

IV. Caesium-hexabromo-osmeat, Cs_2OsBr_6 .

Auch diese Anlagerungsverbindung ist so schwer löslich, daß bei ihrer Bildung fast quantitative Fällung eintritt. Das Reaktionsprodukt, das sich sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei Siedehitze sogleich ausscheidet, bildet ein dunkel rotbraunes, in Wasser wie in verdünnter Bromwasserstoffsäure so gut wie unlösliches, mikrokristallinisches Pulver.

0.1527 g Sbst.: 0.0311 g Os. — 0.1058 g Sbst.: 0.0415 g Cs_2SO_4 . — 0.1007 g Sbst.: 0.0201 g Os, 0.0384 g Cs_2SO_4 .

Cs_2OsBr_6 . Ber. Os 20.39, Cs 28.37.
Gef. » 20.37, 19.96, » 28.79, 27.99.

Die Untersuchung, bei der, wie auch hier mit Dank erwähnt sei, Mittel aus der Jubiläumstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung standen, wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Stuttgart, am 15. Juni 1913.

268. Erich Benary: Über Thio-tetronsäure und Derivate.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Mai 1913.)

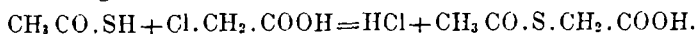
Im Folgenden soll als Thio-tetronsäure, $\begin{matrix} \text{C(OH):CH} \\ \text{CH}_2.\text{S.CO} \end{matrix}$, das Schwefel-Isologe der Tetronsäure bezeichnet werden. Abkömmlinge der Thiotetronsäure sind schon früher von mir beschrieben worden¹⁾; sie wurden bei der Umsetzung des Chloracetyl-cyanessigesters mit Kaliumsulfhydrat erhalten, es gelang jedoch damals nicht, auf diesem Wege die Grundsatzsubstanz des Ringsystems, die Thiotetronsäure selbst zu gewinnen. Es wurde daher angestrebt, die Verbindung nach einer anderen Methode zu synthetisieren. Aussicht auf Erfolg bot die Untersuchung der zwischen Natrium-malonester und Acetyl-thioglykoylchlorid verlaufenden Reaktion, nachdem R. Anschütz und W. Bertram²⁾ gefunden hatten, daß bei der Einwirkung acetylierter Oxysäurechloride auf Malonester, Derivate der Tetronsäure, sowie diese selbst sich herstellen lassen.

Die bisher nicht beschriebene Acetyl-thioglykolsäure läßt sich leicht durch Acetylieren von Thioglykolsäure bereiten, auch durch

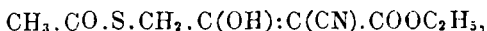
¹⁾ B. 43, 1943 [1910].

²⁾ B. 36, 468 [1903].

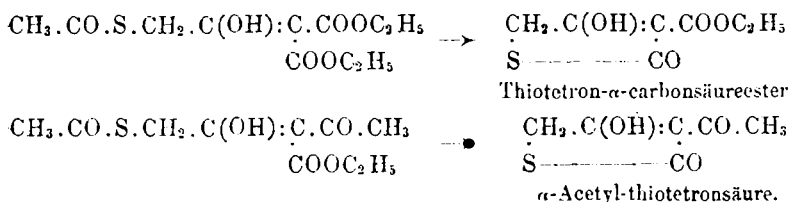
Vereinigung von Thioessigsäure und Chloressigsäure ist sie gemäß der Gleichung erhältlich:



Untersucht wurde bisher das Verhalten des zugehörigen Säurechlorids gegen Cyanessigester, Acetessigester und Malonester. Mit Cyanessigester gewinnt man das Kupplungsprodukt, den Acet-thioglykoyl-cyanessigester,



in krystallisierter Form. Beim Acetessigester und Malonester waren die Acetate Öle, die von Sodalösung lediglich unter Salzbildung aufgenommen werden. Durch verdünnte Natronlauge werden sie sofort unter Abspaltung der Acetylgruppen verändert; dabei erhält man jedoch nicht die freien Mercaptane, diese gehen vielmehr sogleich unter Alkoholaustritt in Derivate der Thio-tetronsäure über:



Der Thiotetron- α -carbonsäureester liefert beim Kochen mit Wasser unter Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd die Thio-tetronsäure, die sich nach vorläufigen Versuchen der Tetronsäure sehr ähnlich verhält, z. B. gibt sie mit Natriumnitrit in wäßriger Lösung die gleiche violette Farbenreaktion wie diese, die auf der Bildung einer Isonitrosoverbindung beruht.

Experimentelles.

Acetyl-thioglykolsäure, $\text{CH}_3\text{CO.S.CH}_2\text{COOH}$.

Mischt man gleiche Teile Thioglykolsäure und Acetylchlorid miteinander, so erfolgt sofort lebhaftige Reaktion. Man erwärmt noch kurze Zeit am Rückflußkühler und destilliert dann im Vakuum. Dabei gewinnt man die Acetylthioglykolsäure in guter Ausbeute. Sie bildet ein schwach gelblich gefärbtes, fast geruchloses, ziemlich dickflüssiges Öl, das bei 158—159° unter 17 mm Druck siedet.

0.1660 g Sbst.: 0.2199 g CO_2 , 0.0675 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$. Ber. C 35.79, H 4.52.

Gef. » 36.13, » 4.55.

Mit Wasser ist die Säure leicht mischbar. Durch Eisenchlorid wird die wäßrige Lösung vorübergehend intensiv blau gefärbt.

Aus Thioessigsäure und Chloressigsäure erhält man die gleiche Substanz, wenn man äquivalente Mengen davon in sodaalkalischer Lösung 24 Stunden stehen läßt und nach dem Ansäuern die gebildete Acetylthioglykolsäure ausäthert.

Das Acetyl-thioglykoylchlorid wird dargestellt, indem man allmählich etwas mehr als 2 Mol. Phosphorpentachlorid in die Säure einträgt. Dabei tritt momentan Reaktion ein. Man destilliert zunächst das gebildete Phosphoroxychlorid aus einem bis zu 60° erwärmten Bade im Vakuum ab. Das Säurechlorid ist eine wasserhelle Flüssigkeit von stechendem Geruch, die bei 93—95° unter 20 mm Druck siedet.

Mit Alkoholen bildet es die entsprechenden Ester, mit Wasser wird die Säure regeneriert.

0.3259 g Sbst.: 0.3032 g AgCl.

$C_4H_5O_2S\text{Cl}$. Ber. Cl 23.24. Gef. Cl 23.03.

[Acetyl-thioglykoyl]-[cyan-essigester].

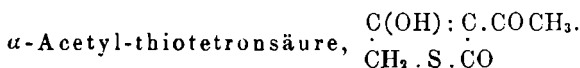
Zu in absolutem Äther suspendiertem Natrium-cyanessigester (2 Mol.) gibt man unter Eiskühlung tropfenweise Acetyl-thioglykoylchlorid (1 Mol.). Man läßt kurze Zeit stehen, zerlegt dann das abgeschiedene Natriumsalz mit verdünnter Schwefelsäure, hebt die Ätherlösung ab und schüttelt mit Soda-lösung aus. Die rot gefärbte Lösung liefert nach Entfernen des gelösten Äthers beim Ansäuern den Acetyl-thioglykoyl-cyanessigester als gelbbraunen krystallinischen Niederschlag. Aus Alkohol gewinnt man den Ester in farblosen weichen, verfilzten Nadeln, die bei 70—71° schmelzen.

0.1727 g Sbst.: 0.3003 g CO_2 , 0.0787 g H_2O . — 0.1584 g Sbst.: 0.1592 g BaSO_4 .

$C_9H_{11}O_4\text{SN}$. Ber. C 47.12, H 4.85, S 13.99.

Gef. » 47.43, » 5.10, » 13.84.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Solvenzien außer Petroläther leicht löslich, kaum in Wasser. Sie gibt als Enol in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung und reagiert sauer.



Zu 2 Mol. in ätherischer Lösung bereitetem Natrium-acetessigester gibt man allmählich unter Eiskühlung 1 Mol. Acetyl-thioglykoylchlorid. Die Reaktion ist nach kurzem Stehen beendet. Man zerlegt das abgeschiedene weiße Salz mit verdünnter Schwefelsäure, hebt die Ätherlösung ab und extrahiert sie mit Sodalösung. Aus dieser fällt nach dem Vertreiben des gelösten Äthers auf Zusatz von Säure der [Acetyl-thioglykoyl]-acetessigester als schweres, hellgelb gefärbtes Öl aus. Löst man den Ester in verdünnter Natronlauge oder versetzt die eben erwähnte Sodalösung mit Natronlauge, so scheidet sich beim

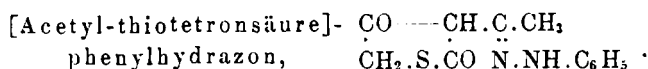
Ansäuern die α -Acetyl-thiotetronsäure in Gestalt farbloser Nadeln ab. Beim Umkrystallisieren aus wenig Alkohol erhält man sie in weichen Nadeln, die bei 86–88° schmelzen.

0.1619 g Subst.: 0.2723 g CO₂, 0.0563 g H₂O. — 0.1632 g Subst.: 0.2392 g BaSO₄.

C₆H₆O₃S. Ber. C 45.53, H 3.81, S 20.28.

Gef. » 45.87, » 3.89, » 20.14.

Der Körper löst sich in organischen Solvenzien, außer Petroläther, leicht. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv gerötet. Die Substanz wird von Sodalösung leicht aufgenommen und reagiert sauer.

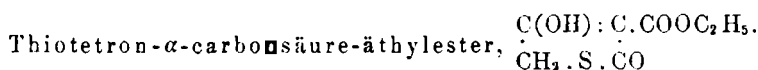


Läßt man Acetylthiotetronsäure mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung 24 Stunden stehen, so fällt auf Zusatz von Wasser das Phenylhydrazon als Öl aus, das beim Stehen allmählich erstarrt. Es krystallisiert aus Alkohol in wenig gelblich gefärbten Nadeln, die bei 173–174° schmelzen. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Es besitzt schwach saure Eigenschaften, von verdünnter Natronlauge wird es aufgenommen, dagegen nicht von Sodalösung. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid gelbbraun gefärbt.

0.1570 g Subst.: 14.7 ccm N (16°, 770 mm).

C₁₂H₁₂O₂N₂S. Ber. N 11.29. Gef. N 11.07.

Das Phenylhydrazon ist in Alkohol und Äther schwer löslich, leichter in Eisessig.



Die Umsetzung von Acetyl-thioglykoylchlorid mit Natriummalonester führt man in analoger Weise, wie mit Acetessigester oben beschrieben, aus. Die beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes erhaltene Sodalösung liefert beim Ansäuern ein gelb gefärbtes Öl, das als [Acetyl-thioglykoyl]-malonester anzusprechen ist. Löst man dieses in verdünnter Natronlauge oder gibt zu der Sodalösung direkt Natronlauge, so fällt beim Ansäuern der Thiotetron- α -carbonsäureester als krystallinischer Niederschlag aus. Beim Umkrystallisieren aus wenig Alkohol scheidet sich der Ester in weichen, farblosen Nadeln ab, die bei 122–123° schmelzen.

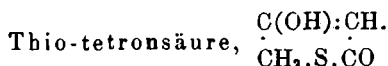
0.1539 g Subst.: 0.0600 g H₂O, 0.2499 g CO₂. — 0.1622 g Subst.: 0.1988 g BaSO₄.

C₇H₈O₄S. Ber. C 44.41, H 4.36, S 17.04.

Gef. » 44.29, » 4.27, » 16.84.

Die Substanz löst sich mäßig in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Eisessig. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid

eine blutrote Färbung. Der Ester besitzt saure Eigenschaften, er reagiert auf Lackmus sauer.



Am einfachsten gewinnt man die Thiotetronsäure bei etwa 1-stündigem Kochen des eben beschriebenen Esters mit Wasser. Die vom Ungelösten abfiltrierte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade stark eingeeengt und nochmals warm filtriert. Aus der konzentrierten Lösung scheidet sich die Thiotetronsäure in kleinen, farblosen, manchmal etwas braun gefärbten Nadeln ab. Die im Exsiccator getrocknete Substanz schmilzt im Capillarrohr unter vorhergehendem Sintern bei 115—117°.

0.1487 g Sbst.: 0.0461 g H₂O, 0.2293 g CO₂. — 0.1186 g Sbst.: 0.2402 g BaSO₄.

C₄H₄O₂S. Ber. C 41.34, H 3.48, S 27.62.

Gef. » 41.10, » 3.47, » 27.83.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Gefrierpunktbestimmungs-Methode ergab einfaches Molekulargewicht.

0.2914 g Sbst.: in 21.37 g Eisessig: $\Delta = 0.49^\circ$.

C₄H₄O₂S. Mol.-Gew. Ber. 116. Gef. 109.

Die Thiotetronsäure löst sich mäßig in kaltem, leicht in heißem Wasser, schwer in Benzol, dagegen leicht in Alkohol, Äther und Eisessig. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt. Sie reagiert sauer und verhält sich wie eine einbasische Säure.

Das Silbersalz erhält man aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung auf Zusatz von Silbernitrat als schwer löslichen Niederschlag.

0.1788 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0862 g Ag.

C₄H₃O₂SAg. Ber. Ag 48.38. Gef. Ag 48.21.

Die Thiotetronsäure reduziert stark ammoniakalische Silberlösung. Charakteristisch für sie ist die intensive violette Färbung, die Natriumnitrit in ihrer wäßrigen Lösung erzeugt.

Die Untersuchungen sollen weitergeführt werden.