

353. Alfons Schöberl: Bemerkung zur Spaltung von Dithiodiglykolsäure durch Alkalien¹⁾.

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

(Eingegangen am 22. Juli 1936.)

Im März-Heft des Journ. biol. Chem. teilen M. S. Kharasch, R. R. Legault, A. B. Wilder und R. W. Gerard²⁾ gelegentlich einer größeren Untersuchung über die Oxydation von Thioglykolsäure durch Sauerstoff Versuche über die Instabilität von Dithiodiglykolsäure gegen Alkali mit. Sie finden, daß bei $p_H = 12$ aus diesem Disulfid reduzierende Substanzen entstehen und schließen auch aus Beobachtungen bei dessen Oxydation mit Sauerstoff bei $p_H = 12$ auf eine vorliegende Instabilität. Ebenso ist im Jahre 1934 von K. Shinohara und M. Kilpatrick³⁾ im Anschluß an eine Arbeit über die Stabilität von Cystin in saurer Lösung auf die Spaltung von Dithiodiglykolsäure durch Alkali⁴⁾ und auf die allgemeine Bedeutung dieser Reaktion für Disulfide hingewiesen worden.

Den beiden Arbeitskreisen scheint es entgangen zu sein, daß wir bereits 1933 auf breiter Grundlage das Studium des Verhaltens von Disulfid-carbonsäuren gegen Alkali in Angriff nahmen. Mit M. Wiesner⁵⁾ ist damals schon ausführlich gezeigt worden, daß bei der Behandlung von Dithiodiglykolsäure mit Natronlauge Thioglykolsäure, Schwefelwasserstoff und Oxalsäure entstehen. Die H_2S -Bildung ist auf die Spaltung einer primär entstehenden Sulfensäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot OH$ zurückzuführen. Alkali kann die Disulfidbindung nach folgender Gleichung hydrolytisch aufspalten: $R \cdot SS \cdot R + HOH \rightleftharpoons R \cdot SH + R \cdot SOH$. Die instabilen Sulfensäuren $R \cdot SOH$ liefern unter Abspaltung von H_2S Keto-Verbindungen, die sich in den Spaltansätzen nachweisen lassen, wie inzwischen ebenfalls gezeigt wurde⁶⁾. Diese alkalische Spaltung ist die Ursache des erhöhten O_2 -Verbrauches, wenn man Thioglykol- oder Dithiodiglykolsäure bei $p_H = 12$ oxydiert⁷⁾. Es entstehen dabei Oxalsäure, Thioschwefelsäure und vermutlich schweflige Säure und Schwefelsäure⁸⁾.

¹⁾ III. Mitteil. zu: Zur Kenntnis der alkalischen Spaltung von Disulfiden; II. Mitteil. vergl. A. 522, 97 [1936]. ²⁾ Journ. biol. Chem. 118, 537 [1936].

³⁾ Journ. biol. Chem. 105, 241 [1934].

⁴⁾ vergl. auch M. Dixon u. H. E. Tunnicliffe, Proceed. Roy. Soc. London (B) 94, 266 [1923], u. zwar S. 278. ⁵⁾ A. 507, 111 [1933].

⁶⁾ A. Schöberl u. H. Eck, A. 522, 97 [1936].

⁷⁾ vergl. Kharasch u. Mitarbeiter, l. c.

⁸⁾ l. c.