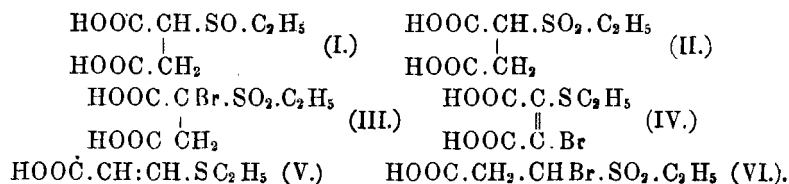


333. Peter Fitger: Über einige Oxydationsprodukte der inaktiven Äthylmercapto-bernsteinsäure.

(Eingegangen am 10. September 1921.)

Im Anschluß an die in der voranstehenden Abhandlung mitgeteilten Versuche wurde die inaktive Äthylmercapto-bernsteinsäure mit verschiedenen Oxydationsmitteln behandelt; hierbei wurden die folgenden neuen Säuren erhalten: Äthylsulfoxy-bernsteinsäure (I), durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd; Äthylsulfonyl-bernsteinsäure (II), durch Oxydation mit Kaliumpermanganat; α -Brom- α -äthylsulfonyl-bernsteinsäure (III), durch Oxydation mit Brom in wäßriger Lösung; α -Brom- β -äthylmercapto-maleinsäure (IV.), durch Behandlung mit Brom in Eisessig-Lösung.

Außerdem wurden erhalten: β -Äthylmercapto-acrylsäure (V.), bei der Zersetzung der Äthylsulfoxy-bernsteinsäure; β -Brom- β -äthylsulfonyl-propionsäure (VI.), bei der Zersetzung der α -Brom- α -äthylsulfonyl-bernsteinsäure.



Auf die stereochemischen Verhältnisse dieser Säuren, insofern sie asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, komme ich später zurück.

I. Oxydation der Äthylmercapto-bernsteinsäure mit Wasserstoffperoxyd.

Sulfide werden von Wasserstoffperoxyd gewöhnlich nur zu Sulf-oxiden oxydiert¹⁾, und es gelang auch in diesem Falle, die inaktive Äthylsulfoxy-bernsteinsäure durch Oxydation von inaktiver Äthylmercapto-bernsteinsäure mit diesem Oxydationsmittel herzustellen.

10 g inaktive Äthylmercapto-bernsteinsäure wurden mit 25 ccm eisgekühlter, 10-proz. Wasserstoffperoxyd Lösung übergossen und das Gemisch so gekühlt, daß die Temperatur nie über 18–20° stieg. Nach 1 Stde. war alle Säure gelöst, und nach noch 2-stündigem Stehen

¹⁾ O. Hinsberg, B 41, 2836 [1908]; M. Gazdar und S. Smiles, Soc. 93, 1833 [1908]. Vergl. jedoch die Sulfonbildung in einigen Fällen: O. Hinsberg, B. 43, 289 [1910]; R. Pummerer, B. 43, 1407 [1910].

wurde die Lösung mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt; die Äther-Lösung hinterließ nach freiwilligem Verdunsten des Äthers nur einen sehr unbedeutenden Rückstand. Die Wasser-Lösung wurde im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure so schnell wie möglich eingedampft. Schon an demselben Abend wurde die Lösung mit einigen aus früheren Versuchen stammenden Krystallen geimpft¹⁾, wonach am nächsten Morgen der größte Teil der gebildeten Säure als farblose, schmale Prismen auskrystallisiert war. Nach fortgesetztem Eindampfen bis zur Trockne wurde die Krystallmasse fein pulverisiert (10.6 g) und dann mit 100 ccm Äther angerührt, wobei fast alle Verunreinigungen von dem Äther aufgenommen wurden. Die als rückständig hinterbleibende Äthylsulfoxy-bernsteinsäure wog 8.6 g und zeigte das Äquivalentgewicht 96.8 (ber. 97.1). Sie ist für die meisten Zwecke von genügender Reinheit. Zur Analyse wurde sie in kaltem Aceton gelöst und daraus mit Benzol gefällt.

Bei dem Erhitzen im Capillarröhrchen begann auch die so gereinigte Säure schon bei etwa 120° sich an der Oberfläche zu bräunen, und zersetzte sich bei weiterem Erhitzen mehr und mehr, ohne einigermassen scharf zu schmelzen.

0.1736 g Sbst.: 0.2359 g CO₂, 0.0823 g H₂O. — 0.0829 g Sbst.: 0.1005 g BaSO₄. — 0.1146 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 10.60 ccm 0.1111-n. Baryt.

C₆H₁₀O₅S (194.2). Ber. C 37.10, H 5.19, S 16.51, Äquiv.-Gew. 97.1.
Gef. » 37.07, » 5.30, » 16.65, » 97.3.

Die inaktive Äthylsulfoxy-bernsteinsäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aceton und Eisessig, aber schwer löslich in Äther und kaltem Essigester, sowie in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln.

Eine neutrale Natriumsalz-Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat einen weißen und mit Eisenchlorid einen gelbbraunen, flockigen Niederschlag. Andere Salze sind im allgemeinen in Wasser löslich, aber keine konnten bis jetzt in wohl charakterisierter Form dargestellt werden.

Die Äthylsulfoxy-bernsteinsäure wird in Wasser-Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zersetzt; beim Kochen der Säure in Wasser- und Essigester-Lösung wurden kaum zu erwartende

¹⁾ Ohne Impfkristalle ist es gewöhnlich sehr schwierig, die Säure zum Krystallisieren zu bringen. Die ersten Krystalle, neben viel sirupösen Beimengungen, erhielt ich einmal zufällig, als der Eindunstungsrückstand nach einem Versuche in Aceton-Lösung im Vakuum aufbewahrt wurde. — Eine aus der *d*-Äthylmercapto-bernsteinsäure in derselben Weise dargestellte, rechtsdrehende Äthylsulfoxy-bernsteinsäure habe ich bis jetzt nur als Sirup erhalten

Reaktionsprodukte erhalten, nämlich außer Kohlendioxyd und Äthylmercaptan, bzw. Diäthyl-disulfid, auch Fumarsäure¹⁾ und β -Äthylmercapto-acrylsäure²⁾.

Versuch 1. 4.3 g Äthylsulfoxy-bernsteinsäure wurden mit 50 ccm Essigester unter Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht. Die ursprüngliche Säure wurde allmählich gelöst, es schied sich aber statt ihrer eine andere, feinkristallinische, weiße Säure allmählich ab. Nach 4-stündigem Kochen wurde der Essigester abdestilliert und der Rückstand einige Zeit mit 40 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Der größte Teil des Rückstandes wurde hierbei gelöst; etwa 0.25 g rötliches Öl von knoblauch-artigem Geruch blieben aber ungelöst und wurden nach dem Abtrennen und Trocknen mit geschmolzenem Calciumchlorid analysiert:

0.2197 g Sbst.: 0.8130 g BaSO₄.

(C₂H₅)₂S₂ (122.2). Ber. S 52.46. Gef. S 50.82.

Das ölige Rohprodukt scheint demnach ziemlich reines Diäthyl-disulfid zu sein.

Aus der oben erhaltenen Wasser-Lösung schieden sich beim Erkalten in Form derber, zackiger Spieße 1.5 g einer etwas gelb gefärbten Säure aus, die in offenem Gefäß bei etwa 200° sublimierte und als Fumarsäure identifiziert wurde.

0.2448 g Sbst.: 0.3695 g CO₂, 0.0817 g H₂O. — 0.1685 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 25.70 ccm 0.1111-n. Baryt.

¹⁾ S. Kallenberg, B. 50, 90 [1917], erhielt das Halbamid der Fumarsäure beim Erhitzen von Diäthyl-dithiocarbamid-malamidsäure in alkalischer Lösung.

²⁾ Von der restlosen Ermittlung aller Zersetzungsprodukte wurde als von geringerem Interesse für das hier behandelte Hauptthema abgesehen. Von den bereits bekannten Zersetzungen verschiedener Sulfoxy-säuren seien angeführt: Nach R. Pummerer, B. 42, 2282 [1909]; 43, 1401 [1910], erleidet die Phenylsulfoxy-essigsäure bei der Einwirkung warmer, verdünnter Mineralsäuren — auch Spuren davon genügen — eine glatte Spaltung in Thio-phenol und Glyoxylsäure; derselbe Zerfall tritt beim Abdampfen konzentrierter, wäßriger Lösungen der Säure auf dem Wasserbade ein. Die α -Phenylsulfoxy-propionsäure erleidet die analoge Spaltung erst bei längerem Kochen mit 25-proz. Schwefelsäure. — Thionyl-diessigsäure wird von alkoholischer Salzsäure in derselben Weise unter Bildung von Thio-glykolsäure und Glyoxylsäure gespalten (Th. P. Hilditch, B. 44, 3583 [1911]). Diese Spaltung wurde übrigens schon früher von J. M. Lovén angenommen, um die Bildung der Mercaptalsäure, (HOOC.CH₂.S).CH₂.COOH. beim Erhitzen einer mit Brom behandelten Lösung der Sulfid diessigsäure zu erklären (K. Jönsson, Svensk Kemisk Tidskrift 16, 12, 19 [1904]; 26, 122 [1914]; 29, 223 [1917]).

$C_4H_4O_4$ (116.05). Ber. C 41.38, H 3.47, Äquiv.-Gew. 58.0.
Gef. » 41.18, » 3.73, » 59.0.

Aus Wasser umkrystallisiert, zeigte die Säure das Äquivalentgewicht 58.4.

Versuch 2. 5.0 g Äthylsulfoxy-bernsteinsäure wurden in 15 ccm Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Sobald die Flüssigkeit warm wurde, begann eine heftige Gasentwicklung. In den Gasen konnte zuerst nur Kohlensäure, nach einiger Zeit aber mit Bleiacetat auch Äthylmercaptan nachgewiesen werden. Nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Erhitzen wurde die Lösung gekühlt, wobei sich eine Säure in Form weißer, voluminöser Haare oder feiner Nadeln abschied. Nach Absaugen der Säure wurde die Mutterlauge nochmals wie oben erhitzt und nach $\frac{1}{4}$ Stde. wiederum abgekühlt, wobei eine weitere Portion Säure auskrystallisierte. Bei dem Wiederholen des Prozesses konnte noch eine kleine Portion Säure erhalten werden, aber bei noch längerem Erhitzen krystallisierte dann beim Abkühlen keine Säure mehr aus. Nach freiwilligem Eindunsten der Lösung und Umkrystallisieren des Rückstandes aus heißem Wasser wurden aber 0.1 g Fumarsäure erhalten.

Die oben erhaltenen drei Portionen Säure, deren Menge zusammen 0.7 g betrug, zeigten den Schmp. 82–83° und das Äquivalentgewicht 129.9. — 0.9 g in dieser Weise erhaltener Säure wurden in wenig Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung mit 25 ccm Wasser versetzt. Es schieden sich dabei 0.45 g Säure in Form weißer, langer, feiner Nadeln vom Schmp. 83–84° aus.

0.1835 g Sbst.: 0.3045 g CO_2 , 0.1045 g H_2O . — 0.1131 g Sbst.: 0.1997 g $BaSO_4$. — 0.1303 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 8.96 ccm 0.1111-n. Baryt.

$C_5H_8O_2S$ (132.15). Ber. C 45.42, H 6.10, S 24.26, Äquiv.-Gew. 132.15.
Gef. » 45.27, » 6.37, » 24.25. » 130.9.

In warmer, wäßriger Lösung spaltet die Säure sehr leicht Äthylmercaptan ab. Da die β -Äthylmercapto-crotonsäuren auch leicht dasselbe Spaltungsprodukt geben¹⁾, scheint die Annahme, daß die oben erhaltene Säure eine β -Äthylmercapto-acrylsäure ist, berechtigt.

Die Säure ist in Alkohol, Äther, Essigester und Aceton leicht, in Benzol, Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht, in Wasser aber schwer löslich.

II. Oxydation der Äthylmercapto-bernsteinsäure mit Kaliumpermanganat.

Sulfide geben bekanntlich bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat im allgemeinen Sulfone, und in Übereinstimmung hiermit konnte

¹⁾ W. Autenrieth, A. 254, 235, 236 [1889].

die inaktive¹⁾ Äthylsulfonyl-bernsteinsäure durch Einwirkung diese Oxydationsmittels auf die inaktive Äthylmercapto-bernsteinsäure dargestellt werden.

10 g Äthylmercapto-bernsteinsäure wurden mit Krystallsoda in 120 ccm Wasser neutralisiert und die Lösung allmählich mit 4.2-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, bis die rote Farbe der Lösung bestehen blieb. Es wurden hierbei 285 ccm Permanganat-Lösung verbraucht (ber. 280 ccm). Während des Zusatzes wurde in die gekühlte Lösung Kohlensäure eingeleitet, um die Wirkung des gebildeten Alkalis abzustumpfen. Die Lösung, die auch am nächsten Morgen noch rot war, wurde filtriert und der Braunstein zweimal mit je 100 ccm kochendem Wasser ausgelaugt; die vereinigten Lösungen wurden dann, nach dem Entfärben mit ein wenig wäßriger Schwelligsäure-Lösung, mit 16 g Schwefelsäure in ebensoviel Wasser angesäuert. Nach 15-stündigem Extrahieren in einem Hagemannschen Apparat war die ganze Menge der gebildeten Äthylsulfonyl-bernsteinsäure von dem Äther aufgenommen und hatte sich zum Teil in der Äther-Lösung in Form großer, farbloser Prismen abgeschieden. Beim Abdampfen des Äthers wurden insgesamt 11.7 g Rohprodukt vom Äquivalentgewicht 105.6 (ber. 105.1) erhalten.

¹⁾ Schon im Hinblick auf das Fehlen der *cis-trans*-Isomerie bei dem Disulfonsulfid und Trisulfon der beiden Trithio-acetaldehyde (E. Baumann und E. Fromm, B. 22, 2606 [1889]; E. Baumann, B. 26, 2075 [1893]; E. Lomnitz, B. 27, 1667 [1894]) war eine leicht eintretende Racemisierung der aktiven Äthylsulfonyl-bernsteinsäuren zu vermuten, und als neuerdings J. M. Lovén und R. Ahlberg (B. 54, 227 [1921]) bei der Oxydation der aktiven α -Thio-dilactylsäuren mit Kaliumpermanganat nur völlig inaktive α -Sulfo-dipropionsäure erhielten, gewann diese Vermutung an Sicherheit. Tatsächlich wurde auch bei der Oxydation von aktiver Äthylmercapto-bernsteinsäure mit Kaliumpermanganat unter den beschriebenen Versuchsbedingungen eine völlig inaktive Säure erhalten, die sich als identisch mit aus inaktivem Material hergestellter Säure erwies.

Bei sehr vorsichtigem Arbeiten kann man indessen eine schwach aktive Äthylsulfonyl-bernsteinsäure erhalten, was am Anfang der Untersuchung von Interesse war, weil daraus hervorging, daß die Säure wirklich optisch-aktiv sein kann. Zur Darstellung der einen aktiven Form wurde aber später eine bessere Methode gefunden, nämlich die Spaltung mittels Brucins, wobei übrigens ähnliche Verhältnisse wie bei anderen leicht racemisierbaren Stoffen (W. J. Pope und S. J. Peachey, P. Ch. S. 16, 42, 116 [1900]; C. W. H. Mills und A. M. Bain, Soc. 97, 1866 [1910]; A. Werner, B. 45, 361 [1912]; H. Leuchs und J. Wutke, B. 46, 2425 [1913]; H. Leuchs, B. 54, 830 [1921]) beobachtet wurden.

11.5 g dieser Säure wurden in der Wärme in 16 ccm Wasser gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich nach dem Erkalten allmählich 7.3 g vollständig reiner Äthylsulfonyl-bernsteinsäure in Form langer, farbloser Prismen vom Schmp. 167—168° ab.

0.2692 g Sbst.: 0.3392 g CO₂, 0.1178 g H₂O. — 0.1693 g Sbst.: 0.1885 g BaSO₄. — 0.1324 g Sbst.: 0.1468 g BaSO₄. — 0.1614 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 14.36 ccm 0.1067-n. Baryt.

C₆H₁₀O₆S (210.2). Ber. C 34.27, H 4.80, S 15.25, Äquiv.-Gew. 105.1.
Gef. » 34.37, » 4.90, » 15.29, 15.23, » 105.3.

Die inaktive Äthylsulfonyl-bernsteinsäure ist in Wasser, Alkohol und Aceton leicht, bedeutend schwerer in Äther, Essigester oder Eisessig und noch schwerer in Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff löslich.

Eine neutrale Natriumsalz-Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat eine weiße, feinkrystallinische Fällung, mit Eisenchlorid einen gelbbraunen flockigen Niederschlag.

C₆H₈O₆SN₃ + H₂O: Große, farblose, rhombenförmige Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

C₆H₈O₆SBa: Weiße, keilförmig zugespitzte Prismen, beim Versetzen von 0.5-molarer Natriumsalz-Lösung in der Wärme mit festem Bariumchlorid. Auch in warmem Wasser nicht leicht löslich.

C₆H₈O₆S Ag₂ + 2 H₂O: Prismen.

III. Oxydation der Äthylmercapto-bernsteinsäure mit Brom in Wasser-Lösung.

Wenn man eine wäßrige Lösung der inaktiven Äthylmercapto-bernsteinsäure allmählich mit Brom versetzt, so wird das Brom anfangs momentan verbraucht, und die Lösung bleibt farblos. Nachdem aber 1 Mol. Brom auf 1 Mol. der Säure zugesetzt ist, nimmt das Wiederverschwinden der Bromfärbung längere Zeit in Anspruch¹⁾, und es erscheint demnach als wahrscheinlich, daß zuerst Äthylsulfoxy-bernsteinsäure gebildet wird. Diese Säure konnte aber wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit hier nicht isoliert werden.

Nach Zusatz von noch 1 Mol. Brom zu der Lösung ließ sich Äthylsulfonyl-bernsteinsäure isolieren, jedoch war die Ausbeute an reiner Säure aus leicht verständlichen Gründen gering. Wie schon J. M. Lovén²⁾ bei den Sulfo-difettsäuren gefunden hat, wird nämlich ein Wasserstoffatom, das an einem gleichzeitig SO₂R und COOH bindenden Kohlen-

¹⁾ Dieselbe Erscheinung hat K. Jönsson (Svensk Kemisk Tidskrift 16, 12 [1904]) bei der Thio-diglykolsäure beschrieben.

²⁾ Über die Einwirkung der Halogene auf Sulfo-diessigsäure und ihre Homologen, Lund 1896.

stoffatom haftet, leicht durch Halogen ersetzt. So wirkt auch in diesem Falle das Brom substituierend auf die gebildete Äthylsulfonyl-bernsteinsäure ein unter Bildung von α -Brom- α -äthylsulfonyl-bernsteinsäure. Lovén¹⁾ hat derartige Bromierungsprodukte der Sulfo-difettsäuren nicht in vollkommen einheitlichem Zustande erhalten können, da sie zu große Neigung zur Abspaltung von Kohlensäure haben. Die α -Brom- α -äthylsulfonyl-bernsteinsäure scheint beständiger zu sein, und ich konnte sie deshalb auch in guter Ausbeute erhalten.

10 g inaktive Äthylmercapto-bernsteinsäure wurden in 100 ccm Wasser gelöst und die eisgekühlte Lösung mit 8.7 ccm Brom (ber. für 3 Mol. 8.45 ccm), anfangs in kleineren Portionen, versetzt. Die nach dem Umschütteln homogene, rote Lösung wurde in einem zugedickten Kolben im Eisschrank aufbewahrt. Nach 48 Stdn. wurde die dann noch schwach gelbrote Flüssigkeit mit wäßriger Schwefligsäure-Lösung entfärbt und viermal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach freiwilligem Verdunsten des Äthers wurde der zurückbleibende Sirup mit einigen Krystallen von bei einem früheren Versuche erhaltener α -Brom- α -äthylsulfonyl-bernsteinsäure geimpft²⁾, wobei er unter Wärmeentwicklung zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Es wurden so 15.1 g lufttrocknes Rohprodukt vom Schmp. 77—79° (im Krystallwasser unter Gasentwicklung) und Äquivalentgewicht 153.7 (ber. 153.5) erhalten.

Um dieses Rohprodukt vollständig von Bromwasserstoff und anderen Beimengungen zu befreien, wurden 14.8 g unter Kühlung mit 2-n. Natronlauge gegen Phenol-phthalein eben neutralisiert und mit 70 ccm 1-molarer Bariumchlorid-Lösung versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich das Bariumsalz der inaktiven α -Brom- α -äthylsulfonyl-bernsteinsäure in Form weißer, mikroskopischer Prismen aus. Nach 1-stündigem Stehen im Eisschrank wurde das Salz abgesaugt und mit 25 ccm Eiswasser gewaschen. Ausbeute an lufttrocknem Salz 19.4 g. Das Salz wurde lufttrocken analysiert.

0.3846 g Sbst. gaben bei der Verbrennung 0.0985 g H₂O. — 0.2672 g Sbst.: 0.1308 g BaSO₄.

$C_6H_7O_6SBrBa + 3H_2O$ (478.5). Ber. H 2.74, Ba 28.71.

Gef. » 2.87, » 28.81.

18 g des Bariumsalzes wurden mit 50 ccm 2.5-n. Salzsäure versetzt und dreimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach freiwilligem Verdampfen des Äthers und Impfen wie oben wurden 11.1 g lufttrockner Säure vom Schmp. 83—85° (im Krystallwasser, Gasentwicklung) und Äquivalentgewicht 152.8 erhalten.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Bei längerem Stehen krystallisiert der Sirup oft von selbst.

10 g dieser Säure wurden in 15 ccm kaltem Essigester gelöst und dann allmählich 200 ccm Benzol zugesetzt. Es schieden sich hierbei in Form mikroskopischer, weißer Tafeln 9.1 g lufttrockner Säure vom Schmp. 83—85° (wie vorher) aus. Die Säure wurde lufttrocken analysiert.

0.3462 g Sbst.: 0.0203 g Gewichtsverlust über Phosphorsäure-anhydrid. — 0.2069 g Sbst.: 0.1805 g CO₂, 0.0655 g H₂O. — 0.2081 g Sbst.: 0.1601 g BaSO₄. — 0.1754 g Sbst.: 0.1074 g AgBr. — 0.2032 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 11.94 ccm 0.1111-n. Baryt.

C₆H₉O₆SBr + H₂O (307.1). Ber. H₂O 5.87, C 23.45, H 3.61, S 10.44, Br 26.02.
Gef. » 5.86, » 23.80, » 3.54, » 10.57, » 26.06.

Äquiv.-Gew. Ber. 153.5. Gef. 153.2.

Die über Phosphorsäure-anhydrid getrocknete Säure ist sehr hygroskopisch.

Ich habe die inaktive α -Brom- α -äthylsulfonyl-bernsteinsäure auch aus konzentrierten, wäßrigen Lösungen in Form farbloser, rhombenförmiger, flacher Tafeln von etwa 4 mm Kantenlänge erhalten.

Die wasserhaltige Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid, etwas leichter in Chloroform.

Eine neutrale Natriumsalz-Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat einen weißen und mit Eisenchlorid einen gelbbraunen, amorphen Niederschlag. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich.

Um die Zersetzungsmöglichkeiten der α -Brom- α -äthylsulfonyl-bernsteinsäure einigermaßen kennen zu lernen, wurden u. a. die folgenden Versuche angestellt:

20 ccm einer 0.0718-molaren Natriumsalz-Lösung verbrauchten nach 240 Stdn. im Thermostaten bei +25.0° zum Neutralisieren nur 0.04 ccm 0.1436-n. Natronlauge und, nach Zusatz von etwas wäßriger Kohlensäure-Lösung und Kaliumchromat, 0.24 ccm 0.1134-n. Silbernitrat-Lösung. Zur Bildung einer β -Lactonsäure in größerem Maße scheint demnach die Säure nicht geeignet zu sein.

In einer 0.0350-molaren Bariumsatz-Lösung, die außerdem noch 0.0350 g-Äquiv. Baryt pro Liter enthielt, war schon nach 2½ Stdn. im Thermostaten bei +25.0° die Hälfte des Überschusses von Baryt verbraucht, während in einer gleich konzentrierten Natriumsatz-Lösung, die außerdem 0.0350 g-Äquiv. Natronhydrat pro Liter enthielt, erst nach etwa 55 Stdn. im Thermostaten derselbe Umsetzungsgrad erreicht war. Im letzteren Falle konnten 46.5% der Gesamtmenge des Broms mit Silbernitrat und Kaliumchromat titriert werden.

Die von B. Holmberg¹⁾ entdeckte Kation-Katalyse scheint somit von großem Einfluß auf die Bromabspaltung in alkalischer Lösung zu sein. Zur Berechnung eventueller Geschwindigkeits Konstanten ist das Beobachtungsmaterial noch nicht genügend umfassend.

Wie zu erwarten war²⁾, spaltet die α -Brom- α -äthylsulfonyl-bernsteinsäure in saurer, wäßriger Lösung leicht Kohlensäure ab unter Bildung von β -Brom- β -äthylsulfonyl-propionsäure: 5.6 g inaktive α -Brom- α -äthylsulfonyl-bernsteinsäure wurden in 25 ccm Wasser aufgenommen und die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt. Die zuerst lebhaftere Kohlensäure-Entwicklung war in $\frac{1}{2}$ Stde. beendet. Nach noch $\frac{1}{4}$ -stündigem Erhitzen und nachherigem Abkühlen krystallisierte der größte Teil der gebildeten β -Brom- β -äthylsulfonyl-propionsäure in Form farbloser Prismen aus. Nach dem Absaugen und Waschen wurden 2.8 g Säure vom Schmp. 142—143° (Gasentwicklung) und Äquivalentgewicht 243.3 (ber. 245.1) erhalten. Aus der Mutterlauge schieden sich beim freiwilligen Verdunsten der Hauptmenge des Wassers, wie oben, noch 0.6 g Säure vom Schmp. 141—142° (Gasentwicklung) und Äquivalentgewicht 242.9 aus.

2.4 g der ersteren Säure wurden aus 10 ccm heißem Wasser umkrystallisiert und dabei 2.15 g Säure von demselben Aussehen und Schmelzpunkt wie vorher erhalten.

0.2771 g Sbst.: 0.2491 g CO₂, 0.0892 g H₂O. — 0.2679 g Sbst.: 0.2559 g BaSO₄. — 0.1925 g Sbst.: 0.1484 g AgBr. — 0.3426 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 13.10 ccm 0.1067-n. Baryt.

C₅H₉O₄SBr (245.1). Ber. C 24.49, H 3.70, S 13.08, Br 32.61.

Gef. » 24.52, » 3.60, » 13.12, » 32.81.

Äquiv.-Gew. Ber. 245.1. Gef. 245.1.

Die Säure ist in Alkohol, Essigester, Aceton und Eisessig leicht, in Wasser, Äther und Chloroform bedeutend schwerer, und in Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff und Petroläther schwer löslich.

Eine neutrale Natriumsalz-Lösung der Säure gab mit Silbernitrat einen weißen, feinkrystallinischen und mit Eisenchlorid einen braunroten, klebrigen Niederschlag.

C₅H₉O₄SBrAg: Nadeln.

IV. Bromierung der Äthylmercapto-bernsteinsäure in Eisessig-Lösung.

Um ein *S*-Dibrom-Additionsprodukt³⁾ der Äthylmercapto-bernsteinsäure bezw. die Äthylsulfoxy-bernsteinsäure herzustellen, behan-

¹⁾ Letzte Mitteilung: Ph. Ch. 97, 134. [1921]. ²⁾ S. 2952.

³⁾ Solche Additionsprodukte erhielten u. a. Cahours, A. 135, 854 [1865]; Rathke, A. 154, 214 [1869]; R. Pummerer, B. 42, 2275 [1909].

delte ich Äthylmercapto-bernsteinsäure in Eisessig-Lösung mit 1 Mol. Brom pro Mol. Säure, erhielt aber stets einen Teil der Sulfidsäure unverändert zurück und außerdem die unten beschriebene Säure, welche gemäß den Analysen und ihrem gesamten Verhalten als α -Brom- β -äthylmercapto-maleinsäure aufzufassen sein dürfte. Diese Säure erfordert indessen für ihre Bildung 2 Mol. Brom pro Mol. Säure, und ich habe sie dementsprechend auch durch Behandeln der inaktiven¹⁾ Äthylmercapto-bernsteinsäure mit dieser Menge Brom in guter Ausbeute herstellen können.

11.5 g Äthylmercapto-bernsteinsäure wurden mit 25 ccm Eisessig übergossen und die Mischung dann mit 7 ccm Brom versetzt. Unter heftiger Wärme- und Bromwasserstoff-Entwicklung wurde die Säure zu einer tiefroten Flüssigkeit gelöst. Nach etwa 10 Stdn. wurde die Lösung mit Eis gekühlt und im Scheidetrichter mit 50 ccm Wasser versetzt. Nach dem Umschütteln waren zwei Flüssigkeitsschichten zu unterscheiden: eine obere, schwach gelbe, wäßrige Lösung und ein unteres, gelbrotes, undurchsichtiges Öl von stechendem Geruch. Das Öl (11.7 g) wurde abgetrennt und mit 50 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kräftigem Umschütteln löste es sich dabei nach einiger Zeit, und aus der Wasser-Lösung schied sich dann beim Erkalten eine nur schwach gelbe Säure ab in Form zusammengewachsener, schräger, sehr dünner Tafeln oder flacher Prismen. Nach dem Absaugen und Waschen wurden 7.5 g dieser Säure erhalten, welche unter Gasentwicklung je nach der Art des Erhitzens bei 131–141° schmolz und das Äquivalentgewicht 127.6 (ber. 127.5) zeigte.

Zur Analyse wurde die Säure aus Wasser umkrystallisiert und so völlig farblos erhalten; der Schmelzpunkt änderte sich hierbei nicht.

0.1502 g Sbst.: 0.1574 g CO₂, 0.0360 g H₂O. — 0.2155 g Sbst.: 0.1991 g BaSO₄, 0.1586 g AgBr. — 0.1132 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 8.45 ccm 0.1051-n. Baryt.

C₆H₇O₄SB_r (255.1). Ber. C 28.24, H 2.77, S 12.57, Br 31.33.

Gef. » 28.59, » 2.68, » 12.69, » 31.32.

Äquiv.-Gew. Ber. 127.5. Gef. 127.5.

Die Mutterlauge der zuerst auskrystallisierten Säure gab mit Silbernitrat nur einen ziemlich geringen Niederschlag von Silberbromid. Sie wurde in der Wärme mit krystallisiertem Barythydrat neutralisiert, wobei sich das unten beschriebene Bariumsalz abschied, welches heiß abgesaugt wurde. Aus dem so erhaltenen Salz (3.1 g) konnte durch Kochen mit verd. Schwefelsäure

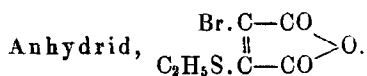
¹⁾ Da die Säure kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, ist auch die aus aktiver Äthylmercapto-bernsteinsäure hergestellte Säure inaktiv und mit der aus inaktivem Material erhältlichen identisch.

nach Abkühlen der filtrierten Lösung eine weitere Portion der oben beschriebenen Säure erhalten werden.

Die oben beim Versetzen der Eisessig-Lösung mit Wasser erhaltene Lösung wurde im Vakuum auf dem Wasserbade so weit wie möglich eingedickt und der Rückstand in 15 ccm heißem Wasser aufgenommen. Nach dem Erkalten schieden sich aus dieser Lösung noch 2.1 g der oben beschriebenen Säure ab, die etwas bräunlich war und das Äquiv.-Gew. 127.5 zeigte.

Die α -Brom- β -äthylmercapto-maleinsäure ist in Alkohol, Äther, Essigester, Aceton und Eisessig leicht löslich, in Wasser und Chloroform ziemlich und in Benzol, sowie in Petroläther, Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich.

$C_6H_5O_4SBrBa$: Voluminöse, feine Nadeln. Schwerer in heißem als in kaltem Wasser löslich.



6.0 g der oben erhaltenen Säure wurden im Vakuum bei 21 mm erhitzt. Nach Wasser-Abspaltung destillierte das entstandene Anhydrid bei 157–158° über. Das gelb gefärbte Destillat (4.7 g) krystallisierte beim Erkalten in schönen, gelben Nadeln, die in 30 ccm warmem Petroläther gelöst wurden. Beim Erkalten dieser Lösung schieden sich 3.8 g Anhydrid ab in Form zentimeterlanger, schwach gelber Nadeln vom Schmp. 44–45°.

0.2548 g Sbst.: 0.2837 g CO_2 , 0.0444 g H_2O . — 0.1939 g Sbst.: 0.1925 g $BaSO_4$, 0.1536 g $AgBr$. — 0.2341 g Sbst. verbrauchten nach dem Lösen in heißem Wasser 18.82 ccm 0.1051-n. Baryt.

$C_6H_5O_4SBr$ (237.0). Ber. C 30.39, H 2.13, S 13.52, Br 33.71.

Gef. » 30.38, » 1.95, » 13.63, » 33.71.

Äquiv.-Gew. Ber. 118.5. Gef. 118.4.

Erst bei kräftigem Umschütteln mit heißem Wasser löst sich das Anhydrid, und beim Erkalten der Lösung krystallisiert die zurückgebildete Säure mit völlig unveränderten Eigenschaften wieder aus.

Bei einem anderen Versuche wurde das als Zwischenprodukt der Säure-Darstellung, wie oben beschrieben, gewonnene und mit Wasser gefällte Öl mit Anhydrid geimpft. Es erstarrte dabei in wenigen Minuten; das nach Umkrystallisieren aus heißem Petroläther erhaltene Anhydrid schmolz bei 43–45° und erwies sich auch sonst als mit dem oben aus der Säure erhaltenen Anhydrid völlig identisch.

Daß das Brom an einem ungesättigten Kohlenstoffatom haftet, wird durch den folgenden kleinen Versuch bestätigt: 0.3 g der Säure wurden 1 Stde. mit 15 ccm 2-n. Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt; die Lösung gab, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, mit Silbernitrat keine Spur von Bromid.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in bicarbonat-alkalischer Lösung wird die Säure tiefgreifend zersetzt; hierbei wurden etwa 7 g-Atome Sauerstoff pro Mol. der Säure verbraucht, bevor eine beständige rote Farbe der Lösung auftrat; die Versuche zur Isolierung der gebildeten Produkte blieben jedoch ohne nennenswerte Erfolge.

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

334. Wilhelm Steinkopf und Kurt Buchheim: Über die Einwirkung von Pyrosulfurylchlorid auf Toluol.

[Aus d. Organ-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 24. September 1921.)

Über die Einwirkung von Pyrosulfurylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe ist unseres Wissens außer einer wieder zurückgezogenen Patentanmeldung von Majert¹⁾, nach der bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphoroxychlorid *o*-Toluol-sulfochlorid entstehen soll — eine Angabe, die experimentell in der Literatur nicht belegt ist —, nichts bekannt. Da wir, allerdings beim Arbeiten ohne Phosphoroxychlorid, zu ganz anderen Resultaten gekommen sind, teilen wir unsere Versuche mit.

Wir haben Pyrosulfurylchlorid allein und bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Toluol einwirken lassen. Im ersten Fall muß man erwärmen, da Pyrosulfurylchlorid im Gegensatz zu Chlorsulfonsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Toluol reagiert. Bei etwa 60° macht sich aber die beginnende Umsetzung durch eine lebhaftere Gasentwicklung bemerkbar; die Gase enthalten neben viel Chlorwasserstoff erhebliche Mengen schwefliger Säure. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes konnten folgende Körper isoliert werden: *p*-Toluol-sulfonsäure, *p*-Toluol-sulfochlorid, Dichlor-toluol und ein Monochlor-ditolylsulfon.

Die Reaktion zwischen Pyrosulfurylchlorid und Toluol verläuft also reichlich kompliziert und in verschiedenen Richtungen, wobei das Pyrosulfurylchlorid eine sulfonierende und eine chlorierende Wirkung entfaltet, letzteres, indem es in bekannter Weise in Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Chlor zerfällt. Die *p*-Toluol-sulfonsäure und ihr Chlorid sind entweder über das *p*-Toluolsulfonsäure-anhydrid entstanden, das vielleicht gemäß folgender Gleichung:

¹⁾ D. R. P. angem. M. 5410/Kl. 12 vom 7. Oktober 1887.