

168. Werner Nagel und Willi Mertens: Zur Kenntnis des Schellacks. XII. Mitteil.: Abbaureaktionen der Schellolsäure.

[Aus d. Abteil. für Elektrochemie d. Siemens & Halske A.-G.]

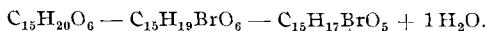
(Eingegangen am 12. April 1939.)

Das in der vorigen Abhandlung¹⁾ gegebene Formelbild für Schellolsäure ließ erkennen, daß es verschiedene Möglichkeiten für einen Abbau des Moleküls geben müßte. Wenn auch die ersten Versuche nicht zu dem gewünschten Ziele geführt haben, also zunächst kein eigentlicher Abbau erzielt wurde sondern nur eine Umformung, so haben sie doch die innere Struktur bzw. das sehr charakteristische Verhalten der Schellolsäure verstanden gelehrt. Ferner führten sie zu einer Reihe wohl definierter Zwischenprodukte, deren Bildungsbedingungen erst die Möglichkeit für eine richtige Erklärung der Abbaureaktionen gaben.

Da schon in früheren Experimentaluntersuchungen von uns festgestellt wurde, daß die Schellolsäure gegen etwas härtere chemische Eingriffe sehr empfindlich ist (ob hier Umlagerung, Lactonisierung oder Verschiebung von Doppelbindungen in Frage kommt, konnte noch nicht geklärt werden), bot sich als erster Angriffspunkt eine der beiden Hydroxylgruppen an. Wir wählten die primäre, die allem Anschein nach die Möglichkeit für schonende Derivatbildung ergab. Die in der Arbeit aus dem Jahre 1937 vorgeschlagene Formulierung :C^{CH}₂-- hatte zwar ihre Stellung in unmittelbarer Nachbarschaft zu einer Doppelbindung angenommen, jedoch glaubten wir bei deren Reaktionsträgheit (negativer Ausfall der Nitromethanreaktion) keine Komplikation befürchten zu müssen. Ob diese Erwartungen richtig waren, konnte nicht entschieden werden, da die Tritylierung, die also im wesentlichen die primäre Hydroxylgruppe angreifen mußte, nur zu sirupösen Produkten führte.

Bromierung der Schellolsäure
(Bildung von bromierter Lactonsäure).

Ungleich mannigfaltiger waren die Möglichkeiten, die sich bei der Bromierung ergaben, da hier nicht nur mit Substitution der primären Hydroxylgruppe gerechnet werden mußte, sondern auch mit Einwirkung auf die zweite im Molekül vorhandene OH-Gruppe, mit Wasserstoffersatz usw. Die Modifizierung der verschiedenen Einwirkungsformen von Brom ließ aber schließlich nur eine Arbeitsweise als ratsam erscheinen, bei der ein einheitlicher krystallisierter Körper entstand. Die Substanz erwies sich als bromierte einbasische Lactonsäure, über deren Bildung bereits am Schluß der vorigen Arbeit²⁾ Vermutungen ausgesprochen wurden. Die damals geäußerten Ansichten erwiesen sich jedoch als unwahrscheinlich. Auch eine neue Theorie, wonach sich HOBr an die Doppelbindung der Schellolsäure addieren sollte mit nachfolgender Lactonisierung, war unhaltbar (danach müßte es sich um eine Substanz handeln, die bei der Zerewitinoff-Bestimmung drei OH-Gruppen erwarten ließ. Gefunden wurden aber nur zwei). Nunmehr fassen wir die Reaktion als einfache Substitution und Lactonisierung auf, in Bruttoformeln ergibt sich also folgendes Schema:



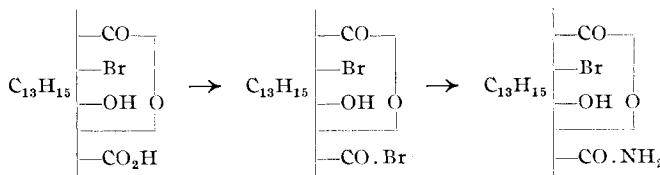
Die Substanz würde zwei Hydroxylgruppen enthalten (eine alkoholische und eine in der COOH-Gruppe), was auch durch die Zerewitinoff-Bestimmung bestätigt wird.

¹⁾ B. 70, 2173 [1937].

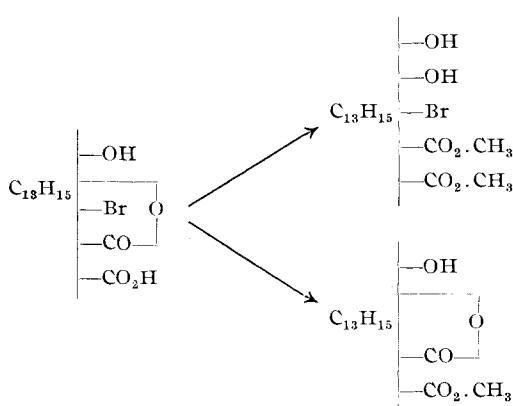
²⁾ a. a. O.

Durch Behandeln mit überschüssigem Kaliumcarbonat kann der Lactonring geöffnet werden. Es entsteht eine bromfreie Dicarbonsäure. Der Analyse, der Titration und der Überlegung gemäß stimmt sie auf die Formel $C_{15}H_{18}O_6$. Es tritt also außer der Öffnung des Lactonringes noch Abspaltung von Bromwasserstoff ein.

Beim Studium der Reaktion der bromierten Lactonsäure $C_{15}H_{17}O_5Br$ ergab sich, daß die freie Hydroxylgruppe, die noch in dem Molekül vorhanden ist, so widerstandsfähig ist, daß man z. B. die Säure mit Phosphorpentabromid behandeln kann. Man erhält hierbei ein hydroxydhaltiges Säurebromid, das in ein krystallisierendes Amid übergeführt werden kann, ohne daß die Hydroxylgruppe angegriffen wurde (daß diese gleichwohl vorhanden ist, ergibt sich neben der Elementaranalyse aus der Zerewitinoff-Bestimmung der bromierten Lactonsäure). Der Vorgang muß also folgendermaßen formuliert werden:



Die Veresterung der bromierten Lactonsäure führt nur zu krystallisierenden Verbindungen, wenn sie mit Diazomethan ausgeführt wird; aber auch hierbei entsteht ein Gemisch des erwarteten Mono-Esters mit dem durch Öffnung des Lactonringes gebildeten Di-Ester. Es war bisher nicht möglich, die Reaktion so zu lenken, daß die Bildung des Di-Esters in den Vordergrund trat oder den Mono-Ester durch Einwirkung von überschüssigem Diazomethan in den Di-Ester überzuführen. Gleichwohl glauben wir, ein Gleichgewicht annehmen zu müssen. (An dem Di-Ester haben wir ein besonderes Interesse, da er infolge der Öffnung des Lactonringes eine reaktionsfähige Hydroxylgruppe haben muß.) — Die bisher angestellten Versuche aber, das Estergemisch zur Reaktion zu bringen (z. B. mit Benzolsulfochlorid und Pyridin, Acetylchlorid) hatten keinen Erfolg.



stoff ersetzt werden; man würde dann also zu einem Lacton der Schellolsäure kommen, das sich leicht in die ursprüngliche Schellolsäure zurückwandeln und mit dieser vergleichen ließ, wobei die Möglichkeit einer Konfigurationsänderung usw. demonstriert werden könnte. Die durch Reduktion mit Zink und Salzsäure erhaltene Säure war jedoch, wie die Titration ergab, zweibasisch und kein Lacton. Von Schellolsäure war sie verschieden, da sie

Bei neuerdings mit der bromierten Lactonsäure vorgenommenen Versuchen sollte das Bromatom durch Wasser-

vor allem nicht wie diese beim Schmelzen eine Selbstveresterung zeigte. Die Analyse ergab die Formel $C_{15}H_{18}O_5$ (vorhanden sind eine OH-Gruppe und zwei COOH-Gruppen).

Nach diesem Befund ist die Substanz als Desoxyschellolsäure anzusprechen. Sie bildet mit Diazomethan normale Di-Ester.

Eine Weiterbromierung der bromierten Lactonsäure ergab nur sirupöse Produkte; desgleichen die Oxydation und Bromwasserstoffabspaltung unter den verschiedensten Bedingungen.

Ferner führte der Abbau nach Hofmann oder Curtius nur zu nicht definierbaren Schmieren. Es wurde daher die Arbeitsrichtung, die vom bromierten Lacton auszugehen versuchte, verlassen.

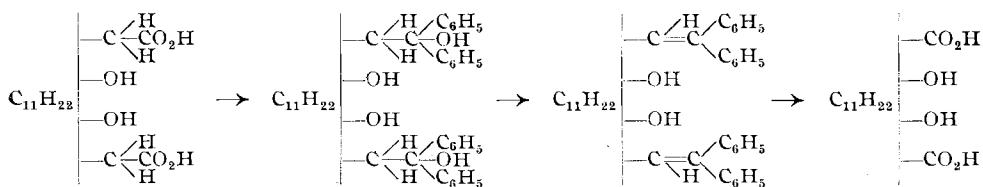
Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Schellolsäuredimethylester.

In dem ursprünglichen Formelbild der Schellolsäure war die Gruppierung

$$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ >\text{CH}-\text{C}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$

angenommen worden. Durch Überführung der Carboxyl-

gruppen in die entsprechenden tertiären Phenylcarbinole durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid, nachfolgende Wasserabspaltung und oxydative Spaltung an den entstehenden Doppelbindungen sollte der Abbau von zwei C-Atomen bewerkstelligt werden.



Es ließ sich auch ein Krystallisat isolieren, das aber unsichere Analysenbefunde ergab. Auch daß es mit Krystallwasser krystallisierte, machte in Anbetracht der nachfolgenden Wasserabspaltung die Untersuchung schwierig. Immerhin gelang es, eine Substanz zu fassen, die annähernd auf den Tetraphenylkörper stimmende Analysenwerte lieferte; aber eigentümlicherweise war sie gegen Kaliumpermanganat beständig (es hatte also keine Wasserabspaltung unter Bildung einer Doppelbindung stattgefunden, vielmehr wird Bildung eines Ätherringes angenommen, für dessen Vorhandensein auch sonst Vermutungen vorliegen). Dem entspricht auch die Zerewitinoff-Bestimmung, die das Vorhandensein von nur zwei Hydroxylgruppen anzeigt.

Oxydation von Schellolsäure in alkalischen Medium mittels Kaliumpermanganats (Dilactonbildung).

Gab man zu einer alkalischen Lösung von Schellolsäure portionsweise konz. Kaliumpermanganatlösung, so fand nach Verbrauch der 3 Atomen Sauerstoff entspr. Menge eine beträchtliche Verlangsamung der Oxydationsgeschwindigkeit statt³⁾. — Beim Eindampfen der filtrierten Lösung krystallisierte ein Kaliumsalz aus, dem eine sofort in ein Dilacton übergehende Di-carbonsäure zugrunde lag. Die Analyse ergab die Formel $C_{15}H_{18}O_6 + 1H_2O$.

³⁾ Der Reaktionsverlauf scheint abhängig vom Alkaliumüberschuß zu sein.

Die Lösung der Substanz verbrauchte keine Alkalilauge, während bei dauerndem Erwärmen eine genau definierbare Absättigung stattfand.

Vermutlich geht die Reaktion so vor sich, daß sich zwei OH-Gruppen an die versteckte Doppelbindung der Schellolsäure anlagern und mit den vorhandenen COOH-Gruppen lactonisieren (der Nachweis der benachbarten Stellung der beiden OH-Gruppen sollte im Dimethylester des Dilactons durch Spaltung mit Bleitetraacetat erfolgen, jedoch erwies es sich bisher als unmöglich, einen einheitlichen Dimethylester darzustellen; es konnte nur ein unreiner Monomethylester gewonnen werden). Dementsprechend mußte dieses Dilacton noch zwei freie Hydroxygruppen haben, von denen vermutlich die eine resistent war, die zweite aber im ursprünglichen Molekül der Schellolsäure vorhanden oder durch Oxydation neu hinzugekommen war⁴⁾. Die Anwesenheit dieser letzteren mußte sich durch Bildung eines Monoacetyllderivates bestätigen lassen. Das Ergebnis der in dieser Richtung angestellten Versuche war positiv. Es wurde eine krystallisierte Verbindung erhalten, die bei der Acetylbestimmung ein Mol. Essigsäure abspaltete. Auch die zur Sicherheit noch vorgenommene Elementaranalyse stimmte auf die berechnete Formel.

Das Dilacton selbst bildet naturgemäß keinen Ester, auch die Einwirkung von Diazomethan war ergebnislos. Ein Resultat war nur nach Aufspaltung eines oder beider Lactonringe zu erwarten. Es wurden daher bei den Versuchen zur Veresterung die Salze der zugrunde liegenden Säure benutzt. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz sowie von überschüssigem Dimethylsulfat auf das Kaliumsalz hofften wir Veresterung zu erzielen, jedoch gelang es bisher nicht, über einen unreinen Methylester hinauszukommen.

Die Oxydation von Schellolsäure in alkalischer Lösung mit größeren Mengen Kaliumpermanganat führte nur zu Oxalsäure, die, je nach der auf fünf oder zehn Atome Sauerstoff berechneten Menge Kaliumpermanganat, in größerer oder geringerer Menge gefaßt wurde. Zwischenprodukte ließen sich nicht isolieren. Da auch kein Anhaltspunkt für ihr Vorhandensein gefunden wurde, muß angenommen werden, daß die Oxydation unter diesen Bedingungen von der C₁₅-Stufe direkt zur Oxalsäure führt.

Die Versuchsreihe wurde daher als aussichtslos abgebrochen.

Abbau der Schellolsäure zur Stufe C₁₄.

Obwohl Schellolsäure selbst bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung keine deutlich wahrnehmbaren Haltepunkte ergibt, stellt das aus ihr durch alkalische Kaliumpermanganatoxydation erhaltene Dilacton eine viel geeigneter Substanz für obige Reaktion dar. Die Oxydation ging hierbei unter Entwicklung von Kohlensäure vor sich, deren Bildung nach Zusatz von der etwa drei bis vier Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat merklich nachließ. Aus dem Abdampfrückstand der mangelfreien Lösung krystallisierte eine Substanz aus, die zwar nur in 30-bis 40-proz. Ausbeute gewonnen, doch ein wahres Abbauprodukt darstellt. Die mehrfach vorgenommene Analyse stimmte auf die Zusammensetzung C₁₄H₁₈O₆, die Titration ergab, daß der Körper eine lactonfreie Mono-carbonsäure ist. Die Zerevitinoff-Bestimmung zeigte, daß er zwei Atome aktiven Wasserstoffs besitzt, daß also demzufolge eine Carboxyl- und eine alkoholische Hydroxylgruppe vorhanden sein müssen.

⁴⁾ Wir neigen der ersten Ansicht zu, denn die Lactonisierbarkeit einer Hydroxylgruppe des Schellolsäuremoleküls wird durch die Existenz der bromierten Lactonsäure wahrscheinlich gemacht.

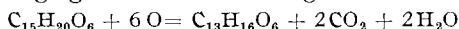
Die Bruttogleichung, die zur Bildung der Substanz führt, dürfte vermutlich folgende sein:



Durch Einwirkung von Diazomethan konnte sie in den entsprechenden Ester übergeführt werden.

Abbau der Schellolsäure zur Stufe C₁₃.

Bei der sauren Kaliumpermanganatoxydation des Dilactons C₁₅H₁₈O₆ bildeten sich sirupöse Schmieren, die bei der Weiteroxydation nach derselben Methode eine kleine Menge eines krystallisierten Körpers C₁₃H₁₆O₆ + 2 aq ergaben. Die Bruttogleichung der vermutlich vor sich gehenden Reaktion ließ vermuten, daß es sich hier um eine Nebenreaktion handle, die direkt von der Schellolsäure ausgeinge unter Vermeidung der Stufe C₁₄.



Danach mußte man also denselben Körper aus Schellolsäure direkt erhalten, wenn man Kaliumpermanganat in saurer Lösung in einer sechs Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge zusetzte. Unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gelang dies auch, obwohl, wie oben erwähnt, ein Haltepunkt an dieser Stelle nicht zu beobachten war.

Die neue Substanz ist eine Dicarbonsäure, die mit zwei Molekülen Wasser krystallisiert. Sie läßt sich mit Diazomethan verestern und ergibt dann einen Di-ester, bei dem die Zerewitinoff-Bestimmung das Vorliegen eines aktiven Wasserstoffatoms ergab. Da die Carboxylgruppen verschlossen sind, ist also nur noch das Vorhandensein einer alkoholischen Hydroxylgruppe anzunehmen (vermutlich ist dies die resistente Hydroxylgruppe nicht mehr, da die Säure, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, Selbstveresterung zeigt).

Beschreibung der Versuche.

Dicarbonsäure C₁₅H₁₈O₆.

1 g der bromierten Lactonsäure und 700 mg wasserfreies Kaliumcarbonat wurden in 3 ccm Wasser gelöst und 1½ Stdn. auf 100° gehalten. Nach Ansäuern (kongosauer) krystallisierte die Dicarbonsäure beim Stehenlassen in derben Prismen aus. Ausb. 600 bis 700 mg (75—88% d. Th.). Sie kann aus wenig Wasser umkrystallisiert werden.

5.090 mg Sbst.: 11.400 mg CO₂, 2.790 mg H₂O.

C₁₅H₁₈O₆. Ber. C 61.34, H 6.17. Gef. C 61.10, H 6.13.

Amid der Säure C₁₅H₁₇O₅Br.

100 mg getrocknete Säure, 1 ccm Chloroform und 150 mg Phosphor-pentabromid wurden ¾ Stdn. unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Der Ansatz wurde gekühlt und vorsichtig mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Die Chloroformlösung wurde abgetrennt und eingedunstet. Der zurückgebliebene Sirup krystallisierte beim Anfeuchten mit Methylalkohol. Waschen der Krystalle mit Wasser. Umkrystallisieren aus Methylalkohol. Ausb. 90% d. Th.; Schmp. 256° (keine Gasentwicklung).

3.237 mg Sbst.: 0.105 ccm N (21.5°, 758 mm).

C₁₅H₁₉O₅N. Ber. N 3.93. Gef. N 3.75.

Estergemisch aus bromierter Lactonsäure.

Eine ätherische Lösung von überschüss. Diazomethan kam auf die Lacton-säure zur Einwirkung. Nach Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein

unscharf schmelzendes Gemisch, das mit Petroläther extrahiert wurde. Hierdurch ließ sich eine Substanz anreichern, die nach einmaligem Umkristallieren auf Äthyl- oder 50-proz. Methylalkohol bei 169—170° schmolz. Sie erwies sich als der Mono-Ester.

3.499 mg Sbst.: 2.350 mg AgJ.

Ber. 1OCH_3 8.35. 2OCH_3 15.38. Gef. OCH_3 8.88.

Der Rückstand, der beim Abdunsten des Petroläthers blieb, wurde aus einem Gemisch Petroläther + Benzol umkristallisiert. Lange Nadeln. Schmp. 140°.

3.690 mg Sbst.: 4.160 mg AgJ.

Ber. 2OCH_3 15.38. Gef. OCH_3 14.88.

Desoxyschelloolsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$.

500 mg der bromierten Lactonsäure wurden in 20 ccm Wasser gelöst und 4 ccm verd. Salzsäure unter Aufkochen hinzugegeben. Dann wurde in kleinen Portionen Elektrolyt-Zinkstaub zugesetzt, wobei bis zur völligen Lösung gekocht wurde. Abstampfen mit Kaliumacetat und Eindampfen auf dem Wasserbade, Abfiltrieren des ausgeschiedenen Zinksalzes und Infreiheitsetzen der Desoxysäure durch verd. Salzsäure. Umkristallisieren aus der 15-fachen Menge Wasser. Ausb. 200 mg (52% d. Th.).

4.661 mg Sbst.: 11.055 mg CO_2 , 2.690 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Ber. C 64.72, H 6.36. Gef. C 64.69, H 6.46.

Dimethylester: In üblicher Weise mit überschüss. Diazomethan in Äther. Derbe Prismen aus Petroläther. Schmp. 68°.

Einwirkungsprodukt von Phenylmagnesiumbromid auf Schelloolsäure-dimethylester.

Eine Lösung von 1 g Schelloolsäure-dimethylester in absol. Benzol ließ man in die Lösung von 1 g Magnesium in 6 g Brombenzol + 25 ccm Äther eintropfen und erwärme 1 Stde. auf 60°. Nach dem Zersetzen mit Eis und verd. Salzsäure wurde mit Äther ausgezogen und der Äther mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde auf etwas angewärmtem Wasser in einem Becherglas ausgebreitet. Durch den Dampf des Wassers wurden Äther, Benzol und ein Teil des nebenher gebildeten Diphenyls abgeblasen. Trocknen und Pulvern des festen Rückstandes. Extraktion mit Petroläther (um den Rest des Diphenyls zu entfernen). Anrühren des Rückstandes mit wenig Methylalkohol lieferte in 50-proz. Ausbeute ein aus Methylalkohol umkristallisierbares Pulver. Ausb. 50%. Schmp. nicht genau zu ermitteln, da ständige Wasserabgabe stattfindet, siehe Anhydrid.

4.780 mg (bei 100° im Hochvak. getr.): 14.695 mg CO_2 , 2.960 mg H_2O .

$\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{O}_4$. Ber. C 81.78, H 6.99. Gef. C 83.90, H 6.93.

$\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{O}_4 + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 84.43, H 6.91.

In Betracht gezogen werden kann auch der Triphenylkörper

$\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{O}_4$. Ber. C 79.94, H 7.26.

Zerewitinoff-Bestimmung: 84.60 mg Sbst.: 6.34 ccm CH_4 (red.). 2OH. Ber. 6.84 ccm.

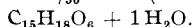
91.2 mg Sbst.: 7.8 ccm CH_4 (red.). Ber. 2OH 7.4 ccm.

Dilacton $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6 + 1\text{H}_2\text{O}$.

Man löst 1 g Schelloolsäure in 20 ccm Wasser + 4 ccm 5-n. Kalilauge und gibt 1.0 g Kaliumpermanganat in 20 ccm Wasser zu, jeweils in Portionen, die 1 Atom Sauerstoff entsprechen und nach Verbrauch der vorangegangenen

Menge, kocht das abfiltrierte Mangandioxyd-hydrat mit Wasser aus und dampft die vereinigten Filtrate zum Sirup ein. Im Vak. über Ätzkali krystallisiert das Kaliumsalz, das durch Anreiben mit 5-n. Kalilauge und Abnutschen vom Sirup getrennt werden kann. Man kann den Eindampfrückstand auch mit verd. Schwefelsäure eben kongosauer machen, mit dem 4-fachen Volumen Methylalkohol versetzen, vom Kaliumsulfat abfiltrieren, den Rückstand eindunsten und mit sehr wenig Wasser verreiben. Es krystallisieren schmale rechteckige Tafeln aus, die bei 124° aufschäumen und bei 162° schmelzen.

4.916 mg Sbst.: 10.330 mg CO₂, 2.860 mg H₂O. — 5.96, 10.00 mg Sbst. verbr. 1.84, 3.00 ccm n/50-KOH (dauernd. Erwärm.) — 45.4 mg Sbst.: 2.40 mg H₂O (P₂O₅, 100°, 20 min).



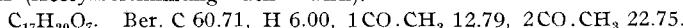
Ber. C 57.65, H 6.46, Mol.-Gew. 312.

Gef. , , 57.57, , , 324, 333.2 (Titration), 325 (Entwässerung).

Acetyliertes Dilacton.

Man löste das Dilacton in einem Gemisch von überschüss. Pyridin-Acetanhydrid (1:1), ließ 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, goß in Wasser und löste die ausgeschiedenen Krystalle aus Äthylalkohol um. Prismen. Schmp. 246°.

4.876 mg Sbst.: 10.870 mg CO₂, 2.650 mg H₂O. — 19.6 mg Sbst. verbr. 2.84 ccm n/50-KOH (Acetylbestimmung nach Kuhn).



Gef. , , 60.91, , , COCH₃ 12.46.

Monocarbonsäure C₁₄H₁₆O₆.

100 mg Dilacton C₁₅H₁₈O₆ wurden in der 30-fachen Menge Wasser gelöst und unter ständigem Erwärmen die 4 Atomen Sauerstoff entspr. Menge saurer Kaliumpermanganatlösung in kleinen Portionen hinzugesetzt (zu der wäßrigen Kaliumpermanganat-Lösung zur Absättigung des entstehenden Kaliumhydroxyds gerade ausreichende Menge verd. Schwefelsäure hinzugegeben; die Reduktion der Lösung ging so nur bis zum Mn^{IV} und die Bildung der Mn^{II}-Stufe wurde vermieden). Aufarbeiten wie üblich (das wäßrige Filtrat wurde zweckmäßig schwach kongosauer gemacht, da dann leichtere Krystallisation erfolgte). Nach dem Abdampfen der Lösung wurde mit Methylalkohol extrahiert. Beim Verdunsten krystallisierte eine Substanz aus, die aus Wasser umgelöst wurde. Schmp. 248°. Ausb. 30—40% d. Theorie.

4.769, 5.225 mg Sbst.: 10.460, 11.460 mg CO₂, 2.460, 2.740 mg H₂O. — 5.85 mg Sbst. verbr. 1.04 ccm n/50-Kalilauge. (Ein geringer Überschuß an Kalilauge wurde auch beim Erwärmen nicht verbraucht.)

C₁₄H₁₆O₆ (einbas.). Ber. C 59.98, H 5.76, Mol.-Gew. 280.1.

Gef. , , 59.83, 59.98, , , 5.77, 5.88, , , 281.2.

Zerewitinoff-Bestimmung: 32.9 mg Sbst.: 5.2 ccm CH₃. C₁₄H₁₆O₆ (2 akt. H). Ber. 5.2 ccm CH₃.

Methylester: Nach der Fischerschen Methode konnten keine faßbaren Produkte isoliert werden, ließ man hingegen eine ätherische Diazomethan-Lösung in geringem Überschuß einwirken, so krystallisierten schon nach kurzer Zeit lange weiche Nadeln aus. Umkrystallisiert aus Methylalkohol. Schmp. 154°. Ausbeute fast quantitativ.

3.090 mg Sbst.: 2.410 mg AgJ.

C₁₅H₁₈O₆. Ber. 1 OCH₃ 10.54. Gef. OCH₃ 10.31.

Säure $C_{13}H_{16}O_6 + 2H_2O$.

1 g Schellolsäure wurde in 30 ccm Wasser gelöst und bei 20° mit 40 ccm eine 6-proz. Kaliumpermanganat-Lösung und 4 ccm 6-n. Schwefelsäure in kleinen Portionen versetzt. Das Filtrat vom Mangandioxyd-hydrat wurde im Vak. eingedampft und der Rückstand (dieser ist ein Gemisch mit einem nicht näher untersuchten Körper C_{15} , der aber nicht mit Schellolsäure identisch ist) mit Methylalkohol ausgezogen. Umkristallisieren des Rückstandes aus 5 ccm Wasser. Eindunsten des Filtrates und Extraktion des hierbei erhaltenen Rückstandes mit 30 ccm Äther. Abdampfen des Äthers und Umkristallisieren der zurückgebliebenen krystallinischen Massen aus 1 ccm H_2O .

Substanz gibt bei 80° bis 90° H_2O ab und schmilzt unter Aufschäumen bei 153° bis 155°. Blättchen.

4.883, 5.020 mg Sbst.: 9.210, 9.455 mg CO_2 , 2.890, 3.020 mg H_2O . — 5.76 mg Sbst.: 0.68 mg H_2O (77°, Vak. P_2O_5). — 13.78 mg Sbst. verbr. 4.45 ccm n_{50} -KOH.

$C_{13}H_{16}O_6 + 2H_2O$. Ber. C 51.28, H 6.63, H_2O 11.81. Mol.-Gew. 304.0.
Gef., 51.46, 51.38, , 6.62, 6.73, , 11.84. , 309.6.

Methylester der Säure $C_{13}H_{16}O_6 + 2H_2O$.

Veresterung wie üblich durch überschüssiges Diazomethan. Umkristallisieren aus einem Gemisch Methylalkohol: Wasser. Schmp. 79 bis 80°. Nadeln.

43.4 mg Sbst.: 3.1 ccm CH_4 (nach Zerewitinoff). 1 akt. H, ber. 3.28 ccm CH_4 .

169. Fritz Micheel und Heinrich Schmitz: Das Verhalten von Sulfoxiden gegenüber Sulfit.

[Aus d. organ. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Münster i. W.]
(Eingegangen am 30. März 1939.)

Im Zusammenhang mit der Aufspaltung von S,S-Bindungen durch Sulfit interessierte die Frage des Verhaltens anderer nicht ringförmig gebundener Schwefelatome unter ähnlichen Bedingungen. Thioäther sind gegenüber Sulfit beständig. Auch Thioglykoside, die als Glykoside eine besonders reaktionsfähige Thioätherbrücke enthalten, werden durch Sulfit nicht angegriffen, wie das Verhalten des α -Äthyl-d-thioglucosids zeigte. Wenn bei längerer Einwirkung geringe Mengen Mercaptan entstehen, so dürfte dies auf einfache Hydrolyse in der schwach sauren Lösung (pH etwa 4.5) zurückzuführen sein. Anders ist das Verhalten von Sulfoxiden gegenüber Sulfit. Zur Prüfung von deren Verhalten wurden die Sulfoxide des *d,l*-Methionins¹⁾ (I) und α -Äthyl-d-thioglucosids (II) dargestellt und untersucht. I entsteht aus *d,l*-Methionin mit Acetopersäure, II aus α -Äthyl-d-thioglucosid mit verd. Wasserstoffperoxyd. Die Unversehrtheit der Zuckerkette bei II ergibt sich aus der Überführung in ein Tetracetat. Infolge der Asymmetrie der S:O-Gruppe wären aus beiden Thioäthern je 2 diastereomere Sulfoxide zu erwarten. Wir haben jedoch jeweils nur eine Form isoliert. Beide Sulfoxide zeigen bei der Einwirkung von Sulfit grundsätzlich gleichartiges Verhalten. Es tritt keine Aufspaltung von Schwefel-Kohlenstoffbindungen ein, sondern die Sulfoxide werden in guter Ausbeute zu den entsprechenden Thioäthern reduziert.

¹⁾ Micheel u. Schmitz, B. 72, 518 [1939].