

Aus dem mit Oxalsäure regenerierten Keton mit Hydroxylamin-Hydrochlorid und Natriumacetat: Oxim, Schmp. 136° (aus Petroläther).

Hydrierung des α -Hydrindenons: Aus 3.5 g Semicarbazon regeneriertes Keton nahm, in Alkohol gelöst und mit 0.5 g Palladium-Tierkohle-Katalysator (entspr. etwa 0.15 g Pd) geschüttelt, in 1 Stde. 410 ccm Wasserstoff auf (theoret. Menge für 2.5 g Keton). Das hydrierte Keton wurde in das ölige Oxim übergeführt und dieses nach der früher gegebenen Vorschrift¹⁾ benzoyliert. Schmp. der rohen Benzoylverbindung 107–109°, 2-mal aus Äther umkrystallisiert 112°. Keine Depression mit der Benzoylverbindung (Schmp. 114°) des Oxims aus reinem *cis*- α -Hydrindanon, das durch Oxydation von krystallisiertem 4-Oxy-hydrindan gewonnen worden war.

425. Erik Larsson: Zur Kenntnis der Sulfid-diisobuttersäuren.

(Eingegangen am 19. November 1934.)

In einer früheren Arbeit haben E. Larsson und K. Jönsson¹⁾ gezeigt, daß bei dem Umsatz zwischen α -Brom-isobuttersäure-äthylester und Natriumsulfid in alkohol. Lösung drei isomere Säuren $C_8H_{14}O_4S$ entstehen können. Diese Säuren wurden A-, B- und C-Säure genannt. Auf Grund der Bildungsweise und des Verhaltens der entsprechenden Thionylsäuren wurde geschlossen, daß die A-Säure Sulfid- α, β -diisobuttersäure und die B-Säure Sulfid- α -diisobuttersäure sei. Für die C-Säure blieb nur die Formel einer Sulfid- β -diisobuttersäure übrig.

Um die Richtigkeit der aufgestellten Formeln für die A- und C-Säuren näher zu prüfen, habe ich zwei Synthesen mit β -Brom-isobuttersäure-äthylester ausgeführt, über die ich im folgenden berichten will. Die A-Säure konnte aus dem Reaktionsgemisch von dem Dinatriumsalz der α -Mercapto-isobuttersäure und β -Brom-isobuttersäure-äthylester erhalten werden. Weiter wurde die C-Säure aus diesem Ester und Natriumsulfid dargestellt. Die Resultate dieser beiden Synthesen stehen in völliger Übereinstimmung mit den angenommenen Strukturformeln der beiden Säuren. Die Formel der C-Säure erfordert, daß diese Säure in je einer Racem- und Meso-Form auftreten muß, ich habe jedoch bisher nur eine einzige C-Säure isolieren können.

α -Brom-isobuttersäure-äthylester reagiert als β -Brom-ester, wenn er in alkohol. Lösung mit Natrium-methyl-malonsäure-äthylester zusammengebracht wird²⁾. Verwendet man aber Xylol als Lösungsmittel, so reagiert er hauptsächlich normal³⁾. Ich habe daher versucht, den Ester mit Natriumsulphydrat, hauptsächlich in benzolischer Lösung, reagieren zu lassen. Es zeigte sich hierbei, daß nur B-Säure gebildet wurde. Der Ester hatte somit normal reagiert.

Ich habe somit alle drei Säuren nach neuen Methoden dargestellt. Die Säuren wurden analysiert und ihre Schmelzpunkte ermittelt. Um ihre Identität mit den früher hergestellten Säuren zu beweisen, habe ich teils die

¹⁾ W. Hückel u. M. Sachs, A. **498**, 177 [1932].

²⁾ E. Larsson u. K. Jönsson, B. **67**, 1263 [1934].

³⁾ C. A. Bischoff u. N. Mintz, B. **23**, 647 [1890].

³⁾ C. A. Bischoff, B. **24**, 1046 [1891].

Schmelzpunkte von Gemischen der neuen und alten Säuren bestimmt, teils die Säuren in Thionylsäuren übergeführt und diese mit den früher beschriebenen Thionylsäuren verglichen.

Beschreibung der Versuche.

A-Säure.

4.6 g Natrium wurden in 50 ccm absol. Alkohol gelöst. Die Lösung wurde mit 12.0 g α -Mercapto-isobuttersäure und, nach dem Erkalten, mit 20 g β -Brom-isobuttersäure-äthylester versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde mit absol.-alkohol. Kali verseift. Die dabei entstandene Salzfällung wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Die Fällung wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit verd. Schwefelsäure im Überschuß versetzt. Hierbei fiel eine Säure vom Schmp. 151° aus. Die Mutterlauge gab bei der Äther-Extraktion noch eine geringe Menge derselben Säure. Insgesamt wurden 9.5 g Säure erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 153° schmolz. Beim Vermischen der Säure mit aus α -Brom-isobuttersäure-äthylester dargestellter A-Säure wurde der Schmelzpunkt nicht verändert.

0.2153 g Sbst.: 19.19 ccm 0.1-n. NaOH. — 0.1144 g Sbst.: 0.1198 g BaSO₄.

C₈H₁₄O₄S + H₂O (224.2). Ber. Äquiv.-Gew. 112.1, S 14.30.

Gef. „ 112.2, „ 14.38.

Die Säure wurde in gewohnter Weise mit Wasserstoffsuperoxyd in Aceton-Lösung zu der entsprechenden Thionylsäure oxydiert. Nach dem Umlösen aus Wasser hatte diese den Schmp. 101° ; ein Gemisch mit der in der früheren Arbeit aus A-Säure dargestellten Thionylsäure schmolz bei $100-101^{\circ}$.

0.1432 g Sbst.: 11.93 ccm 0.1-n. NaOH. — 0.1018 g Sbst.: 0.0992 g BaSO₄.

C₈H₁₄O₆S + H₂O (240.2). Ber. Äquiv.-Gew. 120.1, S 13.35.

Gef. „ 120.0, „ 13.38.

Aus dem obigen geht unzweideutig hervor, daß die aus dem Dinatriumsalz der α -Mercapto-isobuttersäure und β -Brom-isobuttersäure-äthylester erhaltene Säure mit der früher als A-Säure beschriebenen Säure identisch ist.

B-Säure.

6 g Natrium wurden in 100 ccm absol. Alkohol gelöst. Die Lösung wurde mit trockenem Schwefelwasserstoff gesättigt, wonach etwa 75 ccm Alkohol abdestilliert wurden, während Schwefelwasserstoff durch die Lösung geleitet wurde. Die so erhaltene halbfeste Masse wurde mit 75 ccm Benzol und 50 g α -Brom-isobuttersäure-äthylester versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Alkohol und Benzol wurden danach abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt, bis die Salze gelöst waren. Die Ester-Schicht wurde in Äther aufgenommen. Die beim Abdestillieren des Äthers erhaltene Rest wurde mit alkohol. Kali verseift. Nach Verdunsten des Alkohols wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit verd. Schwefelsäure in Überschuß versetzt und mit Äther extrahiert. Hierbei wurden 7 g Säure erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 142° schmolz. Ein Gemisch der Säure mit der früher als B-Säure beschriebenen Säure hatte denselben Schmelzpunkt.

0.2518 g Sbst.: 24.42 ccm 0.1-n. NaOH. — 0.1683 g Sbst.: 0.2872 g CO₂, 0.1042 g H₂O. — 0.1592 g Sbst.: 0.1801 g BaSO₄.

C₈H₁₄O₄S (206.2). Ber. Äquiv.-Gew. 103.1, C 46.6, H 6.8, S 15.55.
Gef. „ 103.1, „ 46.5, „ 6.9, „ 15.54.

Bei Oxydation der Säure mit Wasserstoffsuperoxyd in Aceton-Lösung wurde eine Thionylsäure vom Schmp. 182° erhalten, die durch Bestimmung des Misch-Schmelzpunktes sich als identisch mit der früher aus B-Säure erhaltenen Thionylsäure erwies.

0.2001 g Sbst.: 18.00 ccm 0.1-n. NaOH. — 0.1117 g Sbst.: 0.1169 g BaSO₄.

C₈H₁₄O₅S (222.2). Ber. Äquiv.-Gew. 111.1, S 14.43.
Gef. „ 111.2, „ 14.37.

C-Säure.

Eine Lösung von 6 g Natrium in 100 ccm absol. Alkohol wurde in 2 gleiche Teile geteilt. Die eine Hälfte wurde mit trockenem Schwefelwasserstoff gesättigt und dann die andere Hälfte zugemischt. Diese erhaltene Sulfid-Lösung wurde mit 50 g β-Brom-isobuttersäure-äthylester 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und der ausgefällte Ester in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand mit alkohol. Kali verseift. Nach Abdestillation des Alkohols wurde in Wasser gelöst und verd. Schwefelsäure in Überschuß zugesetzt. Die Lösung gab bei der Extraktion mit Äther 5.5 g einer Säure, die nach dem Umlösen aus Wasser bei 115° schmolz. Durch Bestimmung des Misch-Schmelzpunktes erwies sich diese Säure als identisch mit der C-Säure.

0.1986 g Sbst.: 19.24 ccm 0.1-n. NaOH. — 0.1003 g Sbst.: 0.1713 g CO₂, 0.0619 g H₂O.

C₈H₁₄O₄S (206.2). Ber. Äquiv.-Gew. 103.1, C 46.6, H 6.8.
Gef. „ 103.2, „ 46.6, „ 6.9.

Bei der Oxydation dieser Säure mit Wasserstoffsuperoxyd in Aceton-Lösung wurde eine Thionylsäure erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 128° schmolz und sich durch den Misch-Schmelzpunkt als identisch mit der früher aus der C-Säure dargestellten Thionylsäure erwies.

0.2011 g Sbst.: 18.12 ccm 0.1-n. NaOH. — 0.1001 g Sbst.: 0.1571 g CO₂, 0.0574 g H₂O. — 0.1031 g Sbst.: 0.1081 g BaSO₄.

C₈H₁₄O₅S (222.2). Ber. Äquiv.-Gew. 111.1, C 43.2, H 6.35, S 14.43.
Gef. „ 111.0, „ 42.8, „ 6.4, „ 14.40.

I, und, Chem. Institut d. Universität.