

Crotonsäure-methylester (1 Mol.) auf *l*- β -Oxybuttersäureester (1 Mol.) unter Vermittlung von Kalium ($\frac{1}{10}$ Atom) durch 5-stündiges Erhitzen auf 120°. Der unter 12 mm bei ca. 145° siedende Ätherester war optisch-aktiv ($\alpha = -18.2^\circ$); doch wird wohl auch hier wie in dem analogen Falle bei der Aulagerung von aktivem β -Aminobuttersäureester an Crotonsäureester¹⁾ außer der aktiven Verbindung auch noch die *meso*-Form gebildet werden.

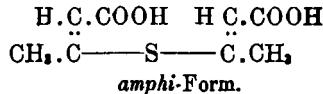
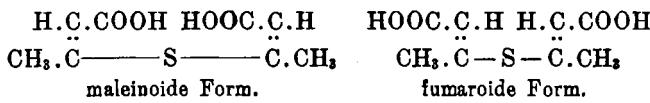
**182. Helmuth Scheibler und Walther Bube:
Über ungesättigte Sulfid-dicarbonsäuren. I. β -Sulfid-dicroton-säuren.**

[Aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.]

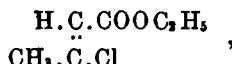
(Eingegangen am 16. August 1915.)

Von ungesättigten Sulfid-dicarbonsäuren ist bisher nur die Sulfid-dimaleinsäure beschrieben worden²⁾. Sie wurde erhalten als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Kaliumhydrosulfid auf Brommaleinsäure, wobei als Hauptprodukt Mercaptomaleinsäure entsteht.

Wir beginnen eine genauere Untersuchung dieser nach verschiedener Richtung hin interessanten Körperklasse mit den β -Sulfid-dicrotonsäuren. Die Theorie lässt 3 geometrisch isomere Formen erwarten: eine maleinoide, eine fumaroide und eine *amphi*-Form:



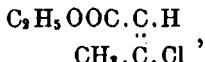
Da die Einwirkung von Kaliumsulfid auf das Kaliumsalz der β -Chlorcrotonsäure bzw. β -Chlorisocrotonsäure zu keinem günstigen Resultat führte, so wurden die Äthylester in alkoholischer Lösung mit Kaliumsulfid in Reaktion gebracht. Es zeigte sich hierbei, daß der β -Chlor-isocrotonsäure-äthylester vom Sdp. 158°,



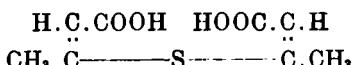
¹⁾ H. Scheibler, B. 45, 2295 [1912].

²⁾ Andreasch, M. 18, 86 [1897].

wesentlich rascher reagierte als die stereoisomere Verbindung vom Sdp. 180°,



dass man aber schliefllich durch Verseifung des resultierenden Sulfid-dicrotonsäureesters in beiden Fällen zu ein und derselben Säure kam. So war es auch erklärlich, dass man die gleiche Verbindung erhielt, wenn man von einem Gemisch der beiden isomeren Formen ausging. Es ist dadurch erwiesen, dass an irgend einer Stelle eine Umlagerung erfolgen muß. Wegen der schneller verlaufenden Reaktion beim β -Chlorisocrotonsäureester liegt es nahe, der entstehenden β -Sulfid-dicrotonsäure dieselbe Konfiguration zuzuerkennen:



Diese würde den maleinoiden Typus darstellen.

Ein Beweis für die maleinoide Form der β -Sulfid-dicrotonsäure ist die Tatsache, dass die Säure ein intramolekulares Anhydrid bildet, aus dem wieder dieselbe Säure vom Schmp. 215° regeneriert werden kann.

Bei der Herstellung des Sulfid-dicrotonsäureesters trat ein Nebenprodukt auf, das sich in geringer Menge im Vorlauf des Esters bei der Destillation vorfand und das wahrscheinlich als β -Mercaptocroton-säureester:



anzusprechen ist. Der Vorlauf gab nämlich eine Farbreaktion mit Eisenchlorid und eine gelbe Kupferverbindung.

Ferner entstand dieser interessante Körper, der das Schwefel-analogon des Acetessigesters darstellt, bei der Umsetzung des β Chlorcrotonsäureesters mit Kaliumhydrosulfid. Es gelang, geringe Mengen einer gelben Kupferverbindung zu erhalten, deren Analyse das Vorliegen der erwarteten Verbindung bestätigte. Eine brauchbare Darstellungsmethode wurde noch nicht gefunden.

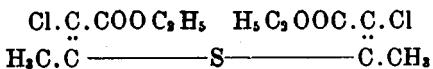
Zur näheren Charakterisierung der β -Sulfid-dicrotonsäure wurden einige Derivate dargestellt. Das Schwefelatom ist weder in der Säure noch im Ester befähigt Salzsäure oder Quecksilbersalze anzulagern.

Einen bemerkenswerten Charakter zeigen die beiden Methin-wasserstoffatome der Säure bzw. des Esters. Sie lassen sich nämlich nicht nur durch Halogen, sondern auch durch Alkalimetalle ersetzen.

Die Säure reagierte mit Brom und Jod, es konnte jedoch der substituierte Körper nicht isoliert werden, weil die entstandenen Produkte leicht verharzten. Auch mit Sulfurylchlorid behandelt, ergab die Säure kein isolierbares Reaktionsprodukt.

Die Substitution der Wasserstoffatome durch Chlor gelang jedoch ganz gut bei Anwendung des Esters, als dieser mit Sulfurylechlorid behandelt wurde.

Die Chloratome in diesem Dichlorkörper:

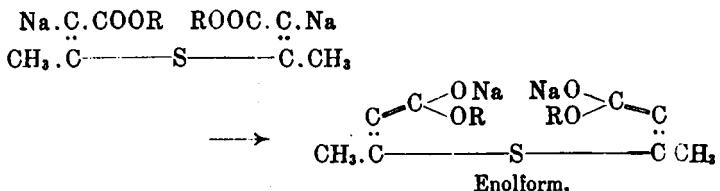


haben einen labilen Charakter, beim Behandeln des Produkts mit Wasser oder Alkohol wird das Chlor allmählich abgespalten.

Der chlorierte Ester ist im Hochvakuum ohne wesentliche Zersetzung destillierbar, nicht dagegen das Bromsubstitutionsprodukt. Da es auch nicht krystallisiert erhalten wurde, so mußte auf die Rein darstellung dieses Körpers verzichtet werden.

Die Ersetzbarkeit der beiden Methinwasserstoffatome des Esters durch Metalle erinnert an das Verhalten des von W. Wislicenus und W. Mocker¹⁾ beschriebenen Diphenylenessigsäureesters (Fluoren-9-carbonsäureesters).

Genau wie dort kann in diesem Fall von einer Enolform, die die Salzbildung veranlaßt, ohne weiteres nicht die Rede sein, wenn man nicht die unwahrscheinliche Annahme machen will, daß an einem Kohlenstoffatom zwei doppelte Bindungen sitzen:



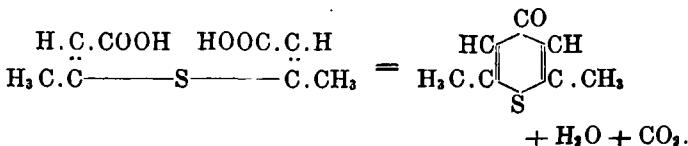
Der Ester reagiert mit Kalium bzw. Natrium unter Wasserstoff entwicklung, und es gelingt bei geeigneter Arbeitsweise unter Vermittlung von Äthylat die Dinatriumverbindung in analysierbarem Zustande zu fassen. Durch Behandlung mit Wasser wird der Ester unverändert wieder zurück erhalten.

Die Halogen- und Metallsubstitutionsprodukte des β -Sulfid-dicarbonsäureesters sind sehr reaktionsfähig, so daß sie unter geeigneten Bedingungen synthetische Verwendung finden können; besonders wird beabsichtigt, ungesättigte, 6-gliedrige, schwefelhaltige Ringsysteme darzustellen.

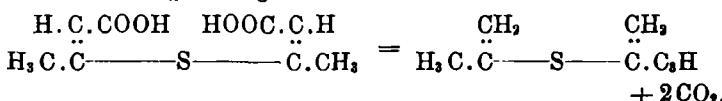
Darauf abzielende Versuche: Behandlung der Dinatriumverbindung des Esters mit Phosgen, mit Schwefeldichlorid, mit Acetaldehyd führten zu sirupösen, anscheinend hochmolekularen Kondensations-

¹⁾ B. 46, 2772 [1918].

produkten, die beim Versuch mit Phosgen durch intensive blaue und dunkelgrüne Färbung ausgezeichnet waren. Wahrscheinlich verhindert der sterische Bau der von uns erhaltenen maleinoiden Sulfid-dicroton-säure einen Ringschluß. Hierfür spricht auch, daß die Einwirkung von Jod auf die Dinatriumverbindung oder von Alkalimetallen auf die Dichlorverbindung nicht zum Thiophenkörper führte. Es soll versucht werden, die Säure oder den Ester in die fumaroide Form umzulagern, mit der dann die angeführten Versuche wiederholt werden sollen. Dagegen lag die Vermutung nahe, daß die maleinoide Sulfid-dicrotonsäure und besonders ihr Anhydrid durch Kohlensäure-abspaltung in Dimethyl-thiopyron übergeführt werden könnte:



Die Säure spaltet auch beim Erhitzen Kohlensäure ab, doch es entsteht hierbei eine niedrig siedende, übelriechende Flüssigkeit, anscheinend das ungesättigte Sulfid:

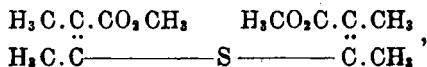


Versuche, vom Anhydrid aus zum Dimethyl-thiopyron zu gelangen, waren bisher erfolglos, dagegen entsteht durch Behandlung der Säure mit konzentrierter Schwefelsäure bei mäßiger Erwärmung neben reichlichen Mengen öliger Verunreinigungen ein in langen Nadeln krystallisierender, nach dem Umkristallisieren farbloser Körper, der in Wasser in der Kälte fast unlöslich, in konzentrierter Salzsäure löslich ist und dessen ätherische Lösung mit ätherischer Salzsäure einen Niederschlag gibt. Vielleicht lag hier das Dimethyl-thiopyron vor, das voraussichtlich basische Eigenschaften haben wird. Derselbe krystallisierende Körper wurde auch in geringer Menge erhalten, als die Mononatriumverbindung des Esters analog der Kondensation gesättigter zweibasischer Säureester¹⁾ in Toluol suspendiert und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde durch kurzes Erhitzen mit 70-proz. Schwefelsäure verseift, wobei Kohlensäureentwicklung auftrat. Nach Neutralisation mit Sodalösung ließ sich der für Dimethyl-thiopyron gehaltene Körper in geringer Menge mit Äther extrahieren.

¹⁾ Dieckmann, A. 317, 27 [1901]; Bouveault und Loquin, Bl. [4] 8, 439 [1908].

Die gleiche Beobachtung wurde gemacht, als das Kondensationsprodukt der Dinatriumverbindung des Esters mit Phosgen in derselben Weise verseilt wurde. Mithin scheinen bei den verschiedenen Kondensationen Umlagerungen des maleinoiden Esters in die amphi- oder fumaroide Form in geringer Menge stattzufinden.

Schließlich beschreiben wir noch die α, α -Dimethyl- β -sulfid-dicrotonsäure,



deren Ester aus α -Methyl- β -chlorcrotonsäure und Kaliumsulfid dargestellt wurde. Derselbe Körper wird sich voraussichtlich auch aus β -Sulfid-dicrotonsäureester durch Vermittlung der Metall- oder Halogenverbindung darstellen lassen.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Zur Darstellung der reinen isomeren Chlorcrotonsäureester wurde von den entsprechenden Säuren ausgegangen¹⁾ ²⁾, die aus Acetessigester (1 Mol) und Phosphorpentachlorid (2 Mol) leicht darstellbar sind.

Es erwies sich als vorteilhaft, wie Michael angibt, zur Mäßigung der heftigen Reaktion des Acetessigesters mit Phosphorpentachlorid Benzol als Verdünnungsmittel anzuwenden und sich dann zur Reindarstellung der beiden Säuren der Kaliumsalze zu bedienen, wie dies Wislicenus vorschreibt.

Aus den Säuren wurden die Äthylester durch vierständiges Kochen mit der doppelten Menge absoluten Alkohols und dem fünften Teil konzentrierter Schwefelsäure hergestellt. Ausbeute 80 % der Theorie.

Das Gemisch der beiden Ester, das für die meisten Versuche in Anwendung kam, wurde nach der Vorschrift von Mamert dargestellt³⁾, nach der nur 1 Mol Phosphorpentachlorid mit 1 Mol Acetessigester in Reaktion gebracht wird. Es ist übrigens schwer, den Chlorcrotonsäureester von anhaftenden, stechend riechenden Produkten (Phosphorverbindungen) zu befreien; erst durch mehrmaliges Behandeln mit Kaliumcarbonat und mehrfaches Destillieren ist der Körper ganz rein zu erhalten.

Die Ausbeute lag bei Versuchen in größerem Maßstab bei 40 % der Theorie, während sie bei solchen in kleinerem Maßstab bis 50 %

¹⁾ Michael, J. pr. [2] 46, 236 [1892].

²⁾ J. A. Wislicenus, Dissert., Leipzig 1892; C. 1893, I, 414.

³⁾ Bl. [8] 18, 70 [1895].

anstieg. Mamert gibt in seiner Vorschrift nicht an, wie groß die Ausbeute ist.

β -Sulfid-dicrotonsäure-äthylester.

Wie schon erwähnt, reagieren die beiden β -Chlorcrotonsäure-äthylester verschieden lebhaft mit Kaliumsulfid.

Wenn man die Isoverbindung in alkoholischer Lösung mit Schwefelkalium zusammenbringt, so tritt ziemlich starke Wärmeentwicklung auf, indem sich reichliche Mengen Chlorkalium ausscheiden; bei der isomeren Verbindung ist eine Wärmeentwicklung kaum zu bemerken und die Ausscheidung von Chlorkalium geht nur ganz allmählich vor sich. Zur Unterstützung und Beendung der Reaktion wurde gekocht und hierbei bekam man einen zahlenmäßigen Anhalt für die verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden Isomeren. Die Isoverbindung gab nämlich nach 5 Stunden dasselbe Resultat wie die isomere Form nach 20 Stunden.

Für das nach der Methode von Mamert erhaltene Gemisch der beiden isomeren Formen empfiehlt sich eine Reaktionsdauer von 12—16 Stunden.

Auf Grund mehrerer Versuche hatte sich herausgestellt, daß man mit $1\frac{1}{2}$ Mol Schwefelkalium statt des berechneten 1 Mol die günstigsten Ausbeuten erzielte.

310 g β -Chlorcrotonsäureäthylester (2 Mol) wurden in der fünffachen Menge absoluten Alkohols mit 170 g fein gepulvertem Kaliumsulfid ($1\frac{1}{2}$ Mol) ca. 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Darauf wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit wenig Wasser versetzt und mit Äther mehrfach ausgeschüttelt. Aus der wäßrigen Lösung wurden Verseifungsprodukte des Esters, saurer Ester und Säure, isoliert, die sich infolge der verseifenden Wirkung des Sulfids gebildet hatten. Die ätherische Lösung wurde gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet, nach dem Verdampfen des Äthers die kleinen Mengen Chlorcrotonsäureester, die unumgesetzt geblieben waren, unter dem Druck der Wasserstrahl-Luftpumpe und schließlich der Sulfid-dicrotonsäureester im Hochvakuum destilliert.

Der Siedepunkt wurde gefunden:

135—137° (unkorr.) bei 0,2 mm (Bad-Temp. 160°),
150—153° () → 4 * () 180°.

Es wurden 143 g Ester erhalten. Die Ausbeute betrug somit 53 % der Theorie. — Unter dem Druck der Wasserstrahl-Luftpumpe kann der Ester nicht ohne Zersetzung destilliert werden.

Er stellt ein gelbes, schweres Öl dar, das selbst bei längerem Stehen in einer Kältemischung nicht erstarrte. Der so gewonnene Ester enthielt noch geringe Mengen von mercaptanartigen Produkten

(Farbreaktion mit Eisenchlorid). Bei dem nochmals destillierten Produkt war diese Reaktion verschwunden.

Der Ester ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Alkohol, Äther, Petroläther, Ligroin, Benzol, Chloroform, außerdem löst er sich in konzentrierter Salz- und Schwefelsäure. In Wasser ist er unlöslich.

Wie schon erwähnt, gab der Ester mit ätherischer Salzsäure kein Chlorhydrat. Ebensowenig bildete er ein Anlagerungsprodukt mit Quecksilbersalzen.

Zur Analyse wurde der zweimal destillierte Ester verwendet.

0.1727 g Sbst.: 0.3525 g CO₂, 0.1097 g H₂O. — 0.1649 g Sbst.: 0.1508 g BaSO₄.

C₁₇H₁₈O₄S (258.21). Ber. C 55.77, H 7.03, S 12.42.
Gef. » 55.67, » 7.11, » 12.56.

β-Mercapto-crotonsäure-äthylester.

Um die Bildung des Mercapanesters, der als Nebenprodukt bei der Darstellung des Sulfidesters auftritt, zu begünstigen, wurde Chlorcrotonsäureester allmählich zu einer kochenden, alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat zufüßen gelassen. Dann wurde unterbrochen, von den ausgeschiedenen Salzen abfiltriert und die alkoholische Lösung unter verminderter Druck im Kohlensäurestrom (um eine Oxydation des Mercaptans zu vermeiden) abgedampft. Der mit Äther ausgezogene Rückstand wurde mit wäßriger Kupferacetatlösung durchgeschüttelt, wobei sich ein gelber, amorpher Niederschlag an der Grenzzone der beiden Flüssigkeiten ausschied. Er wurde abgesaugt und mit Wasser und dann mit Äther gewaschen; umkristallisieren ließ sich das Produkt nicht.

Nach dem Trocknen wurde eine Kupferbestimmung ausgeführt:
0.1658 g Sbst: 0.0601 g CuO.

C₈H₈O₂SCu (208.71). Ber. Cu 30.46. Gef. Cu 28.96.

Es liegt der Analyse nach also eine Cuproverbindung vor, ganz analog den Verbindungen, die Lovén¹⁾ bei gesättigten Thiosäuren beobachtet hat. Sie zeigt auch dieselben Lösungsverhältnisse. Mit Ausnahme von Chloroform ist sie in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Saurer Äthylester der β-Sulfid-dicrotonsäure.

Bei vorsichtiger Verseifung des β-Sulfid-dicrotonsäureesters in der Kälte gelingt es, den halbseitig verseiften Ester zu isolieren.

¹⁾ J. pr. [2] 38, 110 [1886].

5 g Sulfid-dicrotonsäureäthylester (1 Mol) wurden in ca. der 8—10-fachen Menge Alkohol mit 1.1 g Ätzkali (1 Mol) etwa 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Darauf wurde Koblensäure zur Bindung des noch vorhandenen Alkalis eingeleitet, der Alkohol im Vakuum abgedampft, mit Wasser aufgenommen und zur Entfernung des unangegriffenen Esters mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Die abgehobene wäßrige Schicht wurde, nach dem Vertreiben des Äthers durch einen Luftstrom, bis zur Blaufärbung auf Kongopapier mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es fiel ein gelbes Öl aus, das im Laufe von einigen Stunden krystallinisch erstarrte. Es erwies sich am einfachsten, dies nicht abzuwarten, sondern gleich mit Chloroform, worin das Produkt spielend leicht löslich ist, aufzunehmen und es dieser Lösung wieder mit Natriumbicarbonatlösung zu entziehen. Beim Ansäubern fällt dann ein Öl aus, das nach kurzer Zeit krystallisiert. Die Ausbeute des aus Alkohol und Wasser umkristallisierten Produktes betrug 2.2 g (50 % der Theorie). Bei Arbeiten in größerem Maßstab war die Ausbeute niedriger, man verlängert wohl in diesem Fall die Reaktionsdauer besser.

Das so erhaltene Produkt schmolz bei ca. 103°, durch nochmaliges Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser und schließlich aus Benzol und Petroläther erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 104—105°. Bei 210° spaltete der Körper Koblensäure ab. Der saure Ester ist außerordentlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer löslich in Wasser, so gut wie unlöslich in Petroläther. Der Körper krystallisiert aus Benzol durch Zusatz von Petroläther in zu Gruppen vereinigten Prismen, aus Alkohol und Wasser in ähnlichen Formen. Aus Wasser allein kommt er in kettenförmig angeordneten Krystallen heraus.

0.0974 g Sbst.: 0.1867 g CO₂, 0.0538 g H₂O. — 0.1301 g Sbst.: 0.1334 g BaSO₄.

C₁₀H₁₄O₄S (230.18). Ber. C 52.13, H 6.13, S 13.93.
Gef. • 52.28, • 6.12, • 14.09.

β-Sulfid-dicrotonsäure.

Die Säure wird durch energischeres Verseifen des *β*-Sulfid-dicroton-säureesters erhalten. Es hat sich im Laufe verschiedener Versuche herausgestellt, daß mit dem Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali in der Wärme eine ziemliche Einbuße an Material verbunden ist. Dies gilt besonders vom Arbeiten mit größeren Mengen. So wurden in einem Fall aus 85 g Ester nur 15 g Säure erhalten, was noch nicht 25 % der Theorie entspricht. Es muß wohl bei höherer Temperatur eine Zersetzung des Körpers stattfinden unter Bildung leicht flüchtiger Produkte; es wurde wenigstens in dem genannten Fall kein festes oder öliges Nebenprodukt beobachtet.

In der Kälte läßt sich die Verseifung mit alkoholischem Kali nur bis zur Estersäure durchführen. Es ist aber möglich, diese mit

wässriger Kalilauge in der Kälte vollständig zur Säure zu verseifen. Dieses Verfahren hat einen geringeren Materialverlust zur Folge. Die Verseifung gestaltet sich demgemäß folgendermaßen:

1 Mol β -Sulfid-dicrotonsäureester wird mit wenig mehr als 1 Mol alkoholischer Kalilauge (wie bei der Herstellung des sauren Esters beschrieben) 48 Stunden lang stehen gelassen. Darauf wird angesäuert, mit Äther oder Chloroform extrahiert und das Lösungsmittel vertrieben. Der Rückstand, ein braunes Öl, das eventuell rasch zu einer braunen Krystallmasse erstarrt, wird mit überschüssiger, wässriger Kalilauge (33 %) versetzt. Ist völlige Lösung eingetreten, so verdünnt man mit Wasser auf das $1\frac{1}{2}$ -fache Volumen und läßt 2—3 Tage stehen. Darauf wird unter Eiskühlung mit Säure bis zur Blaufärbung auf Kongopapier versetzt und die ausgefallene Säure, die schwach bräunlich gefärbt ist, abgenutscht. Zur Entfernung des noch in geringer Menge vorhandenen Halbesters wird zweimal mit Chloroform ausgekocht, die Säure in Ammoniak gelöst und mit Tierkohle gekocht, bis die Farbe d'r anfangs braunen Lösung in ein schwaches Gelb übergegangen ist. Die wieder ausgefällte Säure stellt dann ein schwach gelbstichiges Pulver dar, das zur Reinigung in Alkohol gelöst und durch Zusatz von viel Wasser gefällt wird. Es resultiert dann ein rein weißes, krystallinisches Pulver.

Die Säure hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 212—215° (unkorr.) tritt unter vorherigem Sintern Schmelzen unter gleichzeitiger Zersetzung (Kohlensäureentwicklung) ein. Die geschmolzene Substanz stellt eine braune, übelriechende Flüssigkeit dar. Die Säure ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Alkohol kaum löslich. In Eisessig löst sie sich in der Wärme. Die Löslichkeit in Alkohol beträgt etwa 1:25, die Löslichkeit in Wasser etwa 1:1000 bei Zimmertemperatur. Die Säure krystallisiert aus Wasser in sehr langen, dünnen, rhombischen Prismen, die Nadeln gleichen, aus Alkohol durch Zusatz von Wasser in derberen Prismen.

Zur Analyse wurde die Säure aus viel heißem Wasser umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1185 g Sbst.: 0.2063 g CO₂, 0.0564 g H₂O. — 0.2126 g Sbst.: 0.2475 g BaSO₄. — 0.1835 g Sbst.: 0.2128 g BaSO₄.

C₈H₁₀O₄S (202.15). Ber. C 47.49, H 4.99, S 15.86.

Gef. » 47.48, » 5.32, » 15.99, 15.93.

Die Säure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure vollkommen unter Gelbfärbung der Flüssigkeit auf, bald tritt jedoch, rascher beim Erwärmen, Trübung ein (Geruch nach Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure). — In der zur Neutralisation der beiden Carboxylgruppen berechneten Menge Ammoniaklösung löst sich die Säure unter Bildung des neutralen Ammoniumsalzes auf. Diese Lösung gibt mit Metallsalzlösungen Niederschläge und zwar mit Silbernitrat weiß, mit Kupferacetat grün, mit Bleiacetat weiß und mit Eisenchlorid gelbrot.

Zur näheren Charakterisierung der β -Sulfid-dicrotonsäure wurden einige Salze dargestellt und analysiert.

Silbersalz. Die mit der genau berechneten Menge Ammoniaklösung hergestellte Lösung des Ammoniumsalzes wurde mit Silbernitratlösung versetzt, der entstandene schneeweisse Niederschlag abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Das Salz lässt sich nicht umkristallisieren. Es tritt beim Erhitzen mit Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, Zersetzung ein, und andere Lösungsmittel kommen nicht in Betracht. Das Salz bildet mikrokristallinische Prismen. Es färbt sich am hellen Tageslicht langsam bläulich.

Die Analyse gab auf ein Salz, das mit 1 Mol Krystallwasser krystallisiert, stimmende Zahlen. Auf die Bestimmung des Krystallwassers wurde verzichtet, da schon bei ca. 115° Zersetzung des Salzes eintrat. Die Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet.

0.3710 g Sbst.: 0.1856 g Ag.

$C_8H_8O_4S\text{Ag}_2 + 1 H_2O$ (433.91). Ber. Ag 49.72. Gef. Ag 50.02.

Bariumsalz. Die Säure wurde in überschüssiger Bariumhydroxydösung gelöst, dann wurde Kohlensäure bis zur neutralen Reaktion eingeleitet, vom Bariumcarbonat abfiltriert und das Filtrat über konzentrierter Schwefelsäure eingedunstet. Da das Salz in Wasser außerordentlich leicht löslich ist, scheidet es sich erst nach dem Verdunsten der letzten Wasseranteile aus. Es bildet unregelmäßig begrenzte, tafelförmige Krystalle.

Zur Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz enthält dann noch 1 Mol Krystallwasser, das im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure entweicht.

0.1099 g Sbst.: 0.0713 g $BaSO_4$. — 0.6352 g Sbst.: 0.0315 g H_2O .

$C_8H_8O_4SBa + 1 H_2O$ (355.52). Ber. Ba 38.64, H_2O 5.06.

Gef. » 38.18, » 4.96.

Kupfersalz. Das aus dem Ammoniumsalz durch Umsetzen mit Kupferacetatlösung dargestellte Kupfersalz fiel als lichtgrüner, amorpher Niederschlag aus. Es konnten keine auf das Salz genau stimmenden Analysenzahlen erhalten werden. Die Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet.

0.0919 g Sbst.: 0.0289 g CuO . — 0.2016 g Sbst.: 0.0650 g CuO .

$C_8H_8O_4SCu$ (263.70). Ber. Cu 24.11. Gef. Cu 25.12, 25.76.

Methylester der β -Sulfid-dicrotonsäure.

10 g Säure wurden mit 20 ccm Methylalkohol und 2 g konzentrierter Schwefelsäure 4 Stunden gekocht; darauf wurde der Alkohol zur Hälfte abdestilliert, der Rückstand mit Sodalösung behandelt und der mit Äther aufgenommene Ester mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers stellte das Rohprodukt ein braunes Öl dar (etwa 6 g). Zur Reinigung wurde der Körper im Hochvakuum destilliert. Der Siedepunkt lag bei 116—117° unter 0.6 mm (Badtemperatur 130°). Der Ester ging nach

geringem Vorlauf als schwach gelb gefärbtes Öl über, das spontan in der Vorlage erstarrte. Die Ausbeute betrug 4.5 g oder 40 % der Theorie.

Der Ester gab keine Reaktion mit Eisenchlorid, während der Vorlauf eine Farbreaktion zeigte. Er krystallisiert in prismatischen Krystallen.

Sein Schmelzpunkt wurde in der Art bestimmt, daß das Thermometer sich in der Schmelze selbst befand. Er schmolz bei 23.5° (Außentemperatur 24°). Der Ester ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. In Wasser ist er unlöslich.

0.1381 g Sbst.: 0.2653 g CO₂, 0.0761 g H₂O. — 0.1943 g Sbst.: 0.1926 g BaSO₄.

C₁₀H₁₄O₄S (230.18). Ber. C 52.13, H 6.13, S 13.93.
Gef. » 52.39, » 6.17, » 13.62.

Diamid der β -Sulfid-dicrotonsäure.

Aus dem β -Sulfid-dicrotonsäureester direkt ließ sich das Säureamid nicht gewinnen.

Die Darstellung des Säureamids konnte aber über das Säurechlorid ausgeführt werden. Die Isolierung des Säurechlorids in reinem Zustand ist nicht möglich, bei einem Versuch, dasselbe zu destillieren (im Hochvakuum), trat schon bei ca. 120° Zersetzung ein. Es wurde deshalb das intermediär dargestellte Chlorid sogleich mit Ammoniak umgesetzt.

Es ist vorteilhafter, zur Darstellung des Säurechlorids Phosphortrichlorid zu benutzen, da beim Arbeiten mit Pentachlorid Verharzungsprodukte auftreten, die die Isolierung erschweren.

4 g Sulfid-dicrotonsäure (3 Mol) wurden mit 3.6 g Phosphortrichlorid (4 Mol) versetzt. Zur Einleitung der Reaktion erwärmte man einige Minuten und ließ diese dann bei 40—50° zu Ende gehen. Als die Salzsäureentwicklung fast aufgehört hatte, wurde noch kurze Zeit auf 80—90° erhitzt und dann mit Eis gekühlt. Darauf wurde mit trocknem Äther das Säurechlorid rasch von der phosphorigen Säure abgespült, filtriert und unter Kühlung mit Eis und Kochsalz gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Der reichliche Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gründlich ausgewaschen. Das gelblich gefärbte Rohprodukt wurde aus Alkohol durch Fällen mit Petroläther sogleich rein als feines, weißes Krystallpulver erhalten. Ein nochmaliges Umlösen veränderte den Schmelzpunkt des Präparats nicht. Die Ausbeute betrug 2 g (50 % der Theorie).

Das Säureamid schmilzt bei 192° (unkorr.) nach vorherigem Sintern. Es ist leicht löslich in Eisessig, mäßig löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Benzol, Chloroform, kaum löslich in Petroläther.

Es krystallisiert aus Alkohol und Petroläther in mikroskopischen, zu Gruppen vereinigten Krystallen, aus Wasser in rhombischen Prismen.

0.1373 g Sbst. (im Vakuum über H_2SO_4 getr.): 17.6 ccm N (23°, 757 mm). — 0.1720 g Sbst.: 22.0 ccm N (23°, 757 mm).

$C_8H_{12}O_2SN$, (200.19). Ber. N 14.00. Gef. N 14.47, 14.44.

Intramolekulares Anhydrid der β -Sulfid-dicrotonsäure.

Die Sulfid-dicrotonsäure wurde mit viel überschüssigem Essigsäure-anhydrid etwa 10—15 Minuten lang gekocht; länger durfte man die Einwirkung nicht treiben, weil sonst tiefergreifende Zersetzung eintrat. Die goldgelbgefärbte Flüssigkeit wurde zur Entfernung des Essigsäureanhydrids unter verminderter Druck (20 mm) eingedampft (Badtemperatur bis 100°), das zurückbleibende bräune, durchsichtige, zähflüssige Öl ein paarmal mit Chloroform abgedampft und schließlich im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet. Das Öl war nicht zum Erstarren zu bringen. Umlösungsversuche schlugen fehl. Schließlich wurde das Produkt bei 67° (siedender Methylalkohol) unter 20 mm Druck über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1568 g Sbst.: 0.3044 g CO_2 , 0.0656 g H_2O .

$C_8H_8O_3S$ (184.13). Ber. C 52.14, H 4.38.

Gef. > 52.94, • 4.68.

Die Analyse stimmt, wie zu erwarten, nicht scharf, sie beweist jedoch, daß das Säureanhydrid vorliegt.

α, α -Dichlor- β -sulfid-dicrotonsäure-äthylester.

Der gechlorte Ester wurde mit Sulfurylchlorid hergestellt, weil die Einwirkung von elementarem Chlor der Doppelbindungen wegen bedenklich erschien. Zur Mäßigung der Reaktion war es geboten, mit einem Verdünnungsmittel zu arbeiten.

Zu 25 g Sulfurylchlorid (statt der berechneten 20 g, die 1 Mol Ester auf 2 Mol Sulfurylchlorid entsprechen würden) in trockner ätherischer Lösung werden unter intensiver Kühlung allmählich 20 g Sulfid-dicrotonsäureester durch den Kühler hinzugegeben. Es findet lebhaftes Aufkochen unter Ausschüttung von Salzsäuredämpfen statt. Nach dem Hinzufügen des Esters wird noch 3—4 Stunden lang gekocht. Darauf werden Äther und Sulfurylchlorid entfernt durch Erhitzen auf etwa 80° unter verminderter Druck. Der zurückbleibende Rohester wird mit Bicarbonatlösung bis zum völligen Verschwinden der Kohlensäureentwicklung durchgeschüttelt, in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Vertreiben des Äthers wird der Ester im Hochvakuum destilliert. Während der Destillation tritt, erkennbar an dem überaus heftigen Sieden, eine Zersetzung ein.

Der Siedepunkt liegt bei 165—166° (unkorr.) unter 0.6 mm (Badtemperatur ca. 200°) und bei 158—160° (unkorr.) unter 0.1 mm (Badtemperatur ca. 200°).

Infolge der Zersetzung des Körpers, die auch bei nochmaliger Destillation auftrat, konnten keine scharf stimmenden Analysenzahlen erhalten werden. Die Werte nähern sich aber immerhin den berechneten.

Der zur Analyse dienende Ester wurde zweimal destilliert.

0.1670 g Sbst.: 0.2600 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.24040 g Sbst.: 0.3193 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.2635 g Sbst.: 0.1882 g BaSO₄. — 0.2470 g Sbst.: 0.2402 g AgCl. — 0.1638 g Sbst.: 0.1595 g AgCl.



Ber. C 44.02, H 4.98, S 9.80, Cl 21.68.
Gef. » 42.44, 42.69, » 4.85, 4.72, » 9.55, » 24.06, 24.09.

Der frisch destillierte Ester stellt ein gelbes bis dunkelgelbes, schwer flüssiges Öl dar, das auch bei längeren Stehen in einer Kältemischung nicht erstarrt. Das Öl hat einen angenehmen, durchaus nicht stechenden Geruch. Bei längeren Aufbewahren färbt es sich immer dunkler, bis es schließlich ganz undurchsichtig geworden ist.

Der chlorierte Körper reagierte mit Wasser und Alkohol ziemlich träge, doch konnte nach einem Kochen eine starke Chlorreaktion der Flüssigkeit nachgewiesen werden. Mit Ammoniak reagierte der Körper lebhafter. Bei gewöhnlicher Temperatur trat sofort Vertiefung der Farbe ein. Man konnte nach einiger Zeit mit Salzsäure der Lösung ein basisches Produkt entziehen, das nach Verdunsten der Salzsäure ölig zurückblieb.

Da während der Destillation des Esters eine Zersetzung beobachtet wurde, so interessierte es, zu untersuchen, welche Spaltprodukte hierbei sich bilden. Zu dem Zweck wurde eine kleinere Menge des Esters bei gewöhnlichem Druck destilliert. Gegen 230° siedete die Flüssigkeit unter intensiver Gasentwicklung. Es konnten Kohlensäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Es destillierte ein Öl von durchdringendem, unangenehmem Geruch über, aus dem beim nochmaligen Destillieren eine ziemlich leichtflüssige Fraktion gewonnen werden konnte.

Dinatriumverbindung des β -Sulfid-dicrotonsäureesters.

Der β -Sulfid-dicrotonsäureester reagiert lebhaft mit den Alkalimetallen unter Wasserstoffentwicklung. Die entstandenen Verbindungen scheiden sich als rote Krusten auf dem Metall ab und verhindern die weitere Einwirkung des Esters auf das Metall. Es wurden verschiedene Versuche ausgeführt, ehe es gelang, die Natriumverbindung in analysierbarem Zustande zu erhalten. Unbedingt notwendig ist es, Luft, zum mindesten feuchte Luft, auszuschließen.

Versuch 1. Die berechnete Menge unter heißem Xylool durch Schütteln zerkleinerten Natriums wurde mit absolut trocknem Äther überschichtet. Hierzu wurde Sulfid-dicrotonsäureester gegeben und im scharf getrockneten Wasserstoff- oder Stickstoffstrom längere Zeit gekocht. Die Lösung nahm über Gelb allmählich eine rote Farbe an, die von der fein suspendierten Natriumverbindung herrührte. Es gelang auf diese Art nicht, die Verbindung frei von Natrium zu bekommen.

Versuch 2. Es wurde nach der Arbeitsweise von Wislicenus und Mocke (l. c.) zu der wie oben bereiteten Suspension wenig mehr als die molekulare Menge absoluten Alkohols gegeben, um durch Vermittlung von Äthylat die Reaktion zu erleichtern. Die Umsetzung trat hier viel rascher ein als in dem vorigen Fall. Es konnte jedoch auch so das Produkt nicht frei von metallischem Natrium erhalten werden. Die Analyse ergab einen zu hohen Natriumgehalt.

Versuch 3. Die berechnete Menge Natrium wurde in Äthylat verwandelt, trockner Äther hinzugegeben und wenig mehr absoluter Alkohol, als notwendig ist, um das Äthylat in Lösung zu halten. Darauf wurde der Ester hinzugegeben, die Luft mit Wasserstoff verdrängt und einige Zeit stehen gelassen. Es schied sich allmählich ein feinpulveriger, gelbroter Niederschlag aus, während ein Teil der entstandenen Verbindung in der Alkohol-Ätherlösung gelöst blieb. Der Niederschlag wurde möglichst rasch abfiltriert, mit trocknem Äther mehrmals gewaschen und im Vakuumexsiccator ca. 3 Stunden getrocknet. Die Natriumbestimmung des Produkts gab jetzt den richtigen Wert.

Mit Wasser zusammengebracht, verliert die Natriumverbindung sofort die rote Farbe, die wäßrige Lösung reagiert alkalisch und es scheidet sich eine ölige Trübung aus. Mit verdünnter Säure liefert die Verbindung den ursprünglichen Ester zurück. An feuchter Luft tritt ein Verharzen der Substanz ein, während man sie im Vakuum über Schwefelsäure ruhig trocknen kann.

0.2618 g Sbst.: 0.1254 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{SNa}_2$ (302.20). Ber. Na 15.22. Gef. Na 15.54.

α , α -Dimethyl- β -sulfid-dicrotonsäure-methylester.

Der Körper wurde durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf den Ester der α -Methyl- β -chlorcrotonsäure dargestellt.

Die als Ausgangsmaterial erforderliche Methyl-chlorcrotonsäure wurde zuerst von Rücker¹⁾ durch Einwirkung von 2 Mol Phosphor-pentachlorid auf 1 Mol Methylacetessigester erhalten. Merkwürdigerweise erhielt er, sowie Isbert²⁾ und Koll³⁾ immer nur eine Säure

¹⁾ A. 201, 56 [1880]. ²⁾ A. 234, 188 [1886]. ³⁾ A. 249, 303 [1888].

vom Schmp. 69.5°, während die Theorie das Auftreten von 2 stereoisomeren Formen voraussehen läßt. In der Tat sind diese beiden Formen auf anderem Wege auch dargestellt worden. Otto und Holst¹⁾ bekamen durch Erhitzen einer wäßrigen Lösung von α,α -dichlordimethyl-bernsteinsaurem Natrium 2 verschiedene Säuren vom Schmp. 55° bzw. 73°.

Die Säure vom Schmp. 69.5° scheint kein Gemisch der beiden anderen Formen zu sein. Gegen eine solche Annahme spricht der scharfe Schmelzpunkt der Substanz und weiterhin der einheitliche Siedepunkt des Esters, der aus der Säure erhalten wird. Möglicherweise liegen hier ähnliche Verhältnisse wie bei den verschiedenen Formen der Allozimtsäure vor.

Die direkte Darstellung des Esters der Methylchlorcrotonsäure aus Methylacetessigester durch Einwirkung von nur 1 Mol Phosphorpentachlorid, analog der Darstellung des β -Chlorcrotonsäureesters nach der Methode von Mamert (l. c.), stößt auf Schwierigkeiten. Verschiedentlich sind nämlich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Alkylderivate des Acetessigesters die Monochloralkylacetessigester, $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}:\text{C}(\text{OR})\cdot\text{COOR}$, erhalten worden²⁾). Rücker gibt an, die Ester der Alkylchlorcrotonsäuren selbst in Händen gehabt zu haben³⁾.

Um diese Verhältnisse zu untersuchen, haben wir 1 Mol Phosphorpentachlorid auf 1 Mol Methylacetessigsäure-methylester einwirken lassen unter Verwendung von Benzol als Verdünnungsmittel. Nachdem das Phosphoroxychlorid durch Behandeln mit Wasser, schließlich mit Kaliumcarbonatlösung, zerstört worden war, wurde das getrocknete Produkt destilliert. Nach mehrmaligem Fraktionieren resultierte eine Hauptfraktion, die bei 20 mm von 65—70° siedete und von der eine Chlorbestimmung ausgeführt wurde.

Aus dem Analysenresultat ist ersichtlich, daß man es mit dem Gemisch der beiden erwähnten Ester $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}:\text{C}(\text{OCH}_3)\cdot\text{COOCH}_3$ und $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOCH}_3$ zu tun hat:

$$0.2066 \text{ g Sbst.: } 0.1917 \text{ g AgCl} = 22.95\% \text{ Cl.}$$

$$0.2019 \text{ g Sbst.: } 0.1859 \text{ g AgCl} = 22.79\% \text{ Cl.}$$

Für die beiden fraglichen Körper berechnen sich 21.55% bzw. 23.88% Chlor.

Da die beiden Körper durch Fraktionieren kaum zu trennen sind, unterscheiden sich doch die Siedepunkte nur um wenige Grade, so kam diese Methode zur Darstellung des Esters natürlich nicht in Frage.

Wir haben infolgedessen in Anlehnung an Kolbes Arbeit (l. c.) die Säure dargestellt und diese verestert.

¹⁾ J. pr. [2] 41, 475 [1890].

²⁾ Koll, A. 249, 303 [1888].

³⁾ Isbert, A. 284, 189 [1886].

⁴⁾ Rücker, A. 201, 59 [1880].

Für die Darstellung der Säure empfiehlt sich Benzol als Verdünnungsmittel, obwohl die Reaktion mit Phosphorpentachlorid träger verläuft als bei dem nicht alkylierten Acetassigester. Nach einmaliger Destillation mit Wasserdampf und Reinigen über das Salz (um die neutralen Anteile zu entfernen) erwies sich die Säure schon fast rein (Schmp. 68–69° statt 69.5°). Die Ausbeute betrug 45% der Theorie.

Mit dem so gewonnenen Produkt wurde die Veresterung durchgeführt und zwar mit Alkohol und Schwefelsäure in der Wärme.

Die an Kohlenstoff gebundene Methylgruppe übte einen verzögernden Einfluß auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit aus. Während die β -Chlorcrotonsäure selbst mit der doppelten Menge Alkohol, der 10% konzentrierte Schwefelsäure enthielt, nach 4 Stunden fast vollständig in Reaktion getreten war, hatten im vorliegenden Fall unter denselben Bedingungen nach derselben Zeit erst 65% der Säure reagiert. Nach 7 Stunden Dauer des Kochens waren immer noch 20% freie Säure vorhanden. (Noch viel auffälliger zeigte sich diese Verzögerung bei der entsprechenden Äthylverbindung. Nach 7-stündigem Kochen waren hier noch nicht einmal 40% der Säure verestert.)

Der Methylchlorcrotonsäureester ging von 159–161° (unkorr.) vollständig über. In der Literatur ist als Sdp. 156–157° angegeben.

Der Methylchlorcrotonsäure-methylester wurde mit 1½ Mol Kaliumsulfid in der 5-fachen Menge trocknem Methylalkohol 10–11 Stunden gekocht. Es entstanden hierbei ziemlich viel saure Produkte. Andererseits war aber eine längere Einwirkungsduer der Körper aufeinander vonnöten, da der alkylierte Chlorkörper ziemlich träge mit dem Kaliumsulfid reagierte. (Die sauren Produkte machten sich übrigens bei diesem Methylester viel stärker bemerkbar als bei dem früher beschriebenen Sulfid-dicrotonsäure-äthylester.)

Das neutrale Reaktionsprodukt wurde in ätherischer Lösung mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat der fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterworfen. Nach einem Vorlauf, der unveränderten Chlorkörper und, der Eisenchloridreaktion nach zu schließen, mercaptanartige Produkte (Mercaptosäureester) enthielt, ging der Ester als schwachgelb gefärbtes Öl über. Der Siedepunkt lag bei 149–150° (unkorr.) unter 5 mm (Badtemperatur 180°). Der einmal destillierte Ester war frei von mercaptanartigen Produkten.

Der Ester erstarrte selbst in einer Kältemischung nach längerer Zeit nicht. Es ließ sich auch in dieser Verbindung kein basischer Charakter des Schwefelatoms nachweisen. Der Ester gab in ätherischer Lösung mit gasförmiger Salzsäure kein Chlorhydrat. Auch

Anlagerungsprodukte mit Quecksilbersalzen konnten nicht festgestellt werden.

Zur Analyse wurde der Ester nochmals destilliert.

0.1999 g Sbst.: 0.4075 g CO₂, 0.1210 g H₂O. — 0.2095 g Sbst.: 0.1924 g BaSO₄.

C₁₉H₁₈O₄S (258.21). Ber. C 55.77, H 7.02, S 12.42.
Gef. » 55.60, • 6.77, • 12.62.

α,α-Dimethyl-β-sulfid-dicrotonsäure.

Aus den erwähnten sauren Produkten, die infolge der verseifenden Wirkung des Kaliumsulfids aufgetreten waren, gelang es, die Säure zu isolieren.

Die mit Natriumcarbonatlösung von dem Ester getrennten sauren Produkte wurden mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und in Chloroform aufgenommen. Nach dem Entfernen des Chloroforms wurde der Rückstand mit wäßriger Kalilauge, in der er sich vollständig auflöste, 3 Tage lang stehen gelassen. Nach dem Ansäuern fiel ein Öl aus, das bald krystallinisch erstarrte. Nach mehrmaligem Ausziehen mit Chloroform blieb ein weiß gefärbtes Produkt zurück, das aus Alkohol durch Wasserzusatz in mikroskopisch kleinen, kompakten Krystallen erhalten wurde.

Die Substanz schmilzt bei 181° (unkorr.) unter Zersetzung. Sie löst sich in Alkohol mäßig, in Wasser schwer, in den üblichen organischen Solvenzien gar nicht.

0.1026 g Sbst.: 0.1960 g CO₂, 0.0577 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₄S (230.18). Ber. C 52.13, H 6.18.
Gef. » 52.10, • 6.29.

Wir sprechen Hrn. Prof. Simonis unseren besten Dank aus, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit nach der Einberufung des einen von uns zum Heere (Sch.) im Wintersemester 1914/15 vollendet wurde.