914.)

Einleitung.¹

Die im nachfolgenden beschriebenen Versuche hatten den Zweck einer weiteren Prüfung der Regeln über die Veresterung unsymmetrischer, mehrbasischer Säuren.² Soweit nach dieser Richtung durch die folgenden Versuche überhaupt Ergebnisse erzielt wurden, stehen sie mit diesen Regeln im Einklang. Die Phenylthioglykol-*o*-carbonsäure $C_6H_4(COOH).SCH_2COOH$ besitzt ein »aliphatisch« und ein »aromatisch« gebundenes Carboxyl. Letzteres unterliegt der sogenannten »sterischen Hinderung« stärker. Es war zu erwarten, daß bei der Veresterung mit Alkoholen und Mineralsäuren überwiegend das aliphatisch gebundene Carboxyl verestert werden würde, solange die Reaktion nicht bis zur Bildung des

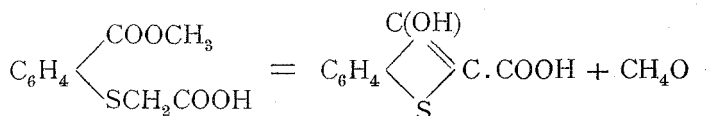
¹ Von Rud. Wegscheider.

² Wegscheider, Mon. f. Chem., 16, 141 (1895); 18, 629 (1897) usw.

Neutralesters vorgeschritten ist, dagegen bei der Verseifung des Neutralesters überwiegend jene Estersäure entstehen würde, welche am aromatischen Carboxyl verestert ist. Dieser Erwartung entsprechend, ist auch die Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure, sowie die Verseifung des Neutralesters durch wässrige Salzsäure verlaufen.

Die übrigen untersuchten Reaktionen haben nicht zu einer nachweisbaren Bildung von Estersäuren geführt, bieten aber dafür sonst einiges Interesse.

Es hat sich gezeigt, daß die schon von Friedländer¹ beobachtete Kondensation des Dimethylesters der Phenylthioglykolcarbonsäure durch Alkalien zu Oxythionaphtenkarbonsäureester auch noch unter viel milderem Bedingungen eintritt als den von Friedländer untersuchten. Sie wird schon bei Zimmertemperatur bei Behandlung mit wässriger 0·04-*n*-Kalilauge nach kurzer Zeit nachweisbar, während eine erhebliche Verseifung daneben nicht eintritt. Auch bei längerem Stehen mit 2·*n*-Ammoniak überwiegt die Kondensation so sehr, daß eine beträchtliche Verseifung (ohne Kondensation) auf diesem Wege nicht erzielt werden konnte. Daher konnte die einfache Verseifung durch Alkalien nicht untersucht werden. Gegenüber der Leichtigkeit, mit der der Neutralester durch Alkalien kondensiert wird, ist es sehr auffällig, daß die Reaktion

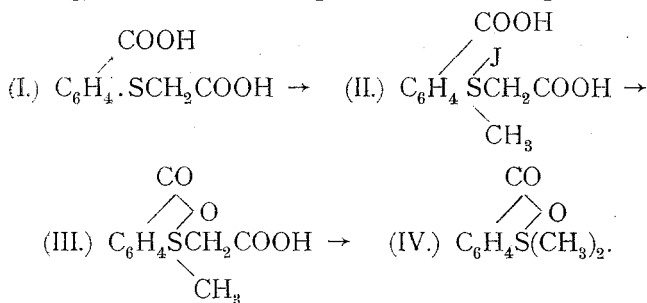


durch kalte, verdünnte Alkalien nicht bewirkt wird. Vielmehr tritt Verseifung ein. Es macht also einen großen Unterschied, ob das an der Reaktion nicht beteiligte Carboxyl verestert ist oder nicht.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz bei 155° nahm einen unvermuteten Verlauf. Es entstanden

¹ Lieb. Ann., 351 406 (1907); vgl. auch Kalle & Co., Chem. Zentr., 1908, I, 782.

Methylthiosalicylsäure und ihr Methylester. Das Ergebnis der Reaktion war also wesentlich Kohlendioxydabspaltung. Die freie Säure oder das saure Kalisalz ohne Jodmethyl erleiden unter gleichen Umständen keine Zersetzung. Wohl aber tritt die gleiche Kohlendioxydabspaltung auch ein bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das neutrale Silbersalz bei Zimmertemperatur oder beim Erhitzen der Säure mit Silberoxyd, Jodmethyl und Methylalkohol am Wasserbad. Die Kohlendioxydabspaltung erfolgt also unter dem Einflusse des Jodmethyls. Es liegt nahe, zur Erklärung dieser Erscheinung anzunehmen, daß die Anlagerung des Jodmethyls an den Schwefel dabei eine Rolle spielt. Dieser Gedanke leidet allerdings von vorneherein unter der Schwierigkeit, daß Sulfide mit aromatisch gebundenem Schwefel mit Jodmethyl keine Sulfinsalze zu bilden scheinen.¹ Setzt man sich über diese Schwierigkeit hinweg, so könnte man folgende Reaktionsfolge annehmen:



Oder man könnte annehmen, daß das Sulfinjodid zuerst Kohlendioxyd und dann Jodwasserstoff abspaltet, so daß III. zu ersetzen wäre durch $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{J}$.

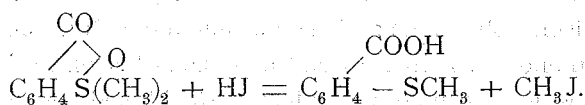
Die Annahme, daß II. oder III. sehr leicht Kohlendioxyd abspaltet, widerspricht gegenwärtig keiner bekannten Tatsache, da eben solche Verbindungen nicht bekannt sind. Sie ist auch nicht besonders unwahrscheinlich. Denn nach Crum Brown und Letts² zersetzt sich z. B. Dimethylthetin schon bei 100° , und zwar unter Bildung von Trimethylsulfin-

¹ Vgl. Strömholm, Ber. Deutsch. chem. Ges., 33, 827 (1900); siehe aber Zincke und Ebel, ebendort 47, 1102 (1914). Literatur über Bildung aromatischer Sulfverbindungen auf anderen Wegen bei Kehrman und Sava, ebendort 45, 2895 (1912).

² Jahresb. f. Chem., 1878, 682.

carbonat.¹ Die Steigerung der Negativität des Komplexes, die durch den Ersatz eines Methyls des Thetins durch den carboxylierten Phenylrest bewirkt wird, kann die Kohlendioxydabspaltung aus der Gruppe CH_2COOH sehr erleichtern.

Der Stoff IV. könnte sich dann in $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)\text{SCH}_3$ umlagern, ähnlich wie Umlagerungen zwischen Betainen und den isomeren stickstoffhaltigen Carbonsäureestern bekannt sind.² In der Hauptsache aber muß der Stoff IV. wohl in anderer Weise umgewandelt werden, da als Hauptprodukt eben nicht der Ester der Methylthiosalizylsäure, sondern die freie Säure auftritt. Um dies zu erklären, kann man sich erinnern, daß Jodwasserstoff abgespalten wurde, welcher nunmehr folgende Reaktion geben kann:



Es würde sich also um eine typische Zwischenreaktionskatalyse handeln.

Will man die Bildung eines Jodmethylats als durch die experimentellen Tatsachen nicht gestützt nicht annehmen, so kann man sich den Reaktionsverlauf durch eine Vorstellung plausibel machen, die ich schon mehrfach zur Deutung von Reaktionen verwendet habe, die nicht durch Stufenreaktionen erklärt werden können, weil die anzunehmenden Zwischenprodukte nicht jene Eigenschaften haben, die zur Erklärung der Reaktion erforderlich wären.³ Im Sinne dieser Vorstellung hätte man im vorliegenden Fall auf Grund der notorischen Fähigkeit des zweiwertigen Schwefels, Jodmethyl anzulagern, anzunehmen, daß die zwischen dem Schwefelatom und dem Jodmethyl tätigen Kräfte eine Annäherung des Jodmethyls an das Schwefelatom bewirken. Diese Annäherung kann nicht so weit gehen, daß eine stabile Verbindung gebildet wird; das ist durch das Verhalten der aromatischen Sulfide

¹ Lötts, Jahresb. f. Chem., 1878, 684.

² Kirpal, Mon. f. Chem., 23, 241 (1902); Willstätter. Ber. Deutsch. chem. Ges., 35, 584 (1902).

³ Wegscheider, Mon. f. Chem., 21, 372 (1900); 28, 88, 99 (1907).

gegen Jodmethyl bewiesen. Sie genügt aber, um das Gefüge der Phenylthioglykolcarbonsäuremolekel so weit zu lockern, daß Kohlendioxydabspaltung eintritt. Die entstandene Methylthiosalicylsäure ist dann gegen Jodmethyl unempfindlich, weil sie keine leicht abspaltbare Gruppe mehr enthält.

Für die Annahme, daß eine vorübergehende Auflockerung der Molekel die Ursache der Kohlendioxydabspaltung ist, kann man die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen anführen, daß das saure Kalisalz gegen Jodmethyl bei 100° in jeder Beziehung beständig ist (weder Umwandlung in Ester noch Kohlendioxydabspaltung erleidet), daß dagegen das Silbersalz, welches von Jodmethyl bei Zimmertemperatur unter Esterbildung angegriffen wird, daneben auch schon, wenn auch in geringem Maß, Kohlendioxydabspaltung erleidet. Dies spricht dagegen, daß die Kohlendioxydabspaltung durch eine vorhergehende Bildung eines Jodmethylats eingeleitet wird, denn diese müßte wohl beim Kali- und beim Silbersalz ungefähr gleich leicht gehen. Wohl aber kann man sich unschwer vorstellen, daß die Kohlendioxydabspaltung infolge der durch die Affinität zwischen dem Schwefelatom und dem Jodmethyl bewirkten Auflockerung dadurch befördert wird, daß die Festigkeit der Molekel gleichzeitig an einer zweiten Stelle durch eine zweite Reaktionsmöglichkeit vermindert wird. Diese zweite Reaktionsmöglichkeit liegt bei den Silbersalzen schon bei Zimmertemperatur vor, bei den mit Jodmethyl viel schwerer reagierenden Kalisalzen dagegen nicht.

Versuche.¹

Darstellung der Phenylthioglykolcarbonsäure.

Nach Friedländer's Angaben² wurde die Phenylthioglykol-*o*-carbonsäure aus diazotierter *o*-Aminobenzoesäure und Thioglykolsäure mit nachheriger Stickstoffabspaltung dargestellt. Diese Herstellungsweise läßt an Einfachheit nichts

¹ Von Alice Joachimowitz.

² Lieb. Ann., 351, 402 (1907).

zu wünschen übrig; sie wurde daher der Darstellung aus Thiosalizylsäure und Chloressigsäure¹ vorgezogen. Letztere Darstellungsweise ist auch wegen der leichten Oxydierbarkeit der Thiosalicylsäure² unangenehmer. Die Reduktion der etwa entstandenen Dithiosalicylsäure läßt sich nach Hinsberg³ ausführen.

Immerhin traten bei der Darstellung einige Schwierigkeiten auf. Zur Ergänzung der Angaben Friedländer's sei daher folgendes bemerkt:

Die Diazotierung der Anthranilsäure wurde in der Weise ausgeführt, daß das gut verriebene Gemisch von 4.9 g käuflicher Anthranilsäure und 7.3 cm³ konzentrierter Salzsäure bei - 3° mit einer konzentrierten Lösung von Natriumnitrit bis zur bleibenden Salpetrigsäurereaktion langsam (innerhalb 1½ bis 2 Stunden) versetzt wurde. Die Diazolösung wurde dann unter Rühren in die eisgekühlte Lösung von 3.3 g Thioglykolsäure in 15 cm³ Wasser eingetragen. Die Phenyl diazothioglykolsäure-o-karbonsäure fiel fast augenblicklich aus. Sie wurde nach 2 Minuten möglichst rasch abfiltriert, dreimal mit je 10 cm³ Eiswasser gewaschen und sofort auf einer Tonplatte getrocknet; so wurden bis 8.45 g rohe Diazosäure erhalten (theoretisch 8.58 g). Rasches Arbeiten ist zu empfehlen, weil die feuchte Diazosäure (abweichend von der trockenen) sehr zersetzlich ist. Die Zersetzung erfolgt unter Rot- bis Rotbraunfärbung, lebhaftem Schäumen und Entwicklung unangenehm riechender Dämpfe. Sie scheint insbesondere bei Berührung mit Nickelgeräten leicht einzutreten. Das zersetzte Produkt gibt eine sehr schlechte Ausbeute an Phenylthioglykolcarbonsäure. Man erhält dann Fraktionen, die entweder ölig bleiben oder von 80° aufwärts schmelzen, Aus ihnen konnte neben Phenylthioglykolcarbonsäure Salizylsäure und Benzoessäure (Nachweis durch den Mischschmelzpunkt, bei Salizylsäure auch durch die Eisenreaktion) abgeschieden werden. Eine vollständige Entwirrung des Gemisches gelang nicht.

Behufs Zersetzung der Diazosäure wurde zuerst Wasser von 80 oder 100° verwendet. Es gelang aber so nicht, eine gute Ausbeute zu erzielen, offenbar, weil die Diazosäure nicht genügend rein war; nach Friedländer läßt sich reine Diazosäure auch durch Wasser glatt zersetzen. Unter den Nebenprodukten fand sich wieder Salicylsäure. Eine rohe Trennung der Phenylthioglykolcarbonsäure von den Nebenprodukten läßt sich durch kalten Äther bewirken.

Daher wurde die Diazoverbindung mit wenig Essigäther zersetzt. Es wurde ganz kurz auf dem Wasserbade angewärmt, bis eine deutliche Gas-

¹ Ann., 351, 397; vgl. auch Kalle & Co., Chem. Zentr., 1908, II, 209.

² Vgl. Chem. Zentr., 1908, II, 1752, D. R. P. 203388.

³ Ber. Deutsch. chem. Ges., 43, 652 (1910).

entwicklung beginnt, dann rasch gekühlt. Hört die Gasentwicklung auf, so wurde sie durch Anwärmen wieder in Gang gebracht. Eine langsame Zersetzung ist zur Erreichung einer guten Ausbeute erforderlich. So wurden aus 8·45 g Diazosäure 4·99 g Phenylthioglykolcarbonsäure (rund 67% der theoretischen Ausbeute) erhalten. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Essigäther wurde der Schmelzpunkt auf 212 bis 214° gebracht. Friedländer gibt 216 bis 217° an, Kalle u. Co.¹ 213°.

Verhalten, Salze und Methylester der Phenylthioglykolcarbonsäure.

1 *cm*³ eines Gemisches von 3 Raumteilen Methylalkohol und 4 Raumteilen Wasser löst bei Zimmertemperatur 0·006 g Phenylthioglykolcarbonsäure.

Verhalten der Säure beim Erhitzen.

Die im folgenden beschriebene Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz führte zu der Vermutung, daß die Säure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff schon bei ziemlich niedriger Temperatur Kohlendioxyd abspalten könnte. Zur Prüfung dieser Vermutung wurde folgender Versuch ausgeführt:

1 g Säure wurde mit 4 *cm*³ Benzol in einem mit Chlorwasserstoffgas gefüllten Einschmelzrohr 24 Stunden auf 130 bis 155° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde am Wasserbad verdunstet. Ein kleiner Teil, der fest an der Röhrenwand haftete, wurde mit Methylalkohol gelöst und zur Trockene verdampft. Beide Rückstände ließen beim Auskochen mit Benzol unveränderte Säure ungelöst (zusammen 0·82 g). Das Benzol nahm geringe Mengen eines weichen, dunklen Stoffes auf, bei dem mit Methylalkohol behandelten Anteil außerdem 0·04 g einer in Benzol schwer löslichen Substanz vom Schmelzpunkt 108 bis 120°; diese ist jedenfalls Phenylthioglykolsäuremethylester-2-carbonsäure, d. i. die bei der Veresterung der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff entstehende Estersäure, da sie mit ihr keine Schmelzpunkterniedrigung gab und die Möglichkeit ihrer Bildung

¹ Chem. Zentr., 1906, II, 1888; 1908. I, 781.

durch das Auflösen in der Röhre mit Methylalkohol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff gegeben war.

Eine irgend erhebliche Kohlendioxydabspaltung aus der Säure ist somit nicht eingetreten.

Saures Kalisalz.

Bringt man die Phenylthioglykolcarbonsäure mit der zur Bildung des sauren Salzes nötigen Menge 0·8-normaler Kalilauge zusammen, so bleiben mindestens 40% der Säure ungelöst. Daraus ergibt sich, daß kaum eine Aussicht besteht, das saure Kalisalz aus wässriger Lösung zu erhalten. Daher wurde die Darstellung in Methylalkohol vorgenommen.

Die kalte methylalkoholische Lösung von 5·917 g Säure wurde mit 12·26 cm^3 2·287-normaler methylalkoholischer Kalilauge versetzt. Es fiel eine schwach gelblich gefärbte, pulverige Krystallisation, die mit Methylalkohol gewaschen wurde und sich als das saure Kalisalz erwies. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° nur etwa 0·8%; auch bei 127° tritt kein nennenswerter Gewichtsverlust auf. Es ist also krystallwasserfrei, aber etwas hygroskopisch. Durch Wasser wird es zersetzt.

I. 0·3007 g (bei 100° getrocknet) gaben 0·1042 g K_2SO_4 .

II. 0·1984 g von einer anderen Darstellung gaben 0·0681 g K_2SO_4 .

K gef. I. 15·55%, II. 15·40%; ber. für $C_9H_7O_4SK$ 15·83%.

Man kann das Salz auch durch Suspendieren der Säure in kleineren Methylalkoholmengen (z. B. 10 cm^3 CH_4O für 1 g Säure) und Versetzen mit der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge (angewendet wurde 0·76-normale) erhalten.

0·59595 g (bei 100° getrocknet) gaben 0·17425 g K_2SO_4 .

K gef. 15·45%, ber. 15·63%.

Bei 24stündigem Erhitzen von 1 g Salz mit 4 cm^3 Benzol auf 130 bis 155° im Einschmelzrohr erleidet es keine erhebliche Zersetzung. Benzol nahm aus dem Rohrinhalt nur eine ganz geringe Menge eines weichen Stoffes auf. Das

Ungelöste ging mit Wasser nicht in Lösung (entsprechend dem Zerfalle des sauren Kalisalzes durch Wasser) und gab nach Zusatz von Salzsäure 0.78 g freie Säure.

Silbersalz.

Das neutrale Silbersalz wurde durch Auflösen der Säure in der zur Bildung des neutralen Salzes erforderlichen Menge 0.8-n-Kalilauge und Zusatz von konzentrierter Silbernitratlösung als feines Pulver erhalten. Bei Zusatz eines genügenden Überschusses ist die Ausbeute so gut wie theoretisch.

I. 0.5307 g von der Hauptfällung gaben 0.2736 g Ag (zuletzt im Wasserstoffstrom gegliht).

II. 0.2324 g (aus dem Filtrat durch Zusatz von mehr Silbernitrat erhalten) gaben 0.1185 g Ag.

Ag gef. I. 51.56%, II. 50.99%; ber. für $C_9H_6O_4SAg_2$ 50.66%.

Auch Analysen anderer Darstellungen gaben meistens etwas zu viel Silber (gef. 52.35%, 51.66%).

Ein Versuch, saures Silbersalz darzustellen, schlug fehl. Zu diesem Zwecke wurden 2 g saures Kalisalz mit einem Gemisch von 35 cm³ Wasser und 30 cm³ Methylalkohol durch Erhitzen in Lösung gebracht und 1.44 g Silbernitrat in konzentrierter wässriger Lösung hinzugefügt. Der erhaltene Niederschlag zeigte zwar einen Silbergehalt (36.7%), der sich dem des sauren Salzes (33.8%) nähert; aber schon durch viertelstündiges Waschen mit Methylalkohol, der freie Säure aufnahm, ging der Silbergehalt auf den des neutralen Salzes hinauf.

0.3248 g gaben 0.1632 g Ag, entsprechend 50.24%.

Die ursprüngliche Fällung war daher wohl ein Gemisch von neutralem Salz und freier Säure.

Dimethylester.

Er ist schon von Friedländer durch Veresterung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff dargestellt worden. Den Schmelzpunkt gibt er zu 52° an. Ich habe durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol keinen höheren Schmelzpunkt als 50 bis 51° erreicht. Zur Erzielung einer guten

Ausbeute geeignete Bedingungen sind im folgenden angegeben. Er entsteht auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das neutrale Silbersalz.

Der Ester bildet leicht größere Krystalle, über die Herr Hofrat V. v. Lang folgendes mitteilt:

»Krystallsystem triklinisch.

$$a : b = 1 : 4 \cdot 693.$$

$$bc = 93^\circ 46', ca = 94^\circ 14', ab = 103^\circ 38'.$$

Beobachtete Flächen: 100, 010, 001, 110.

	Beob.	Ber.
010.001	= 85°	—
001.100	= 75°	—
100.110	= 11° 25'	—
	110.010	= 75°
100.010	= 84° 38'	—
110.001	= 76°	74° 37'

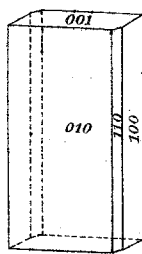


Fig. 1.

Die Krystalle eignen sich durch ihre Flächenbeschaffenheit sehr schlecht zu Messungen, außerdem laufen die nach Fläche (010) plattenförmigen Krystalle (Fig. 1) nach oben spitz zu, indem die Kante 100.010 immer ganz unregelmäßig zugespitzt erscheint. Auf Fläche (010) sind die optischen Hauptschnitte schief zu den Kanten des Prisma und eine optische Achse ist außerhalb des Gesichtsfeldes angedeutet. Dies spricht auch für das angegebene Krystallsystem.»

Verhalten des Dimethylesters gegen Kali.

Friedländer hat bereits angegeben, daß der Dimethylester durch alkoholische oder etwas konzentrierte wässrige Kalilauge bei kurzem Erwärmen am Wasserbad in Oxythionaphtencarbonsäuremethylester übergeht. Meine Beobachtungen zeigen, daß diese Umwandlung auch noch unter viel mildereren Bedingungen eintritt.

Für Vergleichszwecke habe ich zunächst den Oxythionaphtencarbonsäureester durch Kochen mit methylalkoholischem Kali hergestellt. Die reinste, durch Umkrystallisieren

aus Benzol erhaltene Substanz zeigte den Schmelzpunkt 107 bis 108°; Friedländer gibt 104° an.

0·2173 g gaben 0·4618 g CO₂ und 0·0646 g H₂O.

Gef. C 57·94%, H 3·33%; ber. für C₁₀H₈O₃S C 57·65%, H 3·87%.

Da die Substanz noch nicht kristallographisch untersucht ist, haben wir Proben davon Herrn Hofrat V. v. Lang übergeben, der die Güte hatte, folgendes mitzuteilen:

»Krystallsystem triklinisch.

$a : c = 1 : 0·5306$.

$bc = 90° 52'$, $ca = 91° 30'$, $ab = 99° 46'$.

Beobachtete Flächen: 100, 010, 001, 101, $\bar{1}01$.

	Beob.	Ber.
010·001 =	80° 12'	—
100·010 =	88° 20'	—
100·001 =	88° 52'	—
100·101 =	61° 30'	—
101·001 =	—	27° 22'
$\bar{1}01$ ·001 =	28° 20'	—
$\bar{1}01$ · $\bar{1}00$ =	63° 12'	63° 17'
101· $\bar{1}01$ =	—	55° 42'
101·010 =	80° 23'	80° 37'
$\bar{1}01$ ·010 =	—	81° 59'

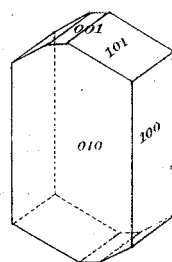


Fig. 2.

Die schlecht ausgebildeten Krystalle (Fig. 2) gestatteten keine genauen Messungen. Auf der vorherrschenden Fläche (010) sieht man im Konoskop Andeutungen einer optischen Achse am Rande des Gesichtsfeldes. Da die Hauptschnitte auch schief zur Längsrichtung (Achse c) liegen, so dürfte das angegebene Achsensystem wohl richtig sein.«

Daß die Umwandlung auch noch unter sehr viel milderen Bedingungen eintritt, zeigt folgender Versuch:

1·20 g Neutralester der Phenylthioglykolcarbonsäure wurden mit 6 cm³ wässriger 0·043-*n*-Kalilauge eine Viertelstunde verrieben und dann filtriert. Ungelöst blieben 1·15 g vom Schmelzpunkt 45 bis 49° (im wesentlichen unveränderter Neutralester). Die Lösung gab beim Ansäuern 0·03 g vom

Schmelzpunkt 95 bis 100°. Der Mischschmelzpunkt mit Oxythionaphthencarbonsäureester lag bei 97 bis 105°, wodurch die Bildung dieses Stoffes bewiesen ist.

Verhalten des Dimethylesters gegen Ammoniak.

Für die Trennung der Neutralester von sauren Substanzen ist sonst die Behandlung mit verdünnten Alkalien ein wertvolles Mittel. Bei der Phenylthioglykolcarbonsäure wird die Anwendbarkeit der Kalilauge zu diesem Zweck durch ihre Einwirkung auf den Neutralester beeinträchtigt. Es war daher von Interesse, zu sehen, ob das viel schwächer basische Ammoniak den Neutralester unverändert läßt.

Als der Ester 40 Stunden mit 2-*n*-Ammoniak stehen gelassen wurde, ging ein kleiner Teil in Lösung. Durch Ansäuern und Ausäthern wurden sehr unscharf (z. B. bei 95 bis 170°) schmelzende Anteile erhalten, welche wahrscheinlich Oxythionaphthencarbonsäureester, durch Verseifung entstandene Phenylthioglykolcarbonsäure und vielleicht auch Ester-säuren enthielten. Das Ungelöste schmolz sehr unscharf, z. B. bei 40 bis 120°. Durch kaltes Benzol wurde daraus ein Gemisch von ziemlich viel unverändertem Neutralester und etwas Oxythionaphthencarbonsäureester ausgezogen; die Trennung erfolgte durch Methylalkohol. Das in Benzol Ungelöste (bei einem Versuch die Hälfte des angewendeten Esters, bei einem anderen weniger) schmolz sehr unscharf bei 136 bis 157° (in der Hauptsache bei 142 bis 150°) unter Gasentwicklung. In kaltem Wasser ist es schwer löslich; die Lösung wird durch Salzsäure gefällt. Beim Kochen mit Benzol ist Entwicklung von Ammoniak bemerkbar; ein Teil geht dabei in Lösung. Die Lösung scheidet zuerst eine Fraktion ab, die ungefähr bei 120 bis 130° schmilzt, dann aber Oxythionaphthencarbonsäureester. Beim Auflösen in Chloroform und Eindampfen am Wasserbad ging die Substanz glatt in den letztgenannten Ester über, ebenso durch Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure (Nachweis durch den Mischschmelzpunkt). Somit lag ein in Wasser und daher noch mehr in Ammoniaklösung schwer lösliches

Ammonsalz des Oxythionaphtencarbonsäuremethylesters vor. Diese Auffassung wird dadurch gestützt, daß dieser Ester beim Stehenlassen mit Ammoniak eine bei 105 bis 148° schmelzende Substanz gab, die beim Kochen mit Benzol ebenfalls Ammoniak entwickelte und wieder in diesen Ester überging.

Über Schwefelsäure zeigte die aus dem Phenylthioglykolcarbonsäureester und Ammoniak erhaltene Substanz eine ziemlich befriedigende Gewichtskonstanz. Der Stickstoffgehalt entsprach aber nur der Formel $2C_{10}H_8O_3S + NH_3$. Es soll daraus nicht der Schluß gezogen werden, daß das wirklich die Zusammensetzung des Salzes sei. Es wäre auch denkbar, daß die Substanz einen Teil ihres Ammoniaks verlor und dann mit einer dichten Schicht des Esters überzogen war, die weiteren Ammoniakaustritt verhinderte oder sehr verlangsamte.

0.2059 g gaben bei 20° und 740.8 mm 6.5 cm^3 N_2 (über KOH 1:1).
N gef. 3.59%; ber. für $C_{10}H_8O_3S \cdot NH_3$ 6.22%, für $2 C_{10}H_8O_3S \cdot NH_3$ 3.23%.

Jedenfalls ist nachgewiesen, daß auch wässriges Ammoniak bei Zimmertemperatur auf den Dimethylester kondensierend wirkt.

Phenylthioglykolsäure-*o*-carbonsäuremethylester $C_6H_4(COOCH_3)-S-CH_2-COOH$.

Dièse Estersäure (Schmelzpunkt 151°) wurde von Friedländer aus Thioalizylsäuremethylester und Chloressigsäure dargestellt, wodurch zugleich ihre Konstitution gegeben ist. Für Vergleichszwecke habe ich sie ebenfalls nach Friedländer's Vorschrift dargestellt; erwärmt wurde 5 Minuten. Zum Umkrystallisieren eignet sich außer Wasser auch Benzol. Sie bildet sich auch bei der Verseifung des Neutralesters der Phenylthioglykolcarbonsäure mit wässrigem Chlorwasserstoff. Vielleicht ist die gleiche Reaktion in alkoholischer Lösung die Ursache dafür, daß sie auch bei energischer Veresterung der Säure mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff erhalten wird.

Phenylthioglykolsäuremethylester-*o*-carbonsäure
 $C_6H_4(COOH)-S-CH_2COOCH_3$.

Diese bisher nicht bekannte Estersäure entsteht bei der Veresterung der Phenylthioglykolcarbonsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff. Sie bildet ein weißes kristallinisches Pulver. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen der anderen Estersäure; jedoch scheint die neue Estersäure leichter löslich zu sein. Sie schmilzt bei 126 bis $127\frac{1}{2}^\circ$. Die Konstitution folgt aus der Isomerie mit der bei 151° schmelzenden Estersäure.

0·2545 g gaben 0·4972 g CO_2 , 0·09575 g H_2O .

Gef. C 53·28 $\frac{0}{10}$, H 4·20 $\frac{0}{10}$; ber. für $C_{10}H_{10}O_4S$ C 53·07 $\frac{0}{10}$, H 4·46 $\frac{0}{10}$.

Verhalten der Estersäuren gegen Kalilauge.

Die große Leichtigkeit, mit der der Neutralester durch Kali kondensiert wird, ließ es wahrscheinlich erscheinen, daß die bei 151° schmelzende Estersäure sich ähnlich verhalten würde. Es war dann die Entstehung von Oxythionaphtencarbonsäure oder von Oxythionaphten (durch Kohlendioxydabspaltung) zu erwarten. Von der bei 127° schmelzenden Estersäure war keine ebenso leichte Kondensation zu erwarten, da die freie Säure nach Friedländer erst wenig über 100° reagiert. Trat aber Kondensation ein, so konnte Oxythionaphtencarbonsäuremethylester entstehen. Die Erwartung, auf diesem Wege einen weiteren Beweis für die Konstitution der Estersäuren erbringen zu können, hat sich aber nicht erfüllt, da keine von beiden durch Alkali bei Zimmertemperatur eine erhebliche Kondensation erfährt. Je 0·1 g Estersäure wurde in je $15\cdot58\text{ cm}^3$ 0·0426-*n*-Kalilauge (für 1 Mol Estersäure $1\frac{1}{2}$ Mole Kali) kalt gelöst und eine Stunde stehen gelassen, dann angesäuert. Bei dem Versuch mit der höher schmelzenden Estersäure fielen 0·08 g unverändert aus. Durch Ausäthern des Filtrats wurde unreine freie Säure (Schmelzpunkt 170 bis 200°) gewonnen. Von der niedrig schmelzenden Estersäure dagegen wurde ein größerer Teil verseift. Durch Ansäuern fiel nichts aus; die durch

Ausäthern gewonnene Substanz schmolz größtenteils bei 165 bis 207°. Durch Umkrystallisieren aus Essigäther und aus Benzol konnte nur wenig unveränderte Estersäure (Identitätsbeweis durch den Mischschmelzpunkt) gewonnen werden. Die entstandene freie Säure wurde auf den Schmelzpunkt 193 bis 208° gebracht. Die bei 127° schmelzende Estersäure ist also leichter verseifbar. Hierin liegt eine Stütze für die ihr zugeschriebene Formel, da zu erwarten ist, daß die Verseifung am aliphatischen Carboxyl rascher geht als am aromatischen.

Ähnlich verlief auch ein Versuch, bei dem für 1 Mol Estersäure 1·15 Mole Kali in Form der 0·0426-*n*-Lösung verwendet wurde und die Lösungen 2 Stunden standen; nur war die Verseifung geringer.

Veresterung der Phenylthioglykolcarbonsäure mit CH_3OH bei Gegenwart von Mineralsäuren.

Bei dieser Reaktion gibt die Phenylthioglykolcarbonsäure sehr leicht den Dimethylester, der ja von Friedländer schon in dieser Weise dargestellt wurde.

In fast theoretischer Ausbeute erhält man den Neutral-ester, wenn man 5 g Säure mit 80 cm^3 methylalkoholischen Chlorwasserstoffs (97·2 g HCl im Liter) 3 Stunden kocht, dann mit Wasser verdünnt und ausäthert. Der Ätherrückstand gibt an verdünntes Ammoniak nur sehr wenig ab. Das in Ammoniak ungelöste Rohprodukt zeigt den Schmelzpunkt 41 bis 46°.

Der Neutralester entstand auch ganz überwiegend, wenn man die Säure in Methylalkohol (etwa 14 cm^3 für 1 g Säure) löste, unter Wasserkühlung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung einleitete und 1 bis 2 Tage stehen ließ. Bei derartigen Versuchen konnte auch etwas von der höher schmelzenden Estersäure gewonnen werden. Beispielsweise gab ein Versuch mit 3·62 g Säure und 50 cm^3 Methylalkohol nach zweitägigem Stehen aus dem ammoniaklöslichen Teil des Rohproduktes durch Umkrystallisieren aus Benzol neben unscharf (teils höher, teils niedriger) schmelzenden Anteilen 17 *mg* vom

Schmelzpunkt 143 bis 150°, die sich durch den Mischschmelzpunkt als die höher schmelzende Estersäure erwiesen. Inwieweit diese Estersäure der unmittelbaren Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure oder der Verseifung des gebildeten Neutralesters durch Chlorwasserstoff ihre Entstehung verdankt, kann aus den Versuchen nicht erschlossen werden. Ähnlich verläuft auch noch die Einwirkung von 15prozentigem methylalkoholischen Chlorwasserstoff auf die Säure bei Zimmertemperatur.

Jedenfalls ist aber bei der direkten Bildung von Estersäuren aus der Säure durch methylalkoholischen Chlorwasserstoff nicht die höher schmelzende, sondern die niedrig schmelzende (am aliphatischen Carboxyl veresterte) Estersäure das Hauptprodukt. Dies zeigten die Versuche, bei denen die Einwirkung nicht so weit getrieben wurde, daß überwiegend Neutralester entstand.

Für die Darstellung der niedrig schmelzenden Estersäure eignet sich folgende Vorschrift:

15 g Phenylthioglykolcarbonsäure wurden in 90 cm^3 Methylalkohol gelöst, 8 cm^3 chlorwasserstoffgesättigter Methylalkohol (1 cm^3 = 0.444 g HCl) hinzugefügt und 13 Stunden stehen gelassen. Es war eine Krystallisation (1.97 g, Schmelzpunkt 121 bis 125°) entstanden, die abfiltriert wurde und sich als die niedrig schmelzende Estersäure erwies. Das Filtrat wurde stark mit Wasser verdünnt und erschöpfend ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde mit verdünntem Ammoniak behandelt; es blieben 1.12 g Neutralester (Schmelzpunkt 40 bis 45°) ungelöst. Durch Ansäuern der ammoniakalischen Lösung fielen 11.64 g vom Schmelzpunkt 80 bis 114° aus; Ausäthern des Filtrates gab noch eine geringe Menge vom Schmelzpunkt 160 bis 192°. Die Fällung bestand größtenteils aus der Phenylthioglykolsäuremethylester-*o*-carbonsäure; durch Umkrystallisieren aus viel Benzol wurde sie von etwas freier Säure und niedrig schmelzenden Substanzen befreit. Letztere enthielten wahrscheinlich etwas Oxythionaphtencarbonsäuremethylester, der durch Einwirkung des Ammoniaks auf den Neutralester entstanden war. Die rückgewonnene freie Säure wog 0.48 g. Die höher schmelzende Estersäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Auch die Veresterung der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure lieferte Neutralester und niedrig schmelzende Estersäure. Es wurden 5 g Säure mit einem Gemisch von 40 cm^3 Methylalkohol und 40 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure 14 Stunden stehen gelassen. Da viel Säure ungelöst blieb, war die Veresterung sehr unvollständig. Die durch Verdünnen mit Wasser und Ausäthern gewonnene organische Substanz gab als in verdünntem Ammoniak unlöslich 1 g Neutralester. Aus den sauren Anteilen konnten durch Umkrystallisieren aus Benzol neben viel freier Säure einige Zehntelgramme der bei 127° schmelzenden Estersäure gewonnen werden.

Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz der Phenylthioglykolecarbonsäure.

Bei zweitägigem Erhitzen des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl auf 100° im Einschmelzrohr trat keine Einwirkung ein. Nach dem Verdunsten des Jodmethyls gab der Rückstand beim Behandeln mit Wasser ungelöst bleibende freie Säure und eine Lösung, aus der durch Ansäuern und Ausäthern ebenfalls nur freie Säure gewonnen werden konnte. Es ist also lediglich das unverändert gebliebene Salz bei der Behandlung mit Wasser in freie Säure und die Lösung des neutralen Salzes zerlegt worden.

Läßt man die Temperatur bis 200° steigen, so tritt tiefgreifende Zersetzung unter Bildung pechartiger Produkte ein.

Dagegen erhält man bei 150° eine glatte Reaktion, die allerdings in unerwünschtem Sinne verläuft.

5 g saures Kalisalz wurde mit 30 g Jodmethyl 24 Stunden im Einschmelzrohr auf 150–160° erhitzt. Beim Öffnen zeigten die Rohre ziemlich starken Druck. Dann wurde das Jodmethyl verdunstet, der Rohrinhalt mit Methylalkohol herausgespült, der Methylalkohol verdampft und der Rückstand mit verdünntem Ammoniak behandelt. Die ungelösten, neutralen Substanzen waren ölig; sie wurden durch Ausäthern abgetrennt. Die ammoniakalische Lösung gab beim Ansäuern einen Niederschlag; der Rest der organischen

Substanz wurde durch Ausäthern (unter Zusatz von etwas schwefliger Säure) gewonnen. Die so erhaltene Säure wurde aus Benzol umkristallisiert. Sie bestand zum größten Teil aus einer Substanz, die im reinsten Zustand bei 168 bis 169° schmolz und sich als die zuerst von Friedländer¹ dargestellte Methylphenylsulfid-*o*-carbonsäure (Methylthiosalicylsäure) $C_6H_4(SCH_3)COOH$ erwies.

- I. 4·060 mg (über H_2SO_4 getrocknet) gaben 8·54 mg CO_2 , 1·92 mg H_2O .
 II. 4·30 mg (H_2SO_4 -trocken) gaben 9·11 mg CO_2 , 1·74 mg H_2O .
 III. 3·656 mg (bei 110° im Vacuum getrocknet) gaben 7·72 mg CO_2 , 1·60 mg H_2O .
 IV. 0·2243 g (bei 100° getrocknet) gaben 0·3067 g $BaSO_4$.
 Gef. C I. 57·37%, II. 57·78%, III. 57·59%; H I. 5·29%, II. 4·53%
 III. 4·90%; S 18·78%.
 Ber. für $C_8H_8O_2S$ C 57·11%, H 4·79%, S 19·07%.

Die Analysen I bis III wurden von Herrn Dr. Lieb in Graz ausgeführt. Eine von ihm ausgeführte S-Bestimmung gab ein zu niedriges Ergebnis (16·7%); ähnliche Erfahrungen sind bei der mikroanalytischen Schwefelbestimmung auch sonst schon gemacht worden.

Den Schmelzpunkt habe ich übereinstimmend mit der Angabe des D. R. P. 193800² gefunden. Da Friedländer angibt, die Säure sei in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, sei erwähnt, daß sie in Benzol ziemlich schwer löslich ist.

Estersäuren der Phenylthioglykolcarbonsäure wurden in den sauren Reaktionsprodukten nicht aufgefunden und sind jedenfalls nicht in beträchtlicher Menge vorhanden gewesen.

Die ätherische Lösung, welche die neutralen Stoffe enthielt, gab einen bei 49 bis 63° schmelzenden Rückstand, der in der Hauptsache aus dem Methyl ester der Methylthiosalicylsäure bestand. Er wurde durch Umkristallisieren aus Ligroin oder durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt und schmolz dann bei 65 bis 66°. Durch Verseifung mit methylalkoholischem Kali ging er in die früher erwähnte Methylthiosalicylsäure über (Beweis durch Mischschmelzpunkt).

¹ Lieb. Ann., 351, 401 (1907).

² Chem. Zentr., 1908, I, 1004.

6·565 mg gaben 14·105 mg CO₂, 3·22 mg H₂O (Analyse von Herrn Dr. Bregant in Wien).

Gef. C 58·78%, H 5·49%; ber. für C₉H₁₀O₂S C 59·29%, H 5·54%.

Dieser Ester wurde zuerst von Friedländer¹ erwähnt, der den Schmelzpunkt 71° angibt. Mit meinem Befund stehen die Angaben der D. R. P. 200200 (67°)² und 203882 (66 bis 67°)³ besser im Einklang. Der Ester ist in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Eisessig und Ligroin leicht löslich.

Das Verhältnis zwischen der gebildeten Methylthiosalicylsäure und ihrem Ester war in der Regel 3 : 1.

Beim Erhitzen des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl auf 150° tritt also (wenigstens in der Hauptsache) nicht Veresterung der Phenylthioglykolcarbonsäure, sondern eine ziemlich glatte Abspaltung ihres aliphatischen Carboxyls ein; die entstandene Methylthiosalicylsäure wird dann zum Teil verestert. Die Kohlendioxydabspaltung ist nicht eine rein thermische Wirkung; denn beim Erhitzen mit Benzol unter ähnlichen Bedingungen bleibt, wie schon erwähnt, das Kalisalz unverändert. Auch die Annahme, daß durch irgend eine Zersetzung des Jodmethyls Jodwasserstoff gebildet und die entstandene freie Phenylthioglykolcarbonsäure sich zersetzt habe, ist durch das Ergebnis des Versuches, die Säure mit Benzol und Chlorwasserstoff zu erhitzen, widerlegt oder wenigstens äußerst unwahrscheinlich gemacht. Es handelt sich also um eine spezifische Wirkung des Jodmethyls. Das geht auch aus einem Versuche hervor, der eigentlich bezweckte, die Kohlendioxydabspaltung zu vermeiden und zur Bildung von Estersäuren zu gelangen. Um eine Einwirkung bei niedrigerer Temperatur zu erzielen, wurde Methylalkohol zugesetzt, bei dessen Gegenwart die sauren Kalisalze organischer Säuren mit Jodmethyl leichter reagieren.

Es wurde also 1 g saures Kalisalz mit 2 g Jodmethyl und etwas Methylalkohol 4 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Beim Öffnen war starker Druck. Der Bomben-

¹ Lieb. Ann., 351, 402 (1907).

² Chem. Zentr. 1908, II, 552.

³ Chem. Centr., 1908, II, 1791.

inhalt wurde mit Methylalkohol herausgespült, abgedunstet, mit Äther und einer wässerigen Lösung von schwefeliger Säure aufgenommen. In der wässerigen Lösung blieb keine erhebliche Menge organischer Substanzen. Der Ätherrückstand ließ beim Behandeln mit verdünntem Ammoniak 0·01 g vom Schmelzpunkt 54 bis 66° (nach dem Fällen aus Alkohol mit Wasser 58 bis 66°) ungelöst. Durch Verseifung entstand daraus eine Säure vom Schmelzpunkt 155 bis 165°. Der Ester war also in der Hauptsache der Methylester der Methylthiosalicylsäure. Die ammoniakalische Lösung gab bei gebrochener Fällung mit Salzsäure zwei Krystallisationen vom Schmelzpunkt 155 bis 167° (wesentliche Methylthiosalicylsäure) und 145 bis 190° (Gemisch von viel Phenylthioglykolcarbonsäure mit wenig Methylthiosalicylsäure), dann noch durch Ausäthern 0·05 g vom Schmelzpunkt 170 bis 195° (wesentlich Phenylthioglykolcarbonsäure). Aus den beiden Fällungen wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol 0·27 g Phenylthioglykolcarbonsäure (zusammen also 0·32 g), 0·28 g Methylthiosalicylsäure (Nachweis durch den Mischschmelzpunkt) und nur 0·01 g einer Fraktion vom Schmelzpunkt 140 bis 160° gewonnen. Eine Estersäure ist also nicht in erheblicher Menge entstanden.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Phenylthioglykolcarbonsäure.

2·846 g neutrales Silbersalz wurden unter Eiskühlung mit 8 g Jodmethyl versetzt, verschlossen und 24 Stunden in dem Kühlbad stehen gelassen. (Entfernt man das Kühlbad, so kann die Reaktion so stürmisch werden, daß der Kolben zertrümmert wird.) Dann wurde das Jodmethyl verdunstet und der Rückstand mit Methylalkohol ausgekocht. Das Ungelöste bestand fast ganz aus Jodsilber. Kalilauge entzog ihm nur geringe Mengen unreiner Säure (Schmelzpunkt von 110° an, in der Hauptsache bei 165 bis 190°). Die methylalkoholische Lösung wurde abgedampft und der Rückstand mit verdünntem Ammoniak behandelt. Ungelöst blieb ein Öl, das durch Ausäthern abgetrennt wurde. Die ammoniakalische

Lösung gab beim Ansäuern Oxythionaphtencarbonsäureester, dessen Natur durch den Mischschmelzpunkt sichergestellt wurde. Vermutlich ist er erst durch die Einwirkung des Ammoniaks auf den bei der Reaktion gebildeten Neutralester der Phenylthioglykolcarbonsäure entstanden. Estersäuren konnten nicht nachgewiesen werden. Das neutrale Öl (1.1 g) krystallisierte sehr schwer, aber schließlich doch vollständig. Die zuerst abgetrennten, von selbst entstandenen Krystalle schmolzen bei 35 bis 45°, vollständig erst bei 60°, nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 45 bis 48°; eine zweite größere Krystallisation wurde durch Einimpfen des Phenylthioglykolcarbonsäureesters erhalten und schmolz bei 40 bis 46°. Es war also ziemlich glatt der Dimethylester der Phenylthioglykolcarbonsäure entstanden; aber er enthielt eine Verunreinigung, die seine Krystallisationsfähigkeit sehr herabsetzte. Die Natur dieser Verunreinigung ergab sich aus einem anderen Versuch, bei dem die Aufarbeitung in anderer Weise durchgeführt wurde. Der Versuch hatte eigentlich einen anderen Zweck; er wurde unter Zusatz von Methylalkohol ausgeführt, da so leichter Estersäuren entstehen.¹

3.24 g neutrales Silbersalz wurden mit 30 cm³ Methylalkohol verrieben und nach Zusatz von 10 g Jodmethyl 40 Stunden unter Wasserkühlung stehen gelassen, dann filtriert. Das ungelöste Jodsilber war fast frei von organischen Substanzen. Die Lösung wurde verdampft und der schwer krystallisierende Rückstand mit kalter Kalilauge behandelt. Dadurch ging der gebildete Neutralester größtenteils in Oxythionaphtencarbonsäureester über, der sich in der Kalilauge löste. Durch Ansäuern wurden 0.15 g davon gewonnen, durch Ausäthern des Filtrates eine kleine Menge (0.01 g) vom Schmelzpunkt 154 bis 195°, die durch Benzol in zwei Fraktionen vom Schmelzpunkt 160 bis 198° und 157 bis 161° zerlegt wurde. Erstere war wohl unreine Phenylthioglykolcarbonsäure, letztere, die ganz klein war, Methylthiosalicylsäure. Estersäuren wurden nicht gefunden. Der in Kalilauge unlösliche Anteil gab beim Umkrystallisieren aus Methyl-

¹ Vgl. Wegscheider und Frankl, Mon. f. Chem., 28, 82 (1907).

alkohol 0·07 g Methylthiosalicylsäuremethylester (Schmelzpunkt 65 bis 67°, Nachweis durch den Mischschmelzpunkt) und 0·62 g Öl, welches nicht zum Kryslallisieren gebracht werden konnte und daher verseift wurde. Aus der erhaltenen Säure konnten durch Umkrystallisieren Phenylthioglykolcarbonsäure, Methylthiosalicylsäure (Schmelzpunkt 160 bis 165°, Nachweis durch den Mischschmelzpunkt) und außerdem unscharf bis 100° schmelzende Fraktionen erhalten werden. Da die Lösung rot gefärbt war und fluoreszierte, enthielt sie wahrscheinlich Oxythionaphthen, welches durch die Luft zum Teil zu Thioindigo oxydiert wurde. Somit war der in Kalilauge ungelöste Teil des Reaktionsproduktes ein Gemisch der Ester der Phenylthioglykolcarbonsäure, Methylthiosalicylsäure und Oxythionaphthencarbonsäure; die beiden ersteren sind unmittelbare Produkte der Einwirkung des Jodmethyls auf das Silbersalz. Der Kohlendioxyd abspaltende Einfluß des Jodmethyls zeigt sich also auch noch bei Zimmertemperatur. Da aber das Silbersalz mit Jodmethyl sehr viel leichter Ester bildet als das saure Kalisalz, ist hier die Esterbildung die Hauptreaktion und die Kohlendioxydabspaltung tritt (im Gegensatz zum Kalisalz) nur in untergeordnetem Maße ein.

Um die Bildung von Estersäuren zu erzielen, wurde noch ein Versuch in der Weise ausgeführt, daß 1·8 g Säure mit 1·97 g Silberoxyd, 5 g Jodmethyl und etwas Methylalkohol 2 Stunden erhitzt wurden. Die filtrierte Lösung hinterließ ein Öl. Beim Behandeln mit Benzol blieben 1·08 g Phenylthioglykolcarbonsäure ungelöst; das Benzol enthielt 0·35 g eines Öls von ähnlichen Eigenschaften wie beim vorigen Versuch. Aus seinen Verseifungsprodukten konnten Phenylthioglykolcarbonsäure und unverseift gebliebener Oxythionaphthencarbonsäuremethylester neben anderen Fraktionen abgeschieden werden. Es ist also nur geringe Veresterung eingetreten, die mindestens überwiegend zur Bildung von Neutralester geführt hat.

Verseifung des Phenylthioglykolcarbonsäuredimethylesters durch Chlorwasserstoff.

1·020 g Ester wurde mit 30 *cm*³ 1·57-*n*-Salzsäure 8 Stunden unter Rückflußkühlung am Wasserbad erhitzt. Völlige Lösung trat nicht ein. Nach mehrtägigem Stehen wurde der Kolbeninhalt mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, wobei ein Teil der ausgeschiedenen Krystalle in Lösung ging. Ungelöst blieben 0·52 g unreiner Neutralester (Schmelzpunkt 43 bis 50°, vollständig erst bei 110°). Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Bei Auskochen des Ätherrückstandes mit Benzol blieben 0·21 g Phenylthioglykolcarbonsäure (Schmelzpunkt 190 bis 204°) ungelöst. Aus der Lösung krystallisierte ihre höher schmelzende Estersäure (0·09 g, Schmelzpunkt 145 bis 149°, Nachweis durch den Mischschmelzpunkt). Daneben blieben nur ganz kleine Fraktionen mit niedrigeren und unscharfen Schmelzpunkten. Die Verseifung führt also über die Estersäure mit verestertem, aromatischem Carboxyl, die nur in kleinen Mengen vorhanden ist, zur freien Säure.

Für die Ausführung der hier mitgetheilten krystallographischen Untersuchungen sagen wir Herrn Hofrat Professor V. v. Lang ergebenen Dank.
