

über ein von F. J. Kohlmeyer²) beschriebenes Produkt nichts sagen können. Die Produkte fallen röntgenamorph an. Beim hohen Erhitzen treten die vorerwähnten Linien auf, die somit nicht von Verunreinigungen, sondern von einer Überstruktur herrühren sollten.

Ein eingegangen am 5. Januar 1952 [Z 15]

Über die Bildung eines Mercaptoles aus Dithioglykolid und Thioglykolsäure

Von Prof. Dr. A. SCHÖBERL, Hannover
Aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule
Hannover

Das Studium von Verbindungen, die durch Wasserabspaltung aus Thioglykolsäure (I) entstehen können, ist neuerdings aus verschiedenen Gründen von Interesse geworden. Bei unseren Untersuchungen, die vor einigen Jahren zur Auffindung der Substanzklasse der Thiolactide führten³), wurden wir auf eine Verbindung aufmerksam, die sich in gealterten Thioglykolsäure-Präparaten des Handelsgelegentlich in Form von weißen Krusten ausschied und die sich durch bemerkenswerte Eigenschaften auszeichnete.

Die nähere Kennzeichnung der neuen Substanz ergab⁴), daß in ihr kein Thiolactid oder Polythiolactid, sondern eine Carbonsäure mit einem S-Gehalt von rund 40% (gef. 39,88%) und einem Fp. von 204° (Zers.) vorlag. Die Säure ist in kaltem Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, ebenso in Campher, Phenol und Naphthalin. Kochendes Wasser löst zu etwa 1%. Durch potentiometrische Titration ließ sich scharf ein Äquivalentgewicht von 119,4 ermitteln. Das Molekulargewicht war aber wegen der Schwerlöslichkeit nicht ohne weiteres bestimmbar.

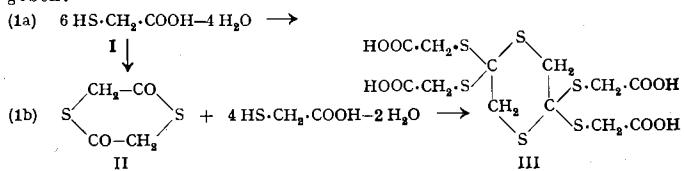
²) F. J. Kohlmeyer, ebenda 261, 248 [1950].

³) A. Schöberl, F. Krumey, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 371 [1944].

⁴) Die Versuche wurden vor längerer Zeit von Herrn Dr. F. Krumey durchgeführt. Aus äußeren Gründen (u. a. Verlust von Vergleichspräparaten) kann erst jetzt über sie berichtet werden: vgl. A. Schöberl, F. Krumey 1. c. Anmerkung 7.

Zur weiteren Strukturermittlung wurde in üblicher Weise der Methylester hergestellt (Fp. 119,2°). An ihm fanden wir nach Rast ein Molekulargewicht von 513 und einen S-Gehalt von 35,69%.

Alle experimentellen Befunde (u. a. auch die Beständigkeit gegenüber hydrolysierenden Agentien) sprechen dafür, daß in der neuen Säure eine Tetracarbonsäure (III) vorliegt, die sich aus dem Dithioglykolid (II) (= 2,5-Dioxo-1,4-dithian) durch Konensation mit Thioglykolsäure bildet. Die Entstehung der Tetracarbonsäure läßt sich mithin durch folgende Formulierung wiedergeben:



Die Umsetzung beweist, daß die CO-Gruppen im Dithioglykolid wie in Ketonen gegenüber Mercaptanen reaktionsfähig sind. Die Isolierung der Tetracarbonsäure eröffnet neue Möglichkeiten zur Synthese bisher unbekannter 1,4-Dithian-Derivate und bringt einen neuen Gesichtspunkt für die weitere Untersuchung der Wasserabspaltung aus Sulphydryl-carbonsäuren. Solche Studien tragen speziell bei der heute viel benutzten Thioglykolsäure zur Aufklärung der Eigenschaften dieses reaktionsfähigen Thioles bei.

Versuche zur präparativen Darstellung der Tetracarbonsäure aus Thioglykolsäure direkt (Gleichung 1a) oder aus Dithioglykolid und Thioglykolsäure (Gleichung 1b), etwa unter dem katalytischen Einfluß von Säuren, sind im Gange. Über Einzelheiten dieser Untersuchungen wird später berichtet werden⁵).

Ein eingegangen am 7. Januar 1952 [Z 13]

⁵) Die Untersuchungen werden aus dem „Fonds der Chemie“ des Verbandes der chemischen Industrie unterstützt.

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Ludwigshafen

am 20. November 1951

H. SCHÜLER, Hechingen: Das Studium von Energievergängen in organischen Molekülen mit Hilfe der Glimmenladungsröhre.

Bei Anregung organischer Moleküle in der positiven Säule einer Glimmenladung¹) wurden neben dem Leuchten der unzerstörten Untersuchungsmolekül auch neue Spektren beobachtet, die nicht in der Absorption gefunden werden. Diese Spektren entsprechen nicht Übergängen zwischen höher angeregten Zuständen der Molekül, sondern deuten auf die Existenz von Radikalen hin, die in der Entladung gebildet werden. Ein Hinweis, daß es sich um Radikale handelt, liegt in der Tatsache, daß das gleiche Spektrum bei verschiedenen Substanzen in Erscheinung tritt.

Bei Benzol und Benzol-Derivaten ist es bisher gelungen, vier solcher Radikalspektren aufzufinden. Das eine dieser Spektren, als „T-Spektrum“ bezeichnet, tritt außer bei 12 Benzol-Derivaten (inklusive Benzol)²) auch bei Thiophen und Selenophen, sowie bei Äthylen und Acetylen auf. Aus dem Erscheinen bei den beiden letzten Substanzen ist zu schließen, daß es sich um ein Radikal der Konfiguration C_2H_2 handeln dürfte ($C_2H_2^*$ auch noch möglich).

Die anderen der erwähnten vier Radikalspektren wurden nur bei Substanzen, die einen Benzol-Ring enthalten, festgestellt, so daß es sich um aromatische Radikale handeln muß. Es liegen Hinweise dafür vor, daß hier Phenyl-, Benzyl- und ähnliche Radikale beobachtet werden („U- und V-Spektrum“³). Aus der Lage dieser beiden Spektren im Sichtbaren wäre dann zu entnehmen, daß ein unpaariges Elektron, das in Konjugation zu Doppelbindungen steht, imstande ist, die Anregung in das Gebiet kleiner Anregungsenergien zu verlagern.

Das vierte Spektrum („B-Spektrum“, bisher unveröffentlicht) tritt bei Diphenylmethan, Dibenzyl und Stilben auf und wird versuchsweise der Konfiguration C_6H_5-CH zugeordnet. Hier sind nur paarige Elektronen vorhanden, so daß die Lage im Ultraviolettr bei 2960 Å, also bei höheren Energien, durchaus verständlich ist. Das Spektrum liegt sehr ähnlich dem des Anilins ($C_6H_5-NH_2$), dessen Lage bei 2937 Å ja auch durch die Wechselwirkung der 6 π-Elektronen des Benzol-Ringes mit dem einsamen Elektronenpaar des Substituenten gegeben ist.

¹) H. Schüler, H. Gollnow, A. Woeldike, Physikal. Z. 41, 381 [1940]; H. Schüler u. A. Woeldike, ebenda 42, 390 [1941]; H. Schüler, Chem. Technik 15, 99 [1942]; H. Schüler, Spectrochimica Acta 4, 85 [1950].

²) H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforsch. 6a, 160 [1951].

Offensichtlich existieren höher angeregte Molekellzustände, von denen aus die Molekül in ganz bestimmte Bruchstücke zerfallen kann, über die man auf Grund ihrer Spektren auf diese Weise Auskunft erhält. Danach wäre das Auftreten solcher Radikale gebunden an spezifische neue Eigenschaften angeregter Molekellzustände.

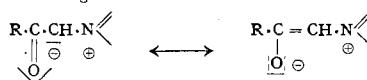
Sch. [VB 332]

Gesellschaft Deutscher Chemiker Kolloquium des Chemischen Instituts der Universität Freiburg

am 7. Dezember 1951

F. KRÖHNKE, Säckingen: Synthesen mit Hilfe von Pyridinium-Salzen.

Ausgehend von der Aktivierung einer Methyl- oder Methylen-Gruppe durch den Pyridinium-Stickstoff und von dem Parallelismus zwischen gewissen Pyridinium-Salzen und 1,3-Diketonen werden die Reaktionen vor allem von Benzyl- und Phenacyl-pyridinium-Salzen besprochen und im Versuch vorgeführt; zunächst die Farbreaktionen und die „Säurespaltung“, auch in der durch L. C. King vorgeschlagenen Verbesserung. Für die Zwischenprodukte dieser Spaltung, die „Enolbetaine“, war Mesomerie angenommen worden gemäß:



Auf Grund einer gemeinsamen Untersuchung mit Dr. F. Bohlmann (Braunschweig) hat sich nun ergeben, daß das „Gewicht“, mit dem die Grenzformen dieser Mesomerie beteiligt sind, je nach der Konstitution sehr verschieden sein kann. So sind die Anhydrobasen aus Phenacyl-pyridiniumhalogeniden zumeist praktisch ausschließlich C-Betaine, die Diacylmethyl-pyridiniumbetaine dagegen reine Enolbetaine; die Desyl-pyridinium-Salze etwa zeigen die Maxima beider Formen. – Die Umsetzung mit Nitroso-dimethylanilin führt nicht zu Azomethinen, sondern sehr glatt unter Abspaltung von Pyridin zu Nitronen, die mit Säuren Aldehyde (und auch Ketone) geben. Praktisch wertvoll sind die so möglichen Synthesen von aromatischen Dialdehyden aus Xylolen, die von α-Ketoaldehyden aus Methyl-ketonen (über die Pyridinium-Salze) und die von α, β-ungesättigten Aldehyden (Kröhnke und Börner), vor allem den rein aliphatischen (Karrer). Die Reaktion der Nitrone mit Dialkyl-anilinen führt zu Benzoyl-tetraalkyl-diamino-diphenyl-methanen, die Leukobasen von Farb-