

auf. Die nach beendeter Oxydation schwach gelb gefärbte Eisessig-Lösung wird mit viel Wasser versetzt, durchgeschüttelt und die entstandene Emulsion ausgeäthert. Die ätherische Lösung schüttelt man mehrmals mit Wasser aus und trocknet sie über wasser-freiem Kaliumcarbonat. Nach Abdunsten des Äthers unter vermindertem Druck wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp.₁₃ des Thionitrats 54–54.5°. Ausbeute an analysenreinem Produkt 2.5 g.

0.1164 g Sbst.: 10.2 ccm N (22°, 764 mm). — 0.1434 g Sbst.: 12.8 ccm N (21°, 754 mm). — 0.1553 g Sbst.: 0.2660 g BaSO₄. — 0.1402 g Sbst.: 0.2410 g BaSO₄. — 0.1496 g Sbst.: 0.2554 g BaSO₄. — 0.4599 g Sbst. in 15.98 g Benzol: Gefrierpkt.-Erniedrig. 1.0975°.

C₄H₉O₂NS (135.14). Ber. N 10.37, S 23.72, Mol-Gew. 135.1.
Gef. „ 10.19, 10.28, „ 23.53, 23.61, 23.45, „ 134.8.

Die Analysen beziehen sich paarweise auf zwei Präparate getrennter Darstellung, der letzte S-Wert stammt von einem Präparat, das mehrere Tage alt war.

Das Thionitrat ist eine farblose, äußerst stechend riechende und zu Tränen reizende Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser. Unter Atmosphärendruck ist die Verbindung nicht unzersetzt destillierbar, bei etwa 150° zersetzt sie sich. Das Thionitrat ist löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Bei tiefer Temperatur krystallisiert die Verbindung in klaren Nadeln, die eine Länge von etwa 1 cm erreichen; diese schmelzen bei –12°. Mit der Zeit zersetzt sich das Thionitrat unter allmählicher Ausbildung zweier dickflüssiger, nicht miteinander mischbarer Öle.

234. Alfons Schöberl und Max Wiesner: Die Oxydation von Thio-milchsäure mit Wasserstoffsuperoxyd.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. Juni 1932.)

Thio-milchsäure wird sehr leicht durch Wasserstoffsuperoxyd zur Dithio-dilactylsäure dehydriert. Dieses Disulfid existiert in zwei inaktiven Formen, einer Racem- und einer Mesoform, die beide aus racemischer Thio-milchsäure entstehen können. Das Verhältnis ist zugunsten der Racemsäure verschoben. Frühere Bearbeiter der vorliegenden Oxydation haben die Dehydrierung nur mit Jod, Ferrichlorid, Cuprisalz oder Sauerstoff¹⁾ vorgenommen. Insbesondere wurde von Lovén¹⁾ die Oxydation des Kaliumsalzes der Thio-milchsäure durch Stehenlassen an der Luft zur Darstellung des Disulfides empfohlen²⁾. Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Thio-milchsäure bei nur geringem Überschuß an Oxydationsmittel wird zunächst von der Wasserstoff-ionen-Konzentration der Reaktionslösung stark beeinflusst. In saurer Lösung erfolgt die Dehydrierung sehr langsam und scheint von der Anwesenheit von Schwermetall-Katalysatoren abhängig zu sein³⁾. In carbonat-alkalischer Lösung ist dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit außerordentlich groß. Es wird dies wohl mit den Dissoziationsverhältnissen der SH-Gruppe in Zusammenhang stehen⁴⁾. Die Oxy-

¹⁾ J. M. Lovén, Journ. prakt. Chem. [2] **29**, 366 [1884], **78**, 65 [1908]; E. Biilmann, A. **339**, 359 [1905].

²⁾ vergl. Th. Thunberg, Skand. Arch. Physiol. **30**, 285 [1913].

³⁾ Neben Fe-Salzen zeigen auch Cu-Salze peroxydatische Wirksamkeit.

⁴⁾ vergl. E. Larssen, Ztschr. analyt. Chem. **79**, 170 [1930].

dation in saurer Lösung lieferte zunächst ein unscharf schmelzendes Säure-Gemisch, aus welchem durch Überführung in das Kaliumsalz nach Lovén¹⁾ die einheitliche *racem.* Dithio-dilactylsäure mit einem Schmp. von 148–150° isoliert werden konnte. Lovén¹⁾ und Biilmann¹⁾ geben den Schmp. zu 142° an⁵⁾. Die gewonnenen Erfahrungen boten Veranlassung zur Ausarbeitung einer Darstellungsmethode für *racem.* Dithio-dilactylsäure.

Durch Verwendung eines Überschusses an Oxydationsmittel bei höherer Temperatur wird die Reaktion in andere Bahnen gelenkt. Die Behandlung von Thio-milchsäure mit 6 Molen Wasserstoffsuperoxyd in salzsaurer Lösung lieferte neben beträchtlichen Mengen von Schwefelsäure α -Sulfo-propionsäure in einer Ausbeute von 25% d. Th. Die Sulfonsäure wurde durch Überführung in das in Wasser leicht lösliche Bariumsalz identifiziert⁶⁾. Dithio-dilactylsäure war hierbei nicht mehr zu isolieren, sie dürfte aber primär gebildet werden.

Wir beabsichtigen die kinetische Untersuchung der Wasserstoffsuperoxyd-Oxydation an den optisch-aktiven Thiomilchsäuren.

Beschreibung der Versuche.

I. Oxydation von Thio-milchsäure in wäßriger Lösung.

4.0 g Thio-milchsäure⁷⁾ löste man in 13.5 ccm H₂O, fügte 7 Tropfen 0.001-m. FeSO₄-Lösung in H₂O und auf einmal 14.5 g 5-proz. H₂O₂-Lösung in H₂O zu (Überschuß an H₂O₂ etwa 10%). Nur geringe Temperatur-Steigerung. Das Fortschreiten der Reaktion wurde mit dem Reagens von J. W. Grote⁸⁾ verfolgt. Nach 5 Stdn. war diese Reaktion negativ. Man schüttelte mit insgesamt 250 ccm Äther aus, trocknete die Lösung mit Na₂SO₄ und dampfte den Äther ab. Man erhielt ein weißes, krystallisiertes Produkt. Ein etwa zuerst anfallendes Öl wird bald fest. Ausbeute 3.5 g = 88.4% d. Th. Zur Reinigung aus Äther-Petroläther umlösen. Ausbeute 3.3 g. Schmp. unscharf zwischen 118° und 122° (langsames Sintern schon bei 103°).

0.1592, 0.0973 g⁹⁾ Sbst. verbrauchten 14.6, 9.02 ccm 0.1-n. NaOH; ber. 15.1, 9.26 ccm.

44.9 mg Sbst.: 56.0 mg CO₂, 18.7 mg H₂O.

C₆H₁₀O₄S₂ (210.2). Ber. C 34.25, H 4.80. Gef. C 34.02, H 4.66.

Die unscharf schmelzende Säure wurde mit K₂CO₃ in das K-Salz übergeführt, aus welchem durch Zersetzung mit konz. HCl die Racemsäure erhalten wurde. Schmp. 140–142°. Zur Umkrystallisation löste man kalt in der gerade nötigen Menge H₂O und ließ bei gewöhnl. Temperatur im Vakuum eindunsten. Schmp. 148–150° (etwas unscharf).

0.0578 g Sbst. verbrauchten 5.48 ccm 0.1-n. NaOH; ber. 5.50 ccm.

⁵⁾ In der Dissertation von A. Berton (Upsala 1932, im Buchhandel erschienen), die soeben zu unserer Kenntnis gelangte, wird ebenfalls der höhere Schmp. von 145–146° genannt.

⁶⁾ vergl. J. M. Lovén, Journ. prakt. Chem. [2] 47, 173 [1893]; H. J. Backer, J. M. Dubsky, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 39, 694 [1920]; R. Andreasch, Monatsh. Chem. 45, 3 [1924]; M. Krajčinović, B. 62, 579 [1929].

⁷⁾ Dargestellt nach E. Biilmann aus α -Äthyl-xanthogen-propionsäure, A. 348, 123 [1906]; vergl. A. 339, 359 [1905], P. A. Levene, L. A. Mikeska, Journ. biol. Chem. 55, 1 [1924], und B. Holmberg, Journ. prakt. Chem. [2] 71, 264 [1905].

⁸⁾ Journ. biol. Chem. 93, 25 [1931].

⁹⁾ Aus einem anderen Versuchs-Ansatz.

II. Oxydation der Thio-milchsäure in carbonat-alkalischer Lösung (zugleich Darstellungs-Methode von *racem.* Dithio-dilactylsäure).

Man löst 10 g Thio-milchsäure in 20 ccm H_2O und gibt die 1 Mol. entsprechende Menge K_2CO_3 und einige Tropfen einer etwa 0.001-m. $CuSO_4$ -Lösung in H_2O zu. Nun wird tropfenweise aus einem Tropftrichter die nötige Menge H_2O_2 in Form einer 10-proz. Lösung in H_2O zugefügt, wobei sich die Temperatur zwischen 10^0 und 20^0 halten soll. Sofortige Oxydation. Ein Überschuß von H_2O_2 wird vermieden. Das Ende der Oxydation ist mit dem Grote-Reagens (oder mit Nitroprussidnatrium) festzustellen. Durch Eindunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält man das Kaliumsalz, aus welchem wie oben die Racemsäure in Freiheit gesetzt wird. Ausbeute 8.9 g = 90% d. Th. Schmp. $142-144^0$. Zur Reinigung wird aus H_2O unter Vermeidung von Erwärmung umgelöst. Die Mutterlaugen dürfen nicht vernachlässigt werden.

III. Bildung von α -Sulfo-propionsäure durch Oxydation von Thio-milchsäure mit Wasserstoffsuperoxyd.

3.0 g Thio-milchsäure löste man in 28 ccm verd. HCl und setzte 19.3 g Perhydrol (Merck, zur Anal.) zu (= 6 Mole H_2O_2). Zunächst Temperatur-Steigerung von 18^0 auf 40^0 , dann etwas rascher auf 60^0 . Es wurde jetzt unter der Wasserleitung gekühlt. Dadurch wurde die Reaktion gemäßig, sie klingt ab und hielt sich etwa 20 Min. zwischen 30^0 und 40^0 . Man brachte nun auf das Dampfbad: rasche Temperatur-Steigerung bis auf 80^0 . Man beobachtete Gasentwicklung und Auftreten eines stechenden, buttersäure-ähnlichen Geruches. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. war H_2O_2 nicht mehr nachzuweisen. Es wurde bis zur vollständigen Entfernung der HCl auf dem Dampfbade eingedunstet, sodann wieder mit H_2O verdünnt und ausgeäthert. In den Äther gingen nur sehr geringe Mengen eines Öles, das nicht untersucht werden konnte. Die wäßrige Lösung wurde mit $BaCO_3$ versetzt, wobei CO_2 -Entwicklung und Ausfällung von ziemlich viel $BaSO_4$ eintrat. Nach der Abfiltration des $BaSO_4$ wurde die klare Lösung auf dem Wasserbad eingedunstet. Das Ba-Salz der α -Sulfo-propionsäure begann dabei bald auszukristallisieren. Zunächst wurden 1.25 g des Salzes abfiltriert. Die Mutterlauge lieferte beim völligen Eindunsten nochmals 1.2 g. Gesamt-Ausbeute 2.45 g = 25.1% d. Th. Zur Reinigung wurde nochmals aus H_2O umkristallisiert. Man kann das Salz auch aus H_2O mit Alkohol ausfällen.

0.1920 g Sbst. (luft-trocken) verloren bei $120-125^0$ in 4 Stdn. 0.0164 g H_2O ; ber. 0.0164 g.

0.1857, 0.1844 g Sbst.: 0.1362, 0.1369 g $BaSO_4$.

$C_3H_4O_3SBa + 1\frac{1}{2}H_2O$ (316.5). Ber. Ba 43.41, H_2O 8.54.

Gef. „ 43.16, 43.69, „ 8.54.