

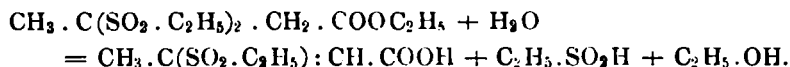
429. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone.

III. Die Mercaptole und Disulfone der Ketosäuren und die aus denselben entstehenden ungesättigten, schwefelhaltigen Säuren.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingeg. am 13. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Ebenso wie die gewöhnlichen Ketone mit zwei Molekülen der verschiedenen Mercaptane unter Wasseraustritt die sogenannten Mercaptole und diese bei der Oxydation die entsprechenden Disulfone liefern, mussten aus den Ketosäuren, entsprechend ihrer Ketonnatur, analoge Verbindungen entstehen, und es war zu erwarten, dass man auf diese Weise eine ganze Reihe homologer Disulfoncarbonsäuren würde darstellen können. Dies ist jedoch nicht der Fall. Schon die Untersuchungen Baumann's¹⁾ zeigten, dass die einfachste α -Ketosäure, die Brenztraubensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, zwar mit Mercaptanen unter Einwirkung trocknen Salzsäuregases in normaler Weise Mercaptole liefert, dass diese aber bei der Oxydation zum Disulfon zugleich Kohlensäure abspalten, sodass an Stelle der erwarteten α -Diäthylsulfonpropionsäure nur Aethylidendiäthylsulfon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, erhalten wird. Da die β -Ketosäuren in freiem Zustande nicht beständig sind, konnte hier eine directe Darstellung der entsprechenden Disulfoncarbonsäuren nicht versucht werden, doch wies Baumann nach, dass die Ester der β -Ketosäuren, z. B. der Acetessigesters, normale Mercaptole²⁾ liefern und dass diese Ester auch zu β -Disulfoncarbonsäureestern³⁾ oxydirbar sind. Es lag nun nahe, zu versuchen, ob die Darstellung der freien β -Disulfoncarbonsäuren durch Verseifung ihrer Ester möglich sei. Derartige Versuche wurden von Autenrieth⁴⁾ ausgeführt, ergaben jedoch, dass die Disulfone, sowohl des Acetessigesters selbst als auch seiner Alkylderivate, zugleich mit der Verseifung stets noch eine weitere Zersetzung erleiden. Beim Acetessigesterdisulfon wird nämlich die eine der beiden Sulfongruppen mit einem Wasserstoffatom der benachbarten Methylengruppe als Sulfinsäure abgespalten, und die entstehende Säure erwies sich als Sulfonisocrotonsäure:

¹⁾ Diese Berichte 19, 2814.²⁾ Diese Berichte 19, 1790.³⁾ Diese Berichte 19, 2806.⁴⁾ Ann. d. Chem. 259, 351.

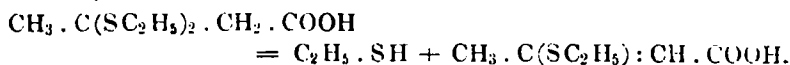
Bei den Derivaten des alkylirten Acetessigesters verlief die Verseifung noch complicirter und lieferte kein fassbares Product, und jedenfalls kein Crotonsäurederivat.

Bezüglich der γ -Ketosäuren erwähnen Baumann und Escales ¹⁾ nur kurz, dass die Lävulinsäure mit Phenylmercaptan ein Mercaptol bildet, doch glückte dessen Oxydation zu einem Disulfon diesen Forschern nicht.

Es schien mir nun im Verlauf meiner Untersuchungen über die Disulfone nöthig, die eben angeführten Resultate früherer Arbeiten nach verschiedenen Richtungen zu ergänzen.

Bei den α -Ketosäuren war zu entscheiden, ob die Ester derselben im Gegensatz zu den freien Säuren die normalen Disulfone liefern würden, und falls dies geschah, wie sich die Ester der α -Disulfoncarbonsäuren bei der Verseifung verhalten würden. Da hier zwischen den beiden Kohlenoxyd-Gruppen keine Methylen-Gruppe vorhanden ist, scheint die Bildung ungesättigter Säuren, wie sie aus den β -Disulfoncarbonsäureestern entstehen, ausgeschlossen. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass der Brenztraubensäureester ein normales Mercaptol und Disulfon liefert und der α -Diäthylsulfonpropionsäureester eine wohlcharakterisirte, sehr beständige Verbindung ist. Bei der Verseifung desselben wird, wie zu erwarten war, zwar keine Sulfinsäure abgespalten, doch lässt sich die α -Disulfoncarbonsäure trotzdem nicht darstellen, weil die schon von Baumann bei der Oxydation des Brenztraubensäuremercaptols beobachtete Kohlensäureabspaltung auch hier eintritt. Es entsteht dementsprechend Aethylidendisulfon.

Bei den β -Ketosäuren fand ich die Angaben Authenrieth's über das Verhalten der Disulfone des Acetessigesters und seiner Alkylderivate durchaus bestätigt. Hier wurden jedoch die Zwischenproducte einer eingehenderen Untersuchung unterzogen. Die β -Dithioalkylcarbonsäureester erwiesen sich als ziemlich beständige Verbindungen, die unter vermindertem Druck sogar destillirt und so ganz rein dargestellt werden können. Sie liefern bei der Verseifung mit verdünntem Alkali zunächst anscheinend die wahren β -Dithioalkylcarbonsäuren, doch sind diese sehr unbeständig und lassen sich nicht reinigen. Beim Umkrystallisiren spalten sie ein Molekül Mercaptan ab und liefern β -Monothioalkylisocrotonsäuren, beziehungsweise deren Homologe



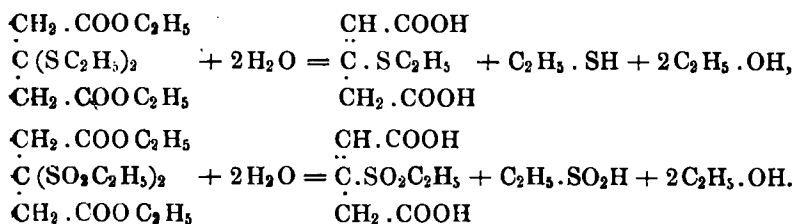
Die Säuren wurden näher untersucht.

Entsprechend der grossen Beständigkeit der γ -Ketosäuren sind in dieser Reihe auch die Sulfonderivate sehr beständig. Hier lassen

¹⁾ Diese Berichte 19, 1795.

sich, wie im Folgenden gezeigt wird, die Disulfoncarbonsäuren leicht und glatt in freiem Zustande darstellen und zwar sowohl durch directe Mercaptancondensation und darauf folgende Oxydation der freien Säure als auch durch Verseifung des analog dargestellten Esters. Die so dargestellte γ -Diäthylsulfonvaleriansäure ist eine äusserst beständige Verbindung, die auch bei andauerndem Kochen mit Alkali weder Sulfinsäure noch Kohlensäure abspaltet.

Da zweibasische Ketosäuren meines Wissens in der Richtung dieser Arbeit auch noch nicht untersucht worden sind, zog ich auch eine solche, die Acetondicarbonsäure¹⁾, in den Kreis meiner Untersuchung. Der Ester dieser Säure bildet mit Aethylmercaptan ein normales Mercaptol, das sich leicht zum entsprechenden Disulfon oxydiren lässt. Versucht man jedoch, durch Verseifung des Mercaptol-esters einerseits und des Disulfonesters andererseits, zu den freien Säuren zu gelangen, so findet in beiden Fällen, dem Charakter der Acetondicarbonsäure als β -Ketosäure entsprechend, eine weitere Zersetzung, nämlich Abspaltung vom Aethylmercaptan einerseits, von Aethylsulfinsäure andererseits, statt, und es bildet sich Thioäthylbeziehungweise Aethylsulfon-Glutaconsäure,



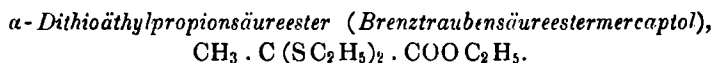
Versucht man, die freie Acetondicarbonsäure unter den gewöhnlichen Bedingungen mit Mercaptan zu condensiren, so erhält man nicht das normale Mercaptol, sondern dieses spaltet sofort ein Molekül Mercaptan ab, und es entsteht dieselbe Thioäthylglutaconsäure, wie bei der Verseifung des Acetondicarbonsäureestermercaptols. Diese Abspaltung lässt sich jedoch verhindern, wenn man unter sehr sorgfältiger Abkühlung arbeitet, und es gelingt so, das normale Mercaptol der Acetondicarbonsäure, die β -Dithioäthylglutarsäure, zu isoliren. Bei der Oxydation dieser Säure zum Sulfon findet diese Abspaltung jedoch auch bei sorgfältigster Kühlung statt, und hier entsteht, ebenso wie bei der Verseifung des Esters, anstatt Diäthylsulfonglutarsäure die ungesättigte Aethylsulfonglutaconsäure.

¹⁾ Das hierzu nöthige Material wurde mir in lebenswürdigster Weise von den Höchster Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning zur Verfügung gestellt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank dafür auszusprechen.

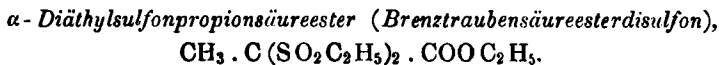
Die Einzelheiten der angestellten Versuche, sowie die Eigenschaften der neu dargestellten Verbindungen finden sich im Folgenden kurz beschrieben. Mit weiteren Versuchen auf diesem Gebiet, namentlich über das Verhalten der dialkylirten β -Ketosäuren, ist auf meine Veranlassung Hr. Cand. Ebers in hiesigem Institut zur Zeit beschäftigt.

Experimenteller Theil.

1. α -Ketosäuren. Leitet man in ein Gemisch von 5 g Brenztraubensäureäthylester und 6 g Aethylmercaptan trocknes Salzsäuregas ein, so findet Condensation statt und scheidet sich ein gelbes Oel aus; dasselbe ist, wie das Verhalten bei der Oxydation beweist:



Schüttelt man diese Verbindung andauernd, unter mehrmaligem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, mit überschüssiger kalter Kaliumpermanganatlösung und entfärbt die Flüssigkeit durch Einleiten von schwefliger Säure, so entsteht das entsprechende Disulfon, das sich zum Theil ausscheidet, zum Theil ausgeäthert wird. Meist gelingt es nicht, die Oxydation in einem Process zu beenden. Wenn die isolirte Substanz daher nicht fest wird, muss dieselbe noch einmal in gleicher Weise oxydirt werden. Die Verbindung ist



Sie krystallisirt aus 50-procentigem Alkohol in langen, farblosen, salpeterähnlichen Spiessen vom Schmp. 60–62°.

0.1962 g Sbst.: 0.2709 g CO_2 , 0.1125 g H_2O .

0.2193 g Sbst.: 0.3524 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_6$. Ber. C 37.8, H 6.3, S 22.4.

Gef. » 37.6, » 6.2, » 22.1.

Kocht man diesen Ester $\frac{1}{2}$ Stunde mit 10-procentiger Natronlauge, so löst er sich vollständig und die Flüssigkeit liefert nach dem Erkalten, reichlicher durch Ausäthern eine wohlkrystallisirende Verbindung, die aber, wie schon die Ausscheidung aus alkalischer Lösung beweist, nicht die gesuchte Säure ist. Der Analyse nach hat Abspaltung von Kohlensäure stattgefunden, und es liegt das schon von Baumann ¹⁾ erhaltene *Aethylidendisulfon*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, vor.

0.2037 g Sbst.: 0.4445 g BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4$. Ber. S 29.9. Gef. S 30.0.

¹⁾ Diese Berichte 19, 2814.

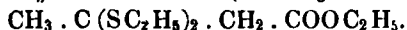
Da jedoch das so erhaltene Product den Schmp. 75—76° zeigt, während Baumann 60° angiebt, wurde zur Sicherheit noch das von diesem Forscher erwähnte Aethylidendiäthylsulfonmonobromid durch Zusatz von Bromwasser zur concentrirten wässrigen Lösung dargestellt. Es zeigte den Schmp. 114—115° (Baumann 115°). Die vorliegende Verbindung ist mit der Baumann'schen also zweifellos identisch. Eine Säure konnte bei der Verseifung nicht erhalten werden.

2. β -Ketosäuren. Es wurden zunächst die Versuche Autenrieth's (siehe Einleitung) mit Acetessigester, Methylacetessigester und Aethylacetessigester wiederholt und in jeder Beziehung bestätigt gefunden. Es mag jedoch erwähnt werden, dass bei Anwendung grösserer Mengen die Oxydation der Mercaptole nur sehr schwer vollständig zu erreichen ist und dass es dazu nöthig wird, die theilweise oxydirten Producte mehrmals zu isoliren und von Neuem mit concentrirter Permanganatlösung und Schwefelsäure zu behandeln, da die bei der Operation immer verdünnter werdenden Lösungen bald garnicht mehr einwirken, obwohl sie noch deutlich Permanganat enthalten.

Die Mercaptole der Acetessigester sind von Autenrieth nicht untersucht worden; es schien mir daher lohnend, dies an dieser Stelle zu thun, da dieselben sich als recht beständige Verbindungen von interessanten Eigenschaften erwiesen.

Leitet man in ein Gemisch gleicher Gewichtstheile Acetessigester und Aethylmercaptan Salzsäuregas, so erfolgt leicht Condensation zu

β -Dithioäthylbuttersäureester (Acetessigestermercaptopol),



Das erhaltene Oel wird in Wasser gegossen, mit Chloroform aufgenommen und durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser völlig von Salzsäure befreit. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein Oel, das unter vermindertem Druck zum grossen Theil unzersetzt destillirt. Das Destillat siedet bei 37 mm Druck völlig unzersetzt bei 137—138°. Wenig gefärbtes, stark lichtbrechendes Oel von merkwürdigem, durchdringendem Geruch. D_{13}^{16} 1.0341. Der Brechungsexponent für Natriumlicht bei 15° ist $n_D = 1.50920$ ($\alpha = 35^\circ 5'$), die specifische Brechung 0.28884, die molekulare Brechung 86.652.

0.1625 g Sbst.: 0.3003 g CO_2 , 0.1199 g H_2O .

0.1634 g Sbst.: 0.2077 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_2$. Ber. C 50.8, H 8.5, S 27.2.

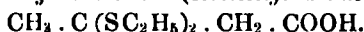
Gef. » 50.4, » 8.2, » 27.7.

Da diese und die folgenden analogen Substanzen beim Erhitzen sehr plötzlich unter Entwicklung von Kohlenoxyd zersetzt werden, muss bei den Verbrennungen für eine lange, stark glühende Kupfer-

oxydschicht, sowie für sehr langsame Verbrennung gesorgt werden, da sonst Kohlenoxyd unverbrannt entweicht. Erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es, gute Analysenresultate zu erlangen. Trotzdem aber neben den angegebenen Analysenresultaten andere, ziemlich stark abweichende vorliegen, kann kein Zweifel obwalten, dass den Verbindungen die ihnen zuertheilte Zusammensetzung wirklich zukommt, da dieselben in drei homologen Reihen untersucht wurden und überall vollkommene Analogie zeigen.

Der Ester ist ziemlich schwer verseifbar. Kocht man denselben mit der fünffachen Menge 10-procentiger Natronlauge, so ist erst nach etwa 20 Stunden die Hauptmenge des Esters verschwunden. Säuert man die erkaltete, filtrirte Lösung unter Kühlung vorsichtig an, so findet keine Mercaptanentwicklung statt. Beim Kochen mit Alkali hat also eine Abspaltung von Mercaptan noch nicht stattgefunden, und die in weissgelben Flocken ausgeschiedene Säure ist daher zweifellos im Wesentlichen

β-Dithioäthylbuttersäure (Acetessigsäuremercaptol),



Dieselbe ist jedoch ausserordentlich leicht zersetzlich. Bei allen Versuchen, sie umzukrystallisiren, beobachtet man starke Mercaptanentwicklung, und es resultirt

β-Thioäthylisocrotonsäure, CH₃ · C (SC₂H₅) : CH · COOH.

Lange, farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol oder ziemlich viel Wasser. Schmp. 90—91°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Eisessig.

0.1923 g Sbst.: 0.3454 g CO₂, 0.1134 g H₂O.

0.1375 g Sbst.: 0.2282 g BaSO₄.

0.1370 g Sbst.: 0.2152 g BaSO₄.

C₆H₁₀SO₂. Ber. C 49.3, H 6.8, S 21.9.

Gef. » 49.0, » 6.5, » 22.8, 21.6.

Basicitätsbestimmung: 0.2024 g Säure verbrauchten 14 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkali. Für das Molekulargewicht 146 berechnen sich 13.9 ccm.

Die Säure löst sich leicht in Ammoniak. Dampft man die Lösung des Ammoniumsalzes jedoch ein, so dissociirt dasselbe und es hinterbleibt die unveränderte Säure. Baryumsalz, $[\text{C}_6\text{H}_9\text{SO}_2]_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ (bei 100° getrocknet), durch Schütteln der heissen wässrigen Lösung mit Baryumcarbonat, Filtriren und Eindampfen der Lösung dargestellt. Lange, weisse Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser.

0.1975 g Sbst.: 0.018 g H₂O (bei 150°), 0.0394 g BaSO₄.

$[\text{C}_6\text{H}_9\text{SO}_2]_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H₂O 8.0, Ba 29.5.

Gef. » 9.0, » 29.6.

Die Säure ist wahrscheinlich dieselbe, welche aus β -Chlorisocrotonsäure und Mercaptannatrium entsteht¹⁾, obwohl deren Baryumsalz nur mit 1 Mol. Wasser krystallisierend angegeben ist.

Der Aethylester, welcher durch Lösen der Säure in absolutem Alkohol und Sättigen der Lösung mit Salzsäuregas dargestellt wurde, ist ein farbloses Oel, das bei 195° (766 mm) unzersetzt siedet.

Behandelt man ein Gemisch von 35 g Methylacetessigester und 32 g Aethylmercaptan mit Salzsäuregas und verfährt genau wie beim Acetessigester beschrieben, so erhält man

α -Methyl- β -dithioäthylbuttersäureester (Methylacetessigestermercaptopol),
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5.$

Fast farbloses Oel, das bei 132° (39 mm) bezw. 125° (29 mm) siedet und einen eigenthümlichen starken Geruch besitzt. D_{13}^{15} 1.0531. Brechungsexponent bei 15° für Natriumlicht $n_D = 1.51326$ ($\alpha = 34^\circ 20'$). Specifische Brechung 0.285547. Molekulare Brechung 89.662.

0.1204 g Sbst.: 0.2304 g CO_2 , 0.0975 g H_2O .

0.0933 g Sbst.: 0.1725 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}_2$. Ber. C 52.8, H 8.8, S 25.6.

Gef. » 52.2, » 9.0, » 25.7.

Verseift man den Ester durch Kochen mit der fünffachen Menge 10-procentiger Natronlauge und säuert die Flüssigkeit unter Kühlung vorsichtig an, so erhält man einen dicken, weissen Niederschlag von

α -Methyl- β -dithioäthylbuttersäure (Methylacetessigsäuremercaptopol),
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}.$

Beim Umkrystallisiren aus Essigsäure oder Wasser spaltet dieselbe ein Molekül Mercaptan ab und geht über in

α -Methyl- β -thioäthylisocrotonsäure (Thioäthylangelikasäure),
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5) : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}.$

Schöne weisse Blättchen aus Wasser oder Essigsäure. Schmelzpunkt 99–101°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, besonders in der Wärme.

0.1363 g Sbst.: 0.2632 g CO_2 , 0.0934 g H_2O .

0.1437 g Sbst.: 0.2233 g BaSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{SO}_2$. Ber. C 52.5, H 7.5, S 20.0.

Gef. » 51.9, » 7.5, » 20.4.

Basicitätsbestimmung: 0.2320 g Säure verbrauchen 14.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkali. Für das Molekulargewicht 160 berechnen sich 14.5 ccm.

Die Säure löst sich leicht in Ammoniak. Die Lösung des Ammoniumsalzes dissociirt beim Eindampfen und hinterlässt freie Säure. Baryumsalz, $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{SO}_2)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Nur durch frei-

¹⁾ Autenrieth, Ann. d. Chem. 254, 234.

williges Verdunsten der wässrigen Lösung krystallinisch zu erhalten. Sehr leicht löslich in Wasser.

0.2250 g Sbst.: 0.1082 g BaSO₄.

(C₇H₁₁SO₂)₂Ba + 2H₂O. Ber. Ba 27.9. Gef. Ba 28.3.

Aethylester. Fast farbloses Oel, das bei 192–194° (766 mm) unzersetzt siedet.

In ganz analoger Weise entsteht durch Condensation von Aethylacetessigester mit Aethylmercaptan

α-Aethyl-β-dithioäthylbuttersäureester (Aethylacelessigestermercaptol),

CH₃ · C(SC₂H₅)₂ · CH(C₂H₅) · COOC₂H₅.

Fast farbloses Oel von starkem Geruch, das im Vacuum unzersetzt siedet. Siedepunkt 152° (49 mm), 138° (39 mm). D₁₃¹⁶ 1.0077. Brechungsexponent für Natriumlicht bei 15° n_D = 1.49394 (α = 37°50'). Specifische Brechung 0.288787. Molekulare Brechung 94.70.

0.08785 g Sbst.: 0.1551 g BaSO₄.

C₁₂H₂₄S₂O₂. Ber. S 24.2. Gef. S 24.3.

Dieser Ester verhält sich beim Verseifen etwas anders, als die beiden niedrigeren Homologen. Er ist äusserst schwer verseifbar, und man muss zur Verseifung grösserer Quantitäten das Kochen mit Natronlauge tagelang fortsetzen. Die entstehende und in Freiheit gesetzte Säure fällt nicht aus, sondern muss durch Ausschütteln mit Aether isolirt werden. Sie zeigt beim Umkrystallisiren keine Mercaptanabspaltung. Die Bildung einer Aethyldithioäthylbuttersäure als Zwischenproduct scheint daher hier nicht einzutreten, sondern es entsteht gleich

α-Aethyl-β-thioäthylisocrotonsäure, CH₃ · C(SC₂H₅) : C(C₂H₅) · COOH.

Dieselbe krystallisirt am besten aus verdünntem Methylalkohol in farblosen, feinen, langen Nadeln vom Schmp. 64–65°, die ziemlich leicht löslich in Wasser und sehr leicht löslich in organischen Solventien sind.

0.1577 g Sbst.: 0.3189 g CO₂, 0.1097 g H₂O.

0.1478 g Sbst.: 0.2041 g BaSO₄.

C₈H₁₄SO₂. Ber. C 55.2, H 8.0, S 18.0.

Gef. » 55.2, » 7.7, » 19.0.

Das Ammoniumsalz auch dieser Säure dissociirt beim Eindampfen der wässrigen Lösung, sodass die freie Säure zurückbleibt. Baryumsalz, (C₈H₁₃SO₂)₂Ba + 2H₂O, hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung als Syrup, der allmählich glasig hart wird. Hygroskopisch und sehr leicht löslich in Wasser. Bei der Wasserbestimmung bei 150° zeigte sich Zersetzung; dieselbe wurde daher unterbrochen und lieferte einen etwas zu niedrigen Werth.

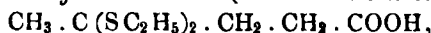
0.3454 g Sbst.: 0.0207 g H₂O (bei 150°), 0.1550 g BaSO₄.

(C₈H₁₃SO₂)₂Ba + 2H₂O. Ber. H₂O 6.9, Ba 26.4.

Gef. » 6.0, » 26.4.

3. γ -Ketosäuren. Mischt man die Lösung von 6 g Lävulinsäure in 15 cem 90-procentiger Essigsäure mit 7 g Aethylmercaptan und leitet Salzsäuregas ein, so erhält man

γ -Dithioäthylvaleriansäure (Lävulinsäuremercaptol),



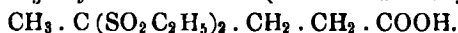
als farbloses Oel, das durch Ausschütteln mit Wasser von Salzsäure befreit wird. In gleicher Weise entsteht durch Condensation von Lävulinsäureester mit der gleichen Gewichtsmenge Mercaptan, ebenfalls als wenig gefärbtes Oel, der

γ -Dithioäthylvaleriansäureester (Lävulinsäureestermercaptol),



In dieser Reihe lässt sich, wie schon in der Einleitung erwähnt ist, nicht nur der Mercaptolester, sondern auch die freie Mercaptolsäure zu dem entsprechenden Disulfon oxydiren. Die Oxydation, welche wie gewöhnlich durch Schütteln mit kalt gesättigter Kaliumpermanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure vorgenommen wird, liefert demnach folgende beiden Verbindungen

γ -Diäthylsulfonvaleriansäure (Lävulinsäuredisulfon),



Die Säure wird durch 5–6-maliges Ausäthern der entfärbten Oxydationsflüssigkeit isolirt. Das Rohproduct enthält geringe Mengen einer indifferenten Verbindung vom Schmp. 90–91°, die nicht näher untersucht wurde, und wird zunächst von dieser durch Lösen in möglichst wenig Ammoniak, Filtriren und Wiederausfällen mit Salzsäure getrennt. Sie krystallisirt aus Alkohol in anisotropen, wahrscheinlich monoklinen Tafeln vom Schmp. 140° und ist ziemlich leicht löslich in Wasser, Aether und heissem Alkohol.

0.1814 g Sbst.: 0.2528 g CO_2 , 0.0970 g H_2O .

0.1685 g Sbst.: 0.2825 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_6$. Ber. C 37.8, H 6.3, S 22.4.

Gef. » 38.0, » 5.9, » 23.0.

Auch das Ammoniumsalz dieser Säure dissociirt beim Eindampfen seiner Lösung, sodass die freie Säure zurückbleibt.

Das Baryumsalz, $(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{S}_2\text{O}_6)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, hinterbleibt beim Eindampfen der wässrigen Lösung als Syrup, der allmählich erstarrt. Das gepulverte Salz sintert bei 150° zusammen.

0.3166 g Sbst.: 0.093 g BaSO_4 .

$(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{S}_2\text{O}_6)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 17.6. Gef. Ba 17.2.

Esterificirt man diese Säure mit Alkohol und Salzsäuregas oder oxydirt man das vorher beschriebene Lävulinsäureestermercaptol in gewohnter Weise mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure, so erhält man in beiden Fällen

γ-Diäthylsulfonvaleriansäureäthylester (Lävulinsäureesterdisulfon),
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5.$

Derselbe ist nicht unzersetzt destillierbar, krystallisirt aber aus verdünntem Alkohol in wohlausgebildeten, grossen Krystallen vom Schmp. 96—96.5°.

0.2277 g Sbst.: 0.3542 g BaSO₄.

C₁₁H₂₃S₂O₆. Ber. S 20.4. Gef. S 21.4.

Es blieb nun noch übrig, zu untersuchen, ob dieser Ester beim Verseifen wieder die zugehörige Säure liefert, oder ob, wie bei den Estern der β-Disulfoncarbonsäuren, Abspaltung von Aethylsulfinsäure und Bildung einer ungesättigten Säure stattfindet. Wie der Versuch zeigt, ist das erstere der Fall. Der Ester wird sehr leicht verseift. Kocht man ihn 5 Minuten lang mit der fünffachen Menge 10-procentiger Natronlauge, so erhält man eine klare Lösung, aus der Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag fällt. Dieser erweist sich nach Schmelzpunkt (140) und Analyse als γ-Diäthylsulfonvaleriansäure.

0.1903 g Sbst.: 0.3235 g BaSO₄.

C₉H₁₉S₂O₆. Ber. S 22.4. Gef. S 22.6.

Die Bildung ungesättigter Säuren kann demnach anscheinend nur stattfinden, wenn eine dem sulfonirten Kohlenstoff benachbarte CH₂-Gruppe durch ein daran haftendes Carbonyl beeinflusst ist.

Von dem Lävulinsäuredisulfon wurden noch folgende Derivate dargestellt und auf ihre physiologische Wirksamkeit untersucht:

Lävulinsäuredisulfondiäthylamid,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.$

15 g Lävulinsäuredisulfon, 2.5 g Phosphortrichlorid und 100 ccm Toluol werden 2—3 Stunden unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung von der phosphorigen Säure abgegossen und allmählich unter Kühlung mit einer Lösung von 7.7 g Diäthylamin in Toluol versetzt. Nach einiger Zeit wird Wasser zugesetzt und die Toluol-Lösung gut ausgewaschen, getrocknet und verdampft. Es hinterbleibt eine krystallinische Masse, die aus heissem Wasser in schönen farblosen Tafeln vom Schmp. 101° krystallisirt.

Das Diäthylamid wirkt ähnlich wie Sulfonal, aber schwächer hypnotisch. Wegen relativ stärkerer Betäubung des Respirationsapparates erscheint jedoch seine Anwendung nicht ungefährlich.

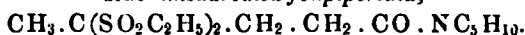
Lävulinsäuredisulfon-p-phenetidid,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5.$

10 g Lävulinsäuredisulfon, 1.7 g Phosphortrichlorid und 100 ccm Toluol werden einige Stunden wie oben erwärmt und die von der phosphorigen Säure abgegossene Lösung allmählich unter Kühlung mit

23 g *p*-Phenetidin in Toluol versetzt. Der beim Abdampfen des Toluols mit Wasserdampf hinterbleibende Rückstand wird mit Salzsäure angesäuert und das Phenetidid abfiltrirt. Farblose Nadelchen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 136°. Fast unlöslich in Wasser.

Das Phenetidid ist ohne merkbare Wirkungen, vermuthlich wegen allzu geringer Löslichkeit in Wasser und dadurch bedingter, zu geringer Resorbirbarkeit.

Lävulinsäuredisulfonpiperidid,



15 g Lävulinsäuredisulfon, 2,5 g Phosphorthrichlorid und 100 ccm Toluol werden 2—3 Stunden auf dem Wasserbade digerirt und von der phosphorigen Säure abgegossen. Dann wird allmählich unter Kühlung 10 g Piperidin in Toluol-Lösung zugesetzt und die Flüssigkeit nach einiger Zeit mit Wasser ausgeschüttelt. Die Toluol-Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose Nadelchen vom Schmp. 171°. Sehr schwer löslich in Wasser.

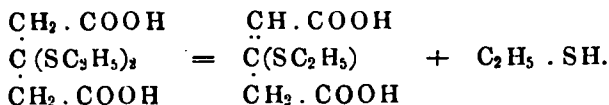
Das Piperidid ist, ebenso wie das Phenetidid, ohne merkbare physiologische Wirkung.

Auch das Natriumsalz des Lävulinsäuredisulfons ist nicht hypnotisch oder überhaupt hirn-narkotisch wirksam.

4. Ketondicarbonensäuren. Versucht man, aus freier Acetondicarbonsäure in gewohnter Weise das Mercaptol herzustellen, indem man 15 g Säure in 75 ccm 80-procentiger Essigsäure auflöst, 13 g Aethylmercaptan hinzufügt, mit Salzsäuregas condensirt und die Flüssigkeit zum Krystallisiren über Nacht stehen lässt, so erhält man eine schön Krystallisirende Substanz vom Schmp. 163°, deren Analyse aber überraschenderweise dieselbe nicht als das erwartete Mercaptol, $\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{S}_2 \text{O}_4$, sondern als nach der Formel $\text{C}_7 \text{H}_{10} \text{SO}_4$ zusammengesetzt erweist (0.1958 g Sbst.: 0.2466 g BaSO_4).

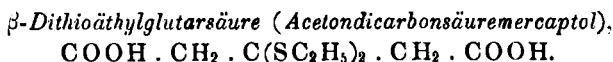


Die vorliegende Verbindung erwies sich bei näherer Prüfung als vollkommen identisch mit der noch auf anderem Wege erhaltenen und weiter unten beschriebenen Thioäthylglutaconsäure. Das intermediär zweifellos entstandene Mercaptol hat also sogleich wieder ein Molekül Mercaptan abgespalten und so die ungesättigte Säure gebildet:



Bei Anwendung geeigneter Vorsichtsmaassregeln gelingt es jedoch auch, das normale Mercaptol der Acetondicarbonsäure zu erhalten. Man nimmt bei sonst gleichen Verhältnissen die Salzsäure-Condens-

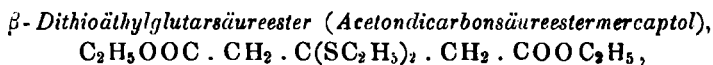
sation sehr langsam und unter sorgfältiger Eiskühlung vor und giesst, um die Substanz schnell auszuschcheiden und die Salzsäure unschädlich zu machen, die Flüssigkeiten sofort nach der Trennung in zwei Schichten in etwa einen Liter eiskalter, concentrirter Kochsalz-Lösung. Dann lässt man an möglichst kühler Stelle über Nacht stehen und filtrirt die nun krystallinisch gewordene Ausscheidung ab. Die Substanz erweist sich in der That als



Sie zeichnet sich durch ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit aus. Aus verdünntem Alkohol erhält man grosse, wasserklare, prachtvoll ausgebildete, monokline Krystalle¹⁾, welche die Flächen 0P , ∞P , $\text{P}\infty$, $\text{P}\infty$, $-\text{P}$, $+\text{P}$ und $+m\text{P}n$ zeigen. Sie sind theils nach der c -Axe, theils nach der a -Axe langgestreckt und gleichen im letzteren Falle den Orthoklaskrystallen. Auf dem Pinakoïd Auslöschung von 23° gegen die Prismenkante. Auf der Prismenfläche Austritt einer Axe, sodass wohl a die spitze Bisectrix ist. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und hat den Schmp. $140-141^\circ$.

0.1514 g Sbst.: 0.2821 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_4$. Ber. S 25.4. Gef. S 25.6.



entsteht ganz glatt, wenn man 20 g Acetondicarbonsäureester mit 13 g Aethylmercaptan condensirt. Es bildet ein wenig gefärbtes Oel von durchdringendem Geruch und siedet bei 192° (30 mm) unzersetzt. D_{13}^{17} 1.1012. Der Brechungsexponent ist bei 15° für Natriumlicht $n_D = 1.50510$. ($\alpha = 35^\circ 50'$), die specifische Brechung 0.269381, die molekulare Brechung 100.21.

0.1195 g Sbst.: 0.1824 g BaSO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{O}_4$. Ber. S 20.8. Gef. S 21.0.

Es war nach den vorstehend mitgetheilten Resultaten voraus zu sehen, dass dieser Ester, als β -Dithioäthylcarbonsäureester, bei der Verseifung nicht wieder die zugehörige Säure, sondern unter Mercaptanabspaltung eine ungesättigte Säure liefern würde, und diese Voraussetzung bestätigte sich vollkommen. Zur Gewinnung dieser Säure muss die sonst angewandte Verseifungsmethode etwas modificirt werden, da sonst die Ausbeuten ausserordentlich schlecht werden. Man kocht den Ester mit der etwa dreifachen Menge 20-procentiger Natronlauge,

¹⁾ Hrn. Prof. Dr. Deecke, der die Liebenswürdigkeit hatte, die krystallographische Untersuchung auszuführen, spreche ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

bis alles Oel verschwunden ist, säuert an und sättigt nun die Flüssigkeit mit Kochsalz. Hierbei wird ein Theil der Säure abgeschieden; der Rest wird durch Ausäthern isolirt. Dieselbe ist



Sie krystallisirt aus Methylalkohol oder Aethylalkohol in gut ausgebildeten, wahrscheinlich monoklinen Säulen mit schiefer Auslöschung (30°), wird bei 150° gelb und schmilzt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei 155—163° unter Zersetzung. Sie ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser. Die Säure ist vollkommen identisch mit der oben erwähnten, welche durch directe Condensation von Acetondicarbonsäure mit Mercaptan ohne Kühlung entsteht.

0.1857 g Sbst.: 0.2944 g CO₂, 0.0971 g H₂O.

0.1742 g Sbst.: 0.2173 g BaSO₄.

0.1934 g Sbst.: 0.2431 g BaSO₄.

C₇H₁₀SO₄. Ber. C 44.2, H 5.3, S 16.8.

Gef. » 43.2, » 5.8, » 17.1, 17.3.

Basicitäts-Bestimmung: 0.269 g Säure verbrauchten 27.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkali. Für das Molekulargewicht 190 einer zweibasischen Säure berechnen sich 28.3 ccm.

Das Ammoniumsalz hinterlässt beim Eindampfen seiner Lösung ein gelbes Harz, das nur theilweise in Wasser löslich ist; es dissociirt also theilweise. Seine Lösung giebt weisse, bezw. hellblaue, flockige Niederschläge mit Bleiacetat, Silbernitrat und Kupfersulfat.

Kupfersalz, C₇H₈SO₄Cu. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

0.1674 g Sbst.: 0.0505 g Cu₂S.

Ber. Cu 25.5. Gef. Cu 24.1.

Silbersalz, C₇H₈SO₄Ag₂. Unlöslich in Wasser.

0.4725 g Sbst.: 0.2543 g Ag.

Ber. Ag 53.4. Gef. Ag 53.8.

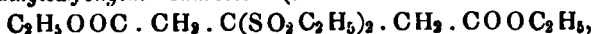
Baryumsalz, C₇H₈SO₄Ba + H₂O. Nicht ganz leicht löslich in Wasser.

0.5193 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.3517 g BaSO₄.

Ber. Ba 39.9. Gef. Ba 35.8.

Die nun folgenden Versuche über das Verhalten dieser Derivate einer *β*-Ketodicarbonsäure bei der Oxydation zeigen wiederum völlige Analogie mit dem der *β*-Ketomonocarbonsäurederivate. *β*-Dithioäthylglutarsäureester lässt sich in gewohnter Weise glatt zu dem zugehörigen Disulfon, dem

β-Diäthylsulfonglutarsäureester (Acetondicarbonsäureesterdisulfon),



oxydiren. Derselbe scheidet sich aus der entfärbten Oxydationsflüssigkeit theilweise flockig aus, theilweise muss er derselben durch Aus-

äthern entzogen werden. Er krystallisirt aus 50-procentigem Alkohol in weissen, feinen Nadeln vom Schmp. 104° , die wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol sind.

0.2205 g Sbst.: 0.3385 g CO_2 , 0.1372 g H_2O .

0.2013 g Sbst.: 0.2533 g BaSO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{O}_8$. Ber. C 41.9, H 6.5, S 17.2.

Gef. » 41.9, » 6.9, » 17.3.

Der Ester wird leicht verseift. Es genügt 5 Minuten langes Kochen mit der 10-fachen Menge 10-procentiger Natronlauge. Aus der angesäuerten Flüssigkeit erhält man durch oft wiederholtes Ausäthern reichliche Mengen einer Säure. Dieselbe ist aber nicht Diäthylsulfonglutarsäure, sondern es hat Abspaltung von Aethylsulfinsäure stattgefunden und die vorliegende Verbindung ist

β -Aethylsulfonglutaconsäure,

$\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$.

Sie lässt sich nur schwierig umkrystallisiren. Man erhält sie in äusserst feinen Nadelchen, wenn man ihre Lösung in sehr wenig Alkohol mit der 10-fachen Menge Benzol versetzt und die klar filtrirte Flüssigkeit theilweise verdunsten lässt. Der Schmelzpunkt der Säure ist $175-177^{\circ}$. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

0.2112 g Sbst.: 0.2322 g BaSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{SO}_6$. Ber. S 14.5. Gef. S 15.1.

Da sich, wie oben ausgeführt ist, die freie Dithioäthylglutarsäure unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln isoliren lässt, war noch die Möglichkeit vorhanden, durch directe Oxydation dieser Säure zur Diäthylsulfonglutarsäure zu gelangen, obwohl von vornherein anzunehmen war, dass ihre grosse Neigung zur Bildung der entsprechenden ungesättigten Säure auch hier hinderlich sein würde. Es wurde daher versucht, die Oxydation möglichst gelinde vorzunehmen und zu diesem Zwecke feingepulverte Dithioäthylglutarsäure unter sorgfältiger Eiskühlung mit Permanganatlösung und etwas verdünnter Schwefelsäure unter häufigem Durchschütteln 24 Stunden stehen gelassen. Die mit schwefliger Säure entfärbte Flüssigkeit ergab aber nur Aethylsulfonglutaconsäure, welche mit der oben beschriebenen nach Schmelzpunkt ($175-177^{\circ}$) und Analyse identisch war.

0.2249 g Sbst.: 0.2382 g BaSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{SO}_6$. Ber. S 14.5. Gef. S 14.6.

Dass intermediär Diäthylsulfonglutarsäure entsteht, dass diese aber sofort Aethylsulfinsäure abspaltet, ist deshalb wahrscheinlich, weil die ungesättigte Thioäthylglutaconsäure durch Permanganat vollständig zerstört wird, also als Zwischenproduct nicht vorhanden gewesen sein kann.

Kurz zusammengefasst, sind die Resultate der vorliegenden Arbeit folgende: Die Ester aller Ketocarbonsäuren liefern glatt die entsprechenden Mercaptole und Disulfone. Bei der Verseifung liefern nur die γ -Disulfoncarbonsäureester die freien Disulfoncarbonsäuren, die α -Disulfoncarbonsäureester unter Abspaltung von Kohlensäure indifferente Producte, die β -Disulfoncarbonsäureester, und zwar sowohl einbasischer wie zweibasischer Säuren, unter Abspaltung von Aethylsulfinsäure ungesättigte Säuren. Die Versuche, die Disulfoncarbonsäuren durch directe Oxydation der freien Dithioäthylcarbonsäuren darzustellen, ergaben bei den α -Derivaten ebenfalls Kohlensäureabspaltung; bei den einbasischen β -Dithioäthylcarbonsäuren waren sie nicht ausführbar, weil die Ketosäuren nicht existenzfähig sind, und bei den zweibasischen Säuren dieser Reihe entstehen wiederum die ungesättigten Monosulfoncarbonsäuren. Dagegen lassen sich die γ -Disulfone auch auf diesem Wege darstellen. Die β -Dithioäthylcarbonsäureester einbasischer und zweibasischer Säuren zeigen bei der Verseifung ein den Disulfoncarbonsäureestern analoges Verhalten, indem sie nicht Dithioäthylcarbonsäuren, sondern unter Mercaptanabspaltung ungesättigte Monothioäthylcarbonsäuren liefern. Dagegen lassen sich die α - und γ -Dithioäthylcarbonsäuren ganz glatt, die β -Dithioäthylcarbonsäuren unter bestimmten Bedingungen, durch directe Condensation der Ketosäuren mit Mercaptanen darstellen, ein Versuch, der natürlich bei den β -Ketocarbonsäuren nicht angestellt werden kann.

Bei einigen der vorstehenden Versuche unterstützte mich Hr. Dr. Felix Gradenwitz, dem ich dafür auch an dieser Stelle bestens danke.

Greifswald, September 1899.

430. M. Busch: Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Thiocarbanilid.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 23. October.)

In dem kürzlich erschienenen Heft 13 dieser Berichte kündigt R. Stollé¹⁾ in seiner interessanten Mittheilung über das Oxim des Diphenylharnstoffs an, dass er die Einwirkung von Hydrazinen auf Thioharnstoffe zu studiren beabsichtige. Da ich schon seit einiger Zeit in Gemeinschaft mit P. Bauer eine ähnliche Untersuchung aufgenommen habe, so sehe ich mich veranlasst, behufs ungestörter Fortführung der Arbeit eine kurze Mittheilung über unsere Versuche zu geben.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2238.