

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,
Gef.,	51.46, 51.38,	H_2O 11.81.
	,, 6.62, 6.73,	Mol.-Gew. 304.0.
	,, 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 .

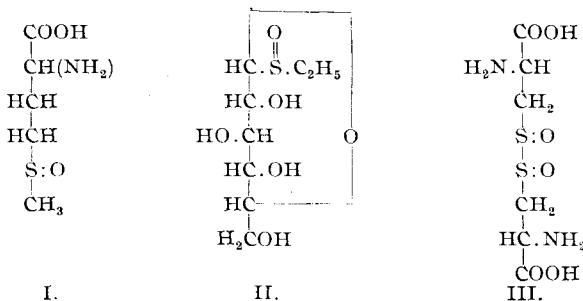
169. Fritz Micheel und Heinrich Schmitz: Das Verhalten von Sulfoxiden gegenüber Sulfit.

[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].

Das Di-sulfoxid des *l*-Cystins wird durch Sulfit gespalten²⁾), jedoch treten dabei keine SH-Gruppen auf. Unter Zugrundelegung der symmetrischen



Formel III für diesen Stoff ist zu folgern, daß seiner Spaltung nicht eine Reduktion zum Cystin vorausgehen kann, da aus letzterem mit Sulfit Thiol in bekannter Reaktion entstehen würde.

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Firma C. F. Boehringer u. Soehne für die Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

α -Äthyl-*d*-thioglucosid: Das Glucosid wurde nach Schneider und Sepp³⁾ dargestellt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte es: Schmp. 156°, $[\alpha]_D^{18} + 120.0^\circ$ (Wasser).

α -Äthyl-*d*-glucosido-sulfoxid: 6.8 g α -Äthyl-*d*-thioglucosid wurden unter Eiskühlung mit 15 ccm Wasser und 3.8 g 30-proz. H_2O_2 versetzt (10% Überschuß an H_2O_2). Nach mehrstündigem Aufbewahren in Eis unter häufigem Umschwenken blieb das Reaktionsgemisch noch 48 Stdn. bei Zimmertemperatur. Alsdann wurde im Vak. eingedampft. Ausb. 6.9 g. Nach dem Animpfen kristallisierte der Sirup. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wenig warmem Alkohol mit Essigester wurde ein Präparat vom Schmp. 119° erhalten. Ganz reines Material wurde durch Verseifung des Tetracetats erhalten. Es schmolz bei 120°.

4.700 mg Sbst.: 6.920 mg CO_2 , 2.780 mg H_2O . — 14.219 mg Sbst.: 14.180 mg $BaSO_4$. $C_8H_{16}O_6S$ (240.19). Ber. C 40.00, H 6.70, 13.33. Gef. C 40.16, H 6.62, S 13.70.
 $[\alpha]_D^{18} = + (100 \times 0.48^\circ) : (1 \times 1.05) = + 45.7^\circ$ (Wasser).

Tetracetyl- α -äthyl-*d*-glucosido-sulfoxid: 6.9 g α -Äthyl-*d*-glucosido-sulfoxid wurden in 40 ccm absol. Pyridin gelöst und unter Eiskühlung portionsweise mit 35 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde eingeengt, mit Eiswasser das überschüssige Anhydrid zerstört und die Lösung 2-mal mit Chloroform ausgezogen. Die Chloroformlösung, wie üblich aufgearbeitet, führte zu einem Acetat, das aus wenig absol. Alkohol mit Petroläther umkristallisiert wurde. Ausb. 6.5 g. Schmp. 139°. Aus der Mutterlauge konnten weitere 2.3 g isoliert werden. Gesamtausb. 8.8 g (75% d. Th.).

4.892 mg Sbst.: 8.445 mg CO_2 , 2.630 mg H_2O . — 7.748 mg Sbst.: 4.520 mg $BaSO_4$. $C_{16}H_{24}O_{10}S$ (408.25). Ber. C 47.03, H 5.92, S 7.85. Gef. C 47.08, H 6.01, S 8.01.
 $[\alpha]_D^{18} = + (100 \times 0.32^\circ) : (1 \times 1.493) = + 21.4^\circ$ (Alk.).

²⁾ Lavine, Journ. biol. Chem. **113**, 583 [1935].

³⁾ B. **49**, 2054 [1916].

Verseifung des Acetats: 3 g Tetracetyl- α -äthyl-glucosido-sulfoxid wurden in 20 ccm absol. Methanol gelöst und 1 ccm $n/10$ -Natrium-methylat-Lösung hinzugegeben; sodann wurde unter Feuchtigkeitsauschluß 2 Stdn. gekocht und nach dem Stehenlassen über Nacht im Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig absol. Äthanol heiß gelöst und die Lösung bis zur Trübung mit Essigester versetzt. Das Sulfoxid krystallisiert in Nadeln vom Schmp. 120°. Ausb. 1.4 g (80% d. Th.). Aus der Mutterlauge konnte noch weiteres Material erhalten werden.

Einwirkung von Sulfit auf das α -Äthyl-d-glucosido-sulfoxid: 520.8 mg Sulfoxid und 1.02 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ wurden in 5 ccm Wasser gelöst und die Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 6 Tagen begann die Abscheidung von α -Äthyl-d-thioglucosid. Nach insgesamt 10-tägigem Stehenlassen wurde filtriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Schmp. 156°; Mischschmelzpunkt mit α -Äthyl-d-thioglucosid: 156°. $[\alpha]_D = + (100 \times 1.180) : (1 \times 0.986) = + 119.8^\circ$ (W.). Die Lösung wurde eingedampft, getrocknet und der fein gepulverte Rückstand mit Essigester 12 Stdn. im Apparat extrahiert. Nach dem Abdampfen des Esters wurde der Rückstand aus wenig Alkohol umkrystallisiert und so eine weitere Menge α -Äthyl-d-thioglucosid erhalten. Insgesamt wurden 217 mg α -Äthyl-d-thioglucosid isoliert (49% d. Th.).

Die Drehwertsänderung bei der Reduktion ergibt sich aus der folgenden Tafel.

Zeit (Stdn.)	$[\alpha]_D$	t°	Zeit (Stdn.)	$[\alpha]_D$	t°
0.25	+ 48.2°	17	113	+ 80.0°	14
15	+ 55.7°	19	136	+ 81.0°	17
23	+ 59.5°	18	145	+ 81.8°	16
40	+ 65.9°	19	160	+ 82.1°	16
46	+ 67.8°	19	169	+ 83.3°	21
63	+ 72.0°	15	183	+ 83.3°	21
89	+ 76.2°	13	207	+ 83.3°	22

Einwirkung von Sulfit auf *d,l*-Methionin-sulfoxid: Das *d,l*-Methionin-sulfoxid wurde nach dem früher beschriebenen Verfahren dargestellt¹⁾. 82.5 mg *d,l*-Methionin-sulfoxid und 475 mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ wurden in 3 ccm Wasser in einem Zentrifugenglas gelöst und 2 Tage bei 38° im Brutschrank gehalten. Das Sulfit wurde mit Bariumacetat ausgefällt, die Lösung zentrifugiert und im Vak. eingedampft. Der getrocknete Rückstand wurde mit 90-proz. Alkohol aufgenommen, von wenig Unlöslichem abzentrifugiert und vorsichtig mit Aceton versetzt. Über Nacht schied sich im Eisschrank das *d,l*-Methionin, jedoch kein Natriumacetat ab. Ausb. 25 mg. Zur Reinigung wurde mit wenig Alkohol (96-proz.) versetzt und in der Wärme zur völligen Lösung einige Tropfen Wasser zugegeben; beim Erkalten schied sich das Methionin in großen Blättchen ab. Es wurde abzentrifugiert, mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und getrocknet. Schmp. 272—274°; der Mischschmelzpunkt mit *d,l*-Methionin (Schmp. 274—276°) lag bei 273—275°.

Zur Kontrolle wurde analysiert: 4.524 mg Sbst.: 6.590 mg CO_2 , 2.960 mg H_2O .

Ber. *d,l*-Methionin: C 40.23 %, H 7.43 %. Gef. C 39.73 %, H 7.32 %.

d,l-Methioninsulfoxid: C 36.33 %, H 6.71 %.