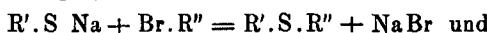


332. Peter Fitger: Über stereoisomere Äthylmercapto-bernsteinsäuren.

(Eingegangen am 10. September 1921.)

Da Verbindungen, welche Wasserstoff, Schwefel (sowohl zweitwertigen¹⁾ wie auch sechswertigen²⁾) und Carbonyl am asymmetrischen Kohlenstoffatom enthalten, viele in dynamisch-stereochemischer Hinsicht interessante Verhältnisse darbieten, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. B. Holmberg eine Untersuchung der Stereochemie der voraussichtlich leicht zugänglichen Äthylmercapto-bernsteinsäure und ihrer Oxydationsprodukte begonnen. Als Vorarbeit und erster Abschnitt dieser Untersuchung wurden die folgenden Versuche über die Darstellung der drei stereoisomeren Formen dieser Säure unternommen.

Wie ein gemischter Thioäther R'.S.R'' im allgemeinen auf zwei verschiedenen Wegen, z. B.:



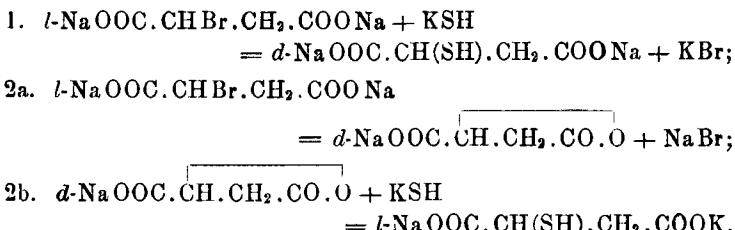
gewonnen werden kann, so ist auch die Herstellung der inaktiven Äthylmercapto-bernsteinsäure durch Umsetzung in alkalischer Lösung sowohl von inaktiver Brom-bernsteinsäure mit Äthylmercaptan, wie von inaktiver Thio-äpfelsäure (Mercapto-bernsteinsäure) mit Äthylbromid möglich. Da beide Methoden für die Herstellung der aktiven Äthylmercapto-bernsteinsäuren Anwendung finden, ist auch die inaktive Säure auf beiden Wegen bereitet worden.

Die Zerlegung der inaktiven Säure in ihre aktiven Komponenten mittels aktiver Phenäthylamine gelang nicht, weil ein partiell-racemisches Salz sich am schwersten löslich erwies. Dagegen zeigte sich eine Reindarstellung z. B. der *d*-Säure aus zum Teil racemischer *d*-Säure mit Hilfe von *d*-Phenäthylamin als möglich.

¹⁾ B. Holmberg, B. 47, 167 [1914]; Arkiv för Kemi 6, Nr. 1 [1915]; C. 1916, I 967. In Kombination mit Ringbildung: S. Kallenberg, B. 50, 90 [1917]; 52, 2057 [1919]; K. J. Lenander, Svensk Kemisk Tidskrift 29, 61 [1917]; H. Baggesgaard Rasmussen, Til den Pharmaceutiske Laegeanstalt, Kjöbenhavn 1917, S. 144.

²⁾ J. M. Lovén und R. Ahlberg, B. 54, 227 [1921].

Nach B. Holmberg¹⁾ geht die Umsetzung zwischen *l*-brombernsteinsaurem Natrium und Kaliumsulhydrat nach dem folgenden Reaktionsschema vor sich:



Die Umsetzung zwischen *l*-brom-bernsteinsaurem Natrium und Kaliumxanthogenat vollzieht sich nach einem ähnlichen Schema²⁾). Aus kinetischen Gründen folgt die Umsetzung um so mehr der Gleichung 1., je konzentrierter und kälter, um so mehr den Gleichungen 2a. und 2b., je verdünnter und wärmer die Lösung ist.

Es war deshalb zu erwarten, daß die Umsetzung zwischen *l*-brom bernsteinsaurem Natrium und Natriummercaptid sich ebenso gestalten würde. Da ich aber schon bei der inaktiven Säure beobachtet hatte, daß die Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit auch in der Kälte ziemlich groß ist, und das Arbeiten mit verdünnten Mercaptid-Lösungen außerdem gewisse Schwierigkeiten darbietet, habe ich nur versucht, durch Arbeiten in konzentrierten Lösungen in der Kälte, eine Äthylmercapto bernsteinsäure von möglichst großer Aktivität zu erhalten, und tatsächlich gewann ich so zum Schluß eine nach einmaligem Umkristallisieren reine *d* Säure.

Die *l*-Form der Säure wurde erhalten durch Umsetzung von *l*-Thio-äpfelsäure mit Äthylbromid in alkalischer Lösung. Da bei dieser Umsetzung das asymmetrische Kohlenstoffatom unangegriffen bleibt, ist eine Waldensche Umkehrung hier nicht zu befürchten, und die Mercapto- und Äthylmercapto-bernsteinsäuren, welche von denselben Drehungsrichtung sind, besitzen mithin dieselbe Konfiguration. Was die aktiven Brom- und Äthylmercapto-bernsteinsäuren betrifft, so gilt offenbar dasselbe, wie von jenen Säuren und den aktiven Mercapto- und Xanthogen-bernsteinsäuren, von welchen B. Holmberg³⁾ meint, daß auch in denselben Weise drehende Formen konfigurativ zusammengehörig sind. Unter den gewählten Umständen bei der Darstellung der *d* Äthylmercapto-bernsteinsäure war ja in der Tat eine Waldensche Umkehrung vorausgesetzt — und anscheinend

¹⁾ Arkiv för Kemi 6, Nr. 1 [1915]; C. 1916, I 967.

²⁾ B. Holmberg, Arkiv för Kemi 6, Nr. 8 [1916]; C. 1917, I 1079.

³⁾ Ebenda.

auch eingetreten —, und der Einfluß der Versuchsbedingungen auf das Drehungsvermögen des Reaktionsproduktes war auch der gemäß dem obigen Schema zu erwartende.

Versuche.

I. Inaktive Äthylmercapto-bernsteinsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{S.C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Darstellung aus Brom-bernsteinsäure und Äthylmercaptan: 29.3 g inaktive Brom-bernsteinsäure¹⁾ vom Äquivalentgewicht 97.5 (ber. 98.4) wurden in 50 ccm Wasser mit Krystalsoda neutralisiert und mit einer Lösung von 10 g Äthylmercaptan und 7.0 g Natronhydrat in 30 ccm Wasser versetzt. Die Lösung wurde während der ersten Stunden mit Eis gekühlt und am folgenden Tage mit 24 g Schwefelsäure in gleich viel Wasser versetzt. Die klare Lösung wurde einmal mit 100 und zweimal mit je 50 ccm Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers auf dem Wasserbade wurden 26.5 g weiße, krystallinische Säure vom Äquivalentgewicht 89.7 (ber. 89.1) erhalten.

25 g von dieser Säure wurden während 15 Min. mit 1500 ccm Benzol gekocht und 0.4 g dabei ungelöst gebliebener, weißer Flocken abfiltriert, welche nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser als Fumarsäure identifiziert wurden.

Aus der filtrierten Benzol-Lösung wurden allmählich 19 g einer weißen, feinkristallinischen Säure vom Äquivalentgewicht 88.8 abgeschieden. 5.0 g dieser Säure wurden in 10 ccm warmem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung krystallisierten 3.4 g Säure in Form weißer, aus kleinen Nadeln zusammengesetzter Bälle aus. Schmp. 124—126°²⁾.

0.2044 g Sbst.: 0.3048 g CO_2 , 0.1057 g H_2O . — 0.1423 g Sbst.: 0.1862 g BaSO_4 ³⁾. — 0.1863 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 18.83 ccm 0.1113-n. Baryt.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ (178.2). Ber. C 40.43, H 5.66, S 17.99, Äquiv.-Gew. 89.1.
Gef. » 40.68, » 5.79, » 17.97, » 88.9.

Darstellung aus Thio-äpfelsäure und Äthylbromid: 8.5 g inaktive Thio-äpfelsäure⁴⁾ wurden mit 16.2 g Krystalsoda in

¹⁾ Hauptsächlich nach einer von S. Kallenberg (Inaugural-Dissertat., Lund 1919) beschriebenen Modifikation der Volhard'schen Methode dargestellt.

²⁾ Die Schmelzpunkte sind überall unkorrigiert.

³⁾ Hier wie überall Verbrennung nach Klason.

⁴⁾ Dargestellt nach E. Biilmann, A. 339, 351 [1905]; B. Holmberg, Arkiv för Kemi 6, Nr. 1 [1915]; C. 1916, 1 967.

30 ccm Wasser neutralisiert und mit 2.3 g Natronhydrat in 15 ccm Wasser versetzt; nach 12-stündigem Turbinieren mit 6.8 g Äthylbromid (10% Überschuß) wurde die Lösung mit 8.5 g Schwefelsäure in gleich viel Wasser sauer gemacht. Ein Teil der gebildeten Äthylmercapto-bernsteinsäure wurde dabei abgeschieden und nach dem Absaugen und Waschen mit ein wenig Wasser vollständig von anorganischen Salzen durch Auflösen in 50 ccm Äther befreit. Nach Abdampfen des Äthers auf dem Wasserbade wurden 5.9 g weißer, kristallinischer Säure vom Schmp. 122—124° und Äquivalentgewicht 88.8 erhalten.

Aus Wasser umkristallisiert, erwies sich die Säure als mit der oben aus inaktiver Brom-bernsteinsäure und Äthylmercaptan erhaltenen inaktiven Äthylmercapto-bernsteinsäure vollständig identisch. Schmp. 124—126°, Äquivalentgewicht 88.9.

Die Mutterlauge und das Waschwasser von der direkt auskristallisierten Säure wurden zweimal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Äthers wurden als Rückstand 3.2 g Säure vom Schmp. 118—121° und Äquivalentgewicht 88.7 erhalten.

Die inaktive Äthylmercapto-bernsteinsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, etwas leichter in Chloroform.

Die neutrale Natriumsalz-Lösung gibt mit Silbernitrat und Bleiacetat weiße Niederschläge, mit Eisenchlorid eine gelbbraune Fällung. Die übrigen Salze sind in Wasser meist leicht löslich.

Saures Na-Salz, $3\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{SNa}$, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$: Farblose Prismen, auch erhältlich aus nur zur Hälfte mit Natronlauge neutralisierten Lösungen der Säure. — 0.4791 g Sbst.: 0.1307 g Na_2SO_4 . — 0.1909 g Sbst.: 0.2307 g BaSO_4 . — 0.1734 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 10.53 ccm 0.1051-n. Baryt.

Ber. Na 8.86, S 16.47, Äquiv.-Gew. 155.7.

Gef. » 8.83, » 16.60, » 156.7.

Saures K-Salz, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{SK}$: Farblose Prismen.

Saures Ba-Salz, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{SBa}$, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$: Farblose Prismen.

II. Versuche zur Spaltung der inaktiven Äthylmercapto-bernsteinsäure in ihre aktiven Komponenten mittels aktiver Phenäthylamine¹⁾.

9.0 g inaktive Äthylmercapto-bernsteinsäure wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 6.0 g 1-Phenäthylamin versetzt. Ein Tropfen der Lösung wurde durch Reiben zur Krystallisation gebracht und die

¹⁾ Hergestellt nach J. M. Lovén, J. pr. [2] 72, 307 [1905].

Lösung mit den so erhaltenen Krystallen geimpft, wobei allmählich unter teilweisem, freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels farblose, dünne Tafeln sich abschieden. Nach einigen Tagen wurde das auskrystallisierte Salz abgesaugt und mit Wasser gewaschen, wobei 6.55 g lufttrockne Substanz erhalten wurden, die in ihrem Krystallwasser bei etwa 55° schmolz.

Das Salz wurde lufttrocken analysiert. 0.1562 g Sbst. verloren beim Trocknen bis zu konstantem Gewicht über Phosphorsäure-anhydrid 0.0188 g H₂O: der Rückstand war eine gummi-artige Masse. — 0.1940 g Sbst.: 0.3749 g CO₂, 0.1288 g H₂O. — 0.2929 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 8.31 ccm 0.1113-*n*. Baryt (Indicator Methylrot; Umschlag unscharf). — 0.3253 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 9.15 ccm 0.1113-*n*. Baryt (Indicator Lackmus; Umschlag auch hier unscharf).



Ber. H₂O 5.68, C 52.96, H 7.30, Äquiv.-Gew. 317.3.

Gef. ▶ 5.63, ▶ 52.72, ▶ 7.43, ▶ 317, 319.

6.0 g Salz wurden in 2-*n*. Schwefelsäure gelöst und die so freigemachte Äthylmercapto-bernsteinsäure mit Äther aufgenommen. Nach freiwilligem Verdunsten des Athers blieben 3.4 g Säure vom Schmp. 123—125° und Äquivalentgewicht 88.9 zurück. — 0.6 g Säure in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst, zeigten [α]_D = ± 0.00°.

Nachdem aus der Mutterlange des oben beschriebenen Salzes bei fortgesetztem Eindunsten noch 2.1 g Salz von gleichem Aussehen und denselben Eigenschaften erhalten waren, wurde die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und die freigemachte Äthylmercapto-bernsteinsäure mit Äther aufgenommen. Aus der Äther-Lösung wurden 4.2 g Säure erhalten, die, gelöst wie oben, ebenfalls das [α]_D = ± 0.00° zeigten.

Bei einem anderen Versuche wurde eine noch warme Lösung von 7.0 g Äthylmercapto-bernsteinsäure und 4.8 g *d*-Phenäthylamin in 50 ccm Wasser mit einigen schön ausgebildeten Krystallen von dem unten beschriebenen *d*-Äthylmercapto-bernsteinsäuren *d*-Phenäthylamin versetzt. Das aus der Lösung auskrystallisierte Salz hatte indessen das gleiche Aussehen und denselben Schmelzpunkt wie das oben erhaltene Salz, und die daraus freigemachte Säure war wiederum vollständig inaktiv.

III. *d*-Äthylmercapto-bernsteinsäure.

Versuch 1. 31.8 g *l*-Brom-bernsteinsäure¹⁾ wurden mit Krystalsoda in 150 ccm Wasser neutralisiert und mit einer Lösung von 10 g Äthylmercaptan und 6.7 g Natronhydrat in 50 ccm Wasser versetzt. Nach 20 Stdn. bei Zimmertemperatur wurde die klare Lösung mit 24 g Schwefelsäure in gleich viel

¹⁾ Dargestellt aus Asparaginsäure in schwefelsaurer Lösung, Bromnatrium und Natriumnitrit nach S. Kallenberg, Dissertation.

Wasser versetzt und dreimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Insgesamt wurden 27.0 g Säure vom Äquivalentgewicht 93.5 und $[\alpha]_D$ ¹⁾ = + 83.0° erhalten.

Versuch 2. Wie Versuch 1., aber 50 statt 150 ccm Wasser. 27.5 g Säure vom Äquivalentgewicht 91.6 und $[\alpha]_D$ = 101.1° wurden erhalten.

Versuch 3. 29.0 g *l*-Brom-bernsteinsäure wurden mit Krystalsoda in 50 ccm Wasser neutralisiert und mit einer Lösung von 10 g Äthylmercaptan und 6.7 g Natronhydrat in 30 ccm Wasser versetzt. Sowohl vor dem Mischen, wie während der nächsten 3 Stdn. wurde mit Eis gekühlt; dann wurde die Lösung im Eisschrank aufbewahrt. Am folgenden Tage wurde mit 24 g Schwefelsäure in gleich viel Wasser versetzt und mit 100 ccm, hierauf zweimal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Es wurden 27.7 g weiße, krystallische Säure vom Äquivalentgewicht 90.2 und $[\alpha]_D$ = + 115.6° erhalten.

Um zu prüfen, ob nicht die bei diesen Versuchen erhaltenen Säuren mit Hilfe von aktiven Phenäthylaminen aktiviert werden könnten, wurden 9.0 g der bei Versuch 1. erhaltenen Säure in 100 ccm Wasser gelöst und in einem Falle mit 6 g *l*-Phenäthylamin, im zweiten Falle mit der gleichen Menge *d*-Phenäthylamin versetzt. Die im ersten Falle erhaltene Lösung konnte nicht einmal beim freiwilligen Ein-dunsten zur Sirup-Konsistenz zur Krystallisation gebracht werden. Bei dem Versuch mit *d*-Phenäthylamin wurden durch Reiben von einem Tropfen der Lösung Krystalle erhalten, womit die Lösung geimpft wurde. Gleichzeitig mit dem freiwilligen Abdunsten des Lösungsmittels wurden weiße, flache Prismen abgeschieden, welche nach einigen Tagen abgesaugt und mit ein wenig gekühltem Wasser gewaschen wurden; es wurden so 1.65 g Salz erhalten, aus welchen sich durch Auflösen in verd. Schwefelsäure und Extrahieren mit Äther 0.9 g Säure von $[\alpha]_D$ = + 135.8° isolieren ließen. Aus der Mutterlauge wurden noch zwei Fraktionen von 2.15 g und 1.85 g Salz erhalten. Die daraus isolierten Säuren zeigten $[\alpha]_D$ = + 136.7° bzw. $[\alpha]_D$ = + 130.1°.

Bei einem Versuch in größerem Maßstabe wurden 26.7 g von der bei Versuch 3. erhaltenen Säure vom $[\alpha]_D$ = + 115.6° in 100 ccm Wasser gelöst und mit 18.5 g *d*-Phenäthylamin versetzt. Nach dem Erkalten der infolge der Neutralisationswärme warm gewordenen Lösung krystallisierten, wie oben, 23.9 g Salz vom Schmp. 126 – 128° aus.

Lufttrocknes Salz verlor nichts an Gewicht beim Trocknen über Phosphorsäure-anhydrid.

¹⁾ Wo nichts anderes gesagt ist, sind die Drehungsbestimmungen bei Zimmertemperatur (17–20°) und mit Lösungen von ca. 0.6 g Säure in 10 ccm absol. Alkohol ausgeführt.

0.4274 g Sbst.: 17.75 ccm N (21°, 756 mm). — 0.3423 g verbrauchten beim Titrieren mit 0.1113-*n*. Baryt (+ Methylrot) 10.25 ccm Lauge. — 0.2627 g verbrauchten beim Titrieren in Gegenwart von Lackmus 7.85 ccm derselben Lauge.

$C_6H_{10}O_4S$, $C_8H_{11}N$ (299.3). Ber. N 4.68, Äquiv.-Gew. 299.3.
Gef. » 4.68, » 300, 301.

Die Hauptmenge des Salzes wurde in 70 ccm 2.5-*n*. Schwefelsäure gelöst und die freigemachte Säure mit Äther aufgenommen. Es wurden so 13.1 g einer weißen, krystallinischen Säure vom Schmp. 126—128°, Äquivalentgewicht 88.9 und $[\alpha]_D = + 137.3^\circ$ erhalten.

Aus der Mutterlauge des oben beschriebenen Salzes wurden noch 4.3 g Salz vom Schmp. 126—128° und 3.1 g Salz vom Schmp. 124—126° gewonnen. Die aus diesen Salzen isolierten Säuren zeigten $[\alpha]_D = + 137.0^\circ$ bzw $[\alpha]_D = + 136.9^\circ$.

Die Mutterlauge des letzten Salzes wurde mit überschüssiger 5-*n*. Schwefelsäure versetzt und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdunsten des Äthers wurden 3.2 g etwas klebriger und mißgefärbter Säure vom Äquivalentgewicht 90.4 und $[\alpha]_D = + 58.8^\circ$ erhalten.

6.9 g in dieser Weise erhaltener Säure von $[\alpha]_D = + 136.5^\circ$ wurden zwecks weiterer Aktivierung in 30 ccm Wasser gelöst und mit 4.7 g *d*-Phenäthylamin versetzt. Beim Erkalten krystallisierten 6.7 g Salz vom Schmp. 126—128° aus. Aus dem Salze wurden wie oben 3.6 g Säure vom Schmp. 126—128° und $[\alpha]_D = + 138.4^\circ$ isoliert. 2.8 g dieser Säure wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 1.9 g *d*-Phenäthylamin versetzt. Beim Erkalten schieden sich 3.2 g Salz vom Schmp. 126—128° aus. Die aus dem Salze wie oben isolierte Säure wog 1.7 g und zeigte den Schmp 126—128° und $[\alpha]_D = + 138.3^\circ$.

7.8 g Säure von $[\alpha]_D = + 137.3^\circ$ wurden in gelinder Wärme in 12 ccm Wasser gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung krystallisierten allmählich in Form seidenglänzender, aus Prismen oder Nadeln bestehender Krystallaggregate 5.25 g Säure aus.

0.588 g Säure, in absol. Alkohol zu 10.02 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D^{20} = + 8.14^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = + 138.7^\circ$.

5.0 g dieser Säure wurden aus 7.5 ccm Wasser umkrystallisiert, wobei 3.4 g Säure erhalten wurden.

0.5965 g, wie oben gelöst, zeigten $\alpha_D^{20} = + 8.31^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = + 139.6^\circ$.

Beim Umkrystallisieren dieser Säure aus 5 ccm Wasser wurden 2.4 g Säure vom Schmp. 126—128° erhalten.

0.1656 g Sbst.: 0.2173 g BaSO₄. — 0.2026 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 20.46 ccm 0.1111-*n*. Baryt.

$C_6H_{10}O_4S$ (178.2). Ber. S 17.99, Äquiv.-Gew. 89.1.
Gef. » 18.02, » 89.1.

0.612 g Säure, in absolut. Alkohol zu 10.02 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D^{20} = + 8.51^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = + 139.8^\circ$; $[M]_D^{20} = + 248.8^\circ$.

0.596 g Säure, in Essigester zu 10.02 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D^{19} = + 8.91^\circ$; $[\alpha]_D^{19} = + 149.8^\circ$; $[M]_D^{19} = + 266.9^\circ$.

0.584 g Säure, in Aceton zu 10.02 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D^{20} = + 8.45^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = + 145.0^\circ$; $[M]_D^{20} = + 258.3^\circ$.

0.6055 g Säure, in Wasser zu 10.02 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D^{20} = + 6.51^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = + 107.7^\circ$; $[M]_D^{20} = + 191.9^\circ$.

Da also gezeigt ist, daß weder durch fortgesetzte Spaltungsversuche mit Phenäthylamin, noch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser eine Säure mit höherer Aktivität als $[\alpha]_D^{20} = + 139.8^\circ$ (in absolut. Alkohol) erhalten werden kann, so erscheint es berechtigt, diese Säure als reine Rechtsform anzusehen.

Die Herstellung von praktisch reiner *d*-Säure in verhältnismäßig guter Ausbeute ohne Anwendung von Phenäthylamin gelang auf dem folgenden Wege:

Versuch 4. Anfangs wie Versuch 3. Die Temperatur der Lösung wurde aber längere Zeit bei etwa 0° gehalten. Nach dem Schwefelsäure-Zusatz krystallisierte der größte Teil der gebildeten Säure aus; sie wurde abgesaugt, ein wenig mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen vollständig von anderen Beimengungen durch Umkrystallisation aus 2000 ccm kochendem Benzol befreit. Es wurden so 19.2 g Säure vom Äquivalentgewicht 88.8 und $[\alpha]_D^{19} = + 138.7^\circ$ erhalten, also praktisch reine *d*-Äthylmercapto-bernsteinsäure.

Aus der wäßrigen Mutterlauge ließen sich durch Extraktion mit Äther 5.0 g Säure vom Äquivalentgewicht 88.9 und $[\alpha]_D^{19} = + 127.1^\circ$ isolieren.

IV. *l*-Äthylmercapto-bernsteinsäure.

16.2 g *l*-Thio-äpfelsäure¹⁾ (von $[\alpha]_D = -76.3^\circ$ für 0.6 g in Essigester zu 10 ccm, also praktisch reine *l*-Form) wurden mit 30.8 g Krystalsoda in 55 ccm Wasser neutralisiert und mit 4.4 g Natronhydrat in 30 ccm Wasser versetzt. Nach Zusatz von 13 g Äthylbromid (10% Überschuß) wurde das Gemisch 8 Std. turbiniert, wobei während der ersten Stunde mit Eis gekühlt wurde. Nachdem die Lösung von einer geringen Menge unverbrauchten Äthylbromids befreit war, wurde sie mit Eis gekühlt und mit 16 g Schwefelsäure in gleich viel Wasser versetzt, wobei die ganze Lösung zu einem dicken Brei von kleinen Kryställchen erstarrte. Nach dem Absaugen wurde

¹⁾ Dargestellt nach B. Holmberg, Arkiv für Kemi 6, Nr. 1 [1915]; C. 1916, I 967.

die abgeschiedene Säure durch Auflösen in 50 ccm Äther von anorganischen Salzen befreit. Aus der Ätherlösung wurden 13.0 g weiße, krystallinische Säure vom Äquivalentgewicht 89.4 und $[\alpha]_D = -138.0^\circ$ gewonnen.

Die Mutterlauge von der abgesaugten Säure wurde zweimal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Es wurden so 6.0 g Säure vom Äquivalentgewicht 88.6 und $[\alpha]_D = -135.0^\circ$ erhalten.

12.7 g der oben beschriebenen Säure von $[\alpha]_D = -138.0^\circ$ wurden in gelinder Wärme in 25 ccm Wasser gelöst. Nach dem Erkalten krystallisierten allmählich in Form weißer Bälle oder Büschel aus seidenglänzenden Nadeln 7.4 g Säure vom Schmp. 126—128°, Äquivalentgewicht 88.8 und $[\alpha]_D = -138.7^\circ$ aus.

7.2 g dieser Säure wurden aus 11 ccm Wasser umkristallisiert, wobei sich 4.7 g Säure ergab.

0.590 g Säure, in absolut. Alkohol zu 10.04 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D^{20} = -8.18^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -139.2^\circ$.

Nach Umkristallisieren dieser Säure aus 7 ccm Wasser wurden 3.3 g Säure vom Schmp. 126—128° erhalten.

0.1874 g Sbst: 0.2765 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.1512 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 15.29 ccm 0.1111-n. Baryt.

C₆H₁₀O₄S (178.2). Ber. C 40.43, H 5.66, Äquiv.-Gew. 89.1:

Gef. > 40.25, > 5.85, > 89.0.

0.612 g Säure, in absolut. Alkohol zu 10.04 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D^{19} = -8.49^\circ$; $[\alpha]_D^{19} = -139.3^\circ$; $[M]_D^{19} = -248.2^\circ$.

0.580 g Säure, in Essigester zu 10.02 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D^{19} = -8.68^\circ$; $[\alpha]_D^{19} = -150.0^\circ$; $[M]_D^{19} = -267.2^\circ$.

0.5965 g Säure, in Aceton zu 10.02 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D^{20} = -8.64^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -145.1^\circ$; $[M]_D^{20} = -258.6^\circ$.

0.602 g Säure, in Wasser zu 10.02 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D^{20} = -6.49^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -108.0^\circ$; $[M]_D^{20} = -192.5^\circ$.

Die Löslichkeitsverhältnisse der aktiven Säuren sind denen der inaktiven Säure ungefähr gleich. Wohlcharakterisierte Salze der aktiven Säuren konnten nicht erhalten werden.

Stockholm, Organisch-chemisches Laboratorium der Techn. Hochschule, September 1921.