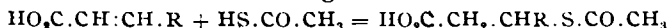


**244. Edmund Schjånberg: Pentensäuren und Thioessigsäure.**

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Stockholm.]

(Eingegangen am 18. September 1941.)

Nach einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wird Thioessigsäure an Säuren vom Typus  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{R}$  nach der Gleichung



angelernt. Der Schwefel tritt also immer an das am weitesten von der Carboxylgruppe entfernte Kohlenstoffatom. So verhalten sich Vinylessigsäure<sup>1)</sup>, Hydrosorbinsäure<sup>2)</sup>, Allylmalonsäure<sup>2)</sup> und die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Säuren. Die Acetylmercaptosäuren sind durch Verseifung in die entsprechenden Mercaptosäuren übergeführt worden, die durch Benzylierung und folgende Oxydation in Sulfin- und Sulfonosäuren übergeführt wurden. Durch direkte Oxydation der Mercaptosäuren mit Jod sind die entsprechenden Disulfidosäuren erhalten worden. Die dargestellten  $\gamma$ - und  $\delta$ -Mercaptosäuren sind durch Erhitzen in Thiolactone übergeführt worden. Die Hydrolyse der Lactone wird durch Wasserstoff-Ionen katalysiert, und die Reaktion führt bei  $\gamma$ -Lactonen nur zu einem Gleichgewicht<sup>3)</sup>. Für die flüssigen Verbindungen wurden die Brechungsindices und die Dichten bestimmt. Aus diesen Daten ist die Atomrefraktion des Schwefels berechnet worden.

**Beschreibung der Versuche.****1) Propylidenessigsäure und Thioessigsäure.**

Zu 25 g Propylidenessigsäure<sup>4)</sup> wurden 25 g Thioessigsäure<sup>5)</sup> gegeben. Eine Wärmetönung wurde nicht beobachtet. Am folgenden Tag wurden bei 2 mm zwischen 133° und 134° 39.5 g eines krystallisierenden Stoffes abdestilliert, der bei nochmaliger Destillation 37.5 g mit unverändertem Siedepunkt und dem Schmp. 43—45° lieferte.

0.0902 g Sbst.: 0.1574 g  $\text{CO}_2$ , 0.0556 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1402 g Sbst.:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entspr. 15.68 ccm 0.1019-n. NaOH. — 0.2261 g Sbst.: 12.64 ccm 0.1019-n. NaOH.



Ber. C 47.68, H 6.87, S 18.20, Äquiv.-Gew. 176.2.

Gef. „ 47.59, „ 6.90, „ 18.27, „ 175.5.

Zur Darstellung der  $\beta$ -Mercapto-valeriansäure wurden 35 g der beschriebenen Acetylverbindung mit 25 g Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser versetzt, und am folgenden Tag die Lösung mit 60 g konz. Schwefelsäure in derselben Menge Wasser angesäuert. Das abgeschiedene Öl wurde mit Äther aufgenommen und die wäBr. Lösung mit  $3 \times 75$  ccm Äther extrahiert. Der Äther wurde nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium abdestilliert und der Rückstand im Vak. destilliert. Erhalten 22.5 g  $\beta$ -Mercapto-valeriansäure vom Sdp. 108—110°.

0.0852 g Sbst.: 0.1393 g  $\text{CO}_2$ , 0.0573 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1302 g Sbst.:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entspr. 19.00 ccm 0.1019-n. NaOH — 0.2166 g Sbst.: 15.84 ccm 0.1019-n. NaOH, nach Ansäuern mit Salzsäure 17.20 ccm 0.0940-n. J-Lösung.

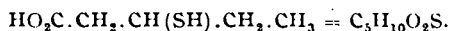
<sup>1)</sup> Holmberg u. Schjånberg, Ark. Kemi, Mineral., Geol. 14 A, Nr. 7 [1940].

<sup>2)</sup> Schjånberg, Svensk kem. Tidskr. 53, 282 [1941].

<sup>3)</sup> Das Ergebnis dieser kinetischen Untersuchung wird später in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden.

<sup>4)</sup> Nach Schjånberg, B. 70, 2385 [1937], dargestellt.

<sup>5)</sup> Schuchardts Thioessigsäure, durch Fraktionierung gereinigt. Jodäquiv.-Gew. 78—83.



Ber. C 44.73, H 7.51, S 23.90, Äquiv.-Gew. 134.1 (NaOH), 134.1 (J).

Gef. „ 44.59, „ 7.53, „ 23.84, „ 134.2 „ 134.0 „

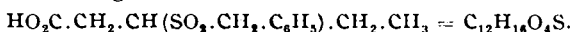
$n_D^{20}$  1.4784,  $d_4^{20}$  1.1014. Mol.-Refr. 34.50. Atom-Refr. des Schwefels 7.67<sup>\*)</sup>.

13.4 g  $\beta$ -Mercapto-valeriansäure in einer Lösung von 8 g Natriumhydroxyd in 70 ccm Wasser wurden mit 12.7 g Benzylchlorid in 150 ccm Alkohol versetzt, wobei unter geringer Wärmeeentwicklung eine homogene Lösung erhalten wurde. Von dieser wurde am folgenden Tag der Alkohol abdestilliert und 40 ccm 5-n. Salzsäure zugefügt. Die erhaltene Ölemulsion wurde mit  $3 \times 75$  ccm Äther extrahiert und dieser nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl krystallisierte nicht.

Die 100 ccm 1-n. Natriumhydroxyd entsprechende Menge Öl wurde mit 12 g Perhydrol in kleinen Anteilen versetzt, wobei eine geringe Erwärmung eintrat. Am folgenden Tag wurde die Lösung filtriert und mit 50 ccm 5-n. Salzsäure angesäuert. Es wurde ein Öl erhalten, welches im Vak. getrocknet nicht krystallisierte.

10 g dieses Öls, in Sodalösung gelöst, wurden unter Einleiten von Kohlensäure und Umrühren innerhalb von 2 Stdn. tropfenweise mit 4.4 g einer 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Am folgenden Tag wurde die filtrierte Lösung angesäuert, wobei 8.7 g Krystallpulver mit dem Äquiv.-Gew. 256.4 und dem Schmp. 135—137<sup>o</sup> abgeschieden wurden. Schmp. nach Umkrystallisieren aus Wasser 136—137<sup>o</sup>.

0.0880 g Sbst.: 0.1815 g  $\text{CO}_2$ , 0.0496 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1357 g Sbst.:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entspr. 10.59 ccm 0.1003-n. NaOH. — 0.2152 g Sbst.: 8.38 ccm 0.1003-n. NaOH.



Ber. C 56.21, H 6.30, S 12.51, Äquiv.-Gew. 256.2.

Gef. „ 56.25, „ 6.31, „ 12.55, „ 255.9.

Der Beweis dafür, daß  $\beta$ -substituierte Säuren entstanden waren, wurde dadurch erbracht, daß dieselbe  $\beta$ -Benzylsulfonyl-valeriansäure durch Oxydation der aus  $\beta$ -Chlor-valeriansäure und Benzylmercaptan erhaltenen  $\beta$ -Benzylsulfido-valeriansäure dargestellt werden konnte.

12.4 g Benzylmercaptan, mit 4 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser neutralisiert, wurden bei 0<sup>o</sup> mit 13.7 g  $\beta$ -Chlor-valeriansäure<sup>1)</sup> in 50 ccm Wasser und 4 g Natriumhydroxyd versetzt. Am folgenden Tag wurde die Lösung mit ein wenig Äther geklärt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Das erhaltene Öl wurde im Vak. getrocknet, konnte aber trotz starken Kühlens nicht zur Krystallisation gebracht werden. So viel von dem Öl, als zur Neutralisation 30 ccm 1-n. NaOH verbrauchte, wurde mit 3.8 g Perhydrol oxydiert. Die am folgenden Tag neutrale Lösung wurde mit 5-n. Salzsäure angesäuert. Das entstandene Öl krystallisierte nicht. Um die Sulfonylsäure zu erhalten, wurde anstatt mit Perhydrol dieselbe Menge Öl mit 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung unter Einleiten von Kohlensäure und Umrühren oxydiert. Das klare Filtrat lieferte am folgenden Tag mit Salzsäure angesäuert 5.7 g lufttrockne Krystalle vom Schmp. 134.5—137.0<sup>o</sup> und dem

<sup>\*)</sup> Die Atomrefraktion des Schwefels wurde berechnet, indem die Atomrefraktionen der übrigen im Molekül vorkommenden Atome addiert und die Summe von der Mol.-Refr. subtrahiert wurde. Die Werte für die Atomrefraktionen wurden aus Eisenlohrs Tabellen erhalten. Siehe Roth und Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch.

Äquiv.-Gew. 257.8. Nach Umkrystallisieren aus Wasser lag der Schmp. bei 135—136.5°.

0.1977 g Sbst.: 7.70 ccm 0.1003-n. NaOH.

$C_{12}H_{16}O_4S$ . Ber. Äquiv.-Gew. 256.2. Gef. Äquiv.-Gew. 256.1.

Eine essigsäure Lösung von 6 g  $\beta$ -Mercapto-valeriansäure in 100 ccm Wasser wurde mit Jod oxydiert. Die angesäuerte Lösung wurde bald trüb und gab, auf ein kleines Volumen eingedampft, eine etwas klebrige gelbliche Krystallmasse. Diese wurde auf einem Tonteller getrocknet und aus wenig Wasser umkrystallisiert. Nach Abkühlen wurde mit dem Rohprodukt gepimpft, jedoch immer noch eine klebrige Krystallmasse erhalten. Diese gab auf Tonteller und danach im Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet ein beinahe farbloses Reaktionsprodukt vom Schmp. 60—62°.

0.0882 g Sbst.: 0.1461 g  $CO_2$ , 0.0539 g  $H_2O$ . — 0.1274 g Sbst.:  $H_2SO_4$  entspr. 18.95 ccm 0.1012-n. NaOH. — 0.1224 g Sbst.: 7.98 ccm 0.1138-n. NaOH.

$[HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot S]_2 = C_{10}H_{18}O_4S_2$ .

Ber. C 45.07, H 6.81, S 24.08, Äquiv.-Gew. 133.1.

Gef. „ 45.17, „ 6.84, „ 24.13, „ 134.8.

## 2) $\beta$ -Äthyliden-propionsäure und Thioessigsäure.

Zu 25 g  $\beta$ -Äthyliden-propionsäure<sup>4)</sup> vom Sdp.<sub>7</sub> 87—88° wurden in kleinen Anteilen 25 g Thioessigsäure zugesetzt, wobei eine Temperatursteigerung auf 35° eintrat. Am folgenden Tag wurde die viscose Lösung destilliert und 38 g einer bei 4 mm zwischen 143° und 144° siedenden viscosen Flüssigkeit erhalten.

0.0888 g Sbst.: 0.1550 g  $CO_2$ , 0.0548 g  $H_2O$ . — 0.2081 g Sbst.:  $H_2SO_4$  entspr. 23.24 ccm 0.1019-n. NaOH. — 0.2431 g Sbst.: 13.58 ccm 0.1019-n. NaOH.

$HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3 = C_7H_{12}O_3S$ .

Ber. C 47.68, H 6.87, S 18.20. Äquiv.-Gew. 176.2.

Gef. „ 47.60, „ 6.91, „ 18.24, „ 175.7.

$n_D^{20}$  1.4880,  $d_4^{20}$  1.1394. Mol.-Refr. 44.54. Atom-Refr. des Schwefels 8.47.

Zur Darstellung der Mercaptosäure wurden 37.5 g des Acetylprodukts zu einer Lösung von 30 g Natriumhydroxyd in 250 ccm Wasser gegeben und die Lösung am folgenden Tag mit 75 g konz. Schwefelsäure in derselben Menge Wasser angesäuert. Die saure Lösung wurde mit  $3 \times 100$  ccm Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abgetrieben und der Rest im Vak. destilliert. 24.0 g Destillat mit dem Sdp.<sub>4</sub> 109—110°. Das gefundene Äquiv.-Gew. war 5% höher als das für die Mercaptosäure berechnete, was durch bei der Destillation gebildetes Lacton verursacht wurde. Durch Destillation bei 0.05 mm ging zwischen 90° und 91° ein lactonfreies Produkt über.

0.0925 g Sbst.: 0.1513 g  $CO_2$ , 0.0624 g  $H_2O$ . — 0.1721 g Sbst.:  $H_2SO_4$  entspr. 25.10 ccm 0.1019-n. NaOH. — 0.1407 g Sbst.: 10.42 ccm 0.1003-n. NaOH, nach Ansäuern mit Salzsäure 11.18 ccm 0.0932-n. J-Lösung.

$HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CH_3 = C_6H_{10}O_2S$ .

Ber. C 44.73, H 7.51, S 23.90, Äquiv.-Gew. 134.1 (NaOH), 134.1 (J).

Gef. „ 44.61, „ 7.55, „ 23.82, „ 134.6 „ 135.0 „

$n_D^{20}$  1.4802,  $d_4^{20}$  1.1020. Mol.-Refr. 34.59. Atom-Refr. des Schwefels 7.76.

Daß wirklich eine  $\gamma$ -Mercapto-valeriansäure vorlag, ging daraus hervor, daß die aus dieser dargestellte Benzylsulfonyl-valeriansäure mit der aus der  $\gamma$ -Chlor-valeriansäure dargestellten identisch war und daß die Mercapto-valeriansäure große Neigung zur Lacton-Bildung zeigte. Das

Thiolacton wurde dadurch dargestellt, daß 6.7 g Säure  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 160° gehalten wurden, wonach das gebildete Wasser abdestilliert und das homogene zwischen 214° und 216° siedende Destillat im Vak. destilliert wurde. Es entstanden 5.0 g  $\gamma$ -Thiovalerolacton, Sdp.<sub>g</sub> 85—86°, als farblose Flüssigkeit.

0.0982 g Sbst.: 0.1856 g CO<sub>2</sub>, 0.0607 g H<sub>2</sub>O. — 0.1609 g Sbst.: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entspr. 27.68 ccm 0.1003-*n*. NaOH. — 0.1533 g Sbst.: 15.00 ccm 0.1003-*n*. NaOH, nach 3 Tagen mit 1.59 ccm 0.1125-*n*. HCl zurücktitriert.

$\begin{array}{c} \text{S} \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 = \text{C}_5\text{H}_8\text{OS.} \end{array}$  Ber. C 51.67, H 6.94, S 27.61, Äquiv.-Gew. 116.1.  
Gef. „ 51.55, „ 6.92, „ 27.66, „ 115.6.  
 $n_D^{20}$  1.5028,  $d_4^{20}$  1.0975. Mol.-Refr. 31.27. Atom-Refr. des Schwefels 8.17.

6 g  $\gamma$ -Mercapto-valeriansäure wurden mit 4 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser gelöst und mit 6 g Benzylchlorid in 75 ccm Alkohol versetzt. Beim Umschütteln entstand mit geringer Wärmeentwicklung eine homogene Lösung. Am folgenden Tag wurde die Lösung mit Äther geklärt, der Alkohol abdestilliert und die Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert. Das abgeschiedene Öl konnte durch Lösen in Lauge und Füllen mit Salzsäure nicht zur Krystallisation gebracht werden. Auch durch Oxydation von 3.8 g (mit 18 ccm *n*-NaOH neutralisiert) mit 2.5 g Perhydrol, Klären der Lösung am folgenden Tag mit Äther und Ansäuern mit 2.5-*n*. Salzsäure wurde ebenfalls ein nicht krystallisierendes Öl erhalten. Dieses wurde mit Sodalösung neutralisiert und unter Umrühren und Einleiten von Kohlensäure mit 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert. Am folgenden Tag wurde das Mangandioxyd abfiltriert und das Filtrat mit 2.5-*n*. Salzsäure angesäuert. Die Lösung trübte sich, und es bildeten sich Krystalle. Diese hatten lufttrocken das Äquiv.-Gew. 262.7 und den Schmp. 126—128°. Aus Wasser umkrystallisiert: Schmp. 128—130°.

0.0860 g Sbst.: 0.1768 g CO<sub>2</sub>, 0.0484 g H<sub>2</sub>O. — 0.1351 g Sbst.: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entspr. 10.48 ccm 0.1003-*n*. NaOH. — 0.2058 g Sbst.: 7.03 ccm 0.1138-*n*. NaOH.

$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3 = \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S.}$

Ber. C 56.21, H 6.30, S 12.51, Äquiv.-Gew. 256.2.

Gef. „ 56.07, „ 6.30, „ 12.47, „ 257.3.

Dieselbe Verbindung wurde auch durch direkte Oxydation der  $\gamma$ -Benzylmercapto-valeriansäure mit 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung und bei der Oxydation des bei der Reaktion zwischen Benzylmercaptan und  $\gamma$ -Chlorvaleriansäure gebildeten Reaktionsprodukts erhalten.

10 g Benzylmercaptan in 50 ccm Wasser und 6 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser wurden bei 0° mit 10 g  $\gamma$ -Chlor-valeriansäure<sup>4)</sup> versetzt. Das am folgenden Tag bei Ansäuern mit Salzsäure erhaltene nicht krystallisierende Öl wurde auf gewöhnliche Weise mit 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert. Das gebildete Mangandioxyd wurde am folgenden Tag abfiltriert und die angesäuerte Lösung mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers krystallisierte das zurückgebliebene Öl bald. 4.9 g mit dem Äquiv.-Gew. 262.7 und dem Schmp. 126—130°. Aus wenig Wasser umkrystallisiert 4.1 g, Schmp. 128—130°.

0.2982 g Sbst.: 10.21 ccm 0.1138-*n*. NaOH. Äquiv.-Gew. 256.6 (ber. 256.2).

7.5 g  $\gamma$ -Acetylmercapto-valeriansäure wurden in 100 ccm 1-*n*. Natronlauge gelöst. Am folgenden Tag wurde die Lösung mit Essigsäure angesäuert und mit Jod oxydiert. Mit Salzsäure angesäuert, nahm die entstandene Emulsion zu, und es entstand bald ein Krystallbrei. Dieser wurde

abgesaugt und aus 100 ccm Wasser umkrystallisiert. Krystalle vom Schmp. 118—121°.

0.0816 g Sbst.: 0.1352 g CO<sub>2</sub>, 0.0499 g H<sub>2</sub>O. — 0.0670 g Sbst.: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entspr. 9.97 ccm 0.1012-n. NaOH. — 0.1107 g Sbst.: 7.35 ccm 0.1138-n. NaOH.

[HO<sub>2</sub>C.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).S]<sub>2</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>.

Ber. C 45.07, H 6.81, S 24.08, Äquiv.-Gew. 133.1.

Gef. „ 45.19, „ 6.84, „ 24.14, „ 132.4.

### 3) Allylessigsäure und Thioessigsäure.

40 g Allylessigsäure<sup>4)</sup> wurden in kleinen Anteilen mit 40 g Thioessigsäure versetzt. Nach 30 Min., als ungefähr ein Drittel der Thioessigsäure zugesetzt worden war, stieg die Temperatur trotz Kühlung mit Wasser sehr schnell auf 115°. Als die Temperatur der Mischung auf 50° gesunken war, wurde noch Thioessigsäure zugesetzt, wobei die Temperatur auf 30° sank und dann schnell auf 90° stieg. Es waren dann ungefähr 25 g Thioessigsäure zugesetzt worden. Als die Temperatur wieder fiel, wurde der Rest der Thioessigsäure zugesetzt. Bei 40° krystallisierte die ganze Mischung. Nach dem Trocknen auf Filtrierpapier 67.5 g. Nach Umkrystallisation aus Benzol wurden 60.5 g mit dem Schmp. 52.5—54° erhalten.

0.0814 g Sbst.: 0.1419 g CO<sub>2</sub>, 0.0502 g H<sub>2</sub>O. — 0.1308 g Sbst.: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entspr. 14.21 ccm 0.1045-n. NaOH. — 0.2377 g Sbst.: 12.85 ccm 0.1045-n. NaOH.

HO<sub>2</sub>C.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S.CO.CH<sub>3</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S.

Ber. C 47.68, H 6.87, S 18.20, Äquiv.-Gew. 176.2.

Gef. „ 47.55, „ 6.90, „ 18.20, „ 177.0.

17.6 g des Acetylprodukts wurden mit 12 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser verseift. Am folgenden Tag wurde die Lösung mit 30 g konz. Schwefelsäure in derselben Menge Wasser angesäuert und mit 3×100 ccm Äther extrahiert, welcher nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium abdestilliert wurde. Der beim Abkühlen krystallisierende Rest wurde destilliert. 11.1 g Destillat vom Sdp<sub>0.8</sub> 110—112° und dem Schmp. 23.5—25°.

0.0851 g Sbst.: 0.1395 g CO<sub>2</sub>, 0.0574 g H<sub>2</sub>O. — 0.1503 g Sbst.: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entspr. 21.39 ccm 0.1045-n. NaOH. — 0.2376 g Sbst.: 16.79 ccm 0.1045-n. NaOH, mit Salzsäure angesäuert 19.01 ccm 0.0925-n. J-Lösung.

HO<sub>2</sub>C.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.SH = C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S.

Ber. C 44.73, H 7.51, S 23.90, Äquiv.-Gew. 134.1 (NaOH), 134.1 (J).

Gef. „ 44.71, „ 7.55, „ 23.84, „ 135.4 „ 135.1 „

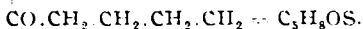
n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4882, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.1195. Mol.-Refr. 34.53. Atom-Refr. des Schwefels 7.70.

Bei der Anlagerung der Thioessigsäure an Allylessigsäure können entweder eine γ- oder eine δ-substituierte Säure oder beide entstehen. Daß sich nur eine δ-Säure bildete, ging außer aus dem unten beschriebenen Oxydationsversuch mit der benzylierten Mercaptosäure daraus hervor, daß die Säure sich zwar in ein Lacton überführen ließ, aber dies nur schwer, und daß die erhaltene Verbindung in ihren Eigenschaften von dem oben in dieser Arbeit beschriebenen γ-Thiolacton verschieden war.

Die Mercaptosäure wurde 1 Stde. auf 160° erhitzt, wonach bei der Destillation ein gelbes Destillat zwischen 200° und 210° erhalten wurde. Dieses wurde mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und 2-mal im Vak. destilliert (Sdp<sub>12</sub> 105—106°, Sdp<sub>2.5</sub> 79—80°).

0.0923 g Sbst.: 0.1745 g CO<sub>2</sub>, 0.0575 g H<sub>2</sub>O. — 0.1536 g Sbst.: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entspr. 25.41 ccm 0.1045-n. NaOH. — 0.1587 g Sbst.: 20.00 ccm 0.1045-n. NaOH, nach 3 Tagen mit 6.48 ccm 0.1125-n. HCl zurücktitriert.

S



Ber. C 51.67, H 6.94, S 27.61, Äquiv.-Gew. 116.1.

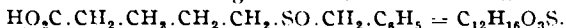
Gef. „ 51.56, „ 6.97, „ 27.71, „ 116.6.

 $n_D^{20}$  1.5314,  $d_4^{20}$  1.1550. Mol-Refr. 31.12. Atom-Refr. des Schwefels 8.02.

Das erhaltene  $\delta$ -Thiolacton unterschied sich von dem  $\gamma$ -Thiolacton dadurch, daß es in einer 0.1-n. Salzsäure-Lösung in 1 Stde. bei 45° bis zu etwa 75% und am nächsten Tag vollständig in Säure übergegangen war, während der Übergang des  $\gamma$ -Lactons in die entsprechende Säure viel langsamer und nur teilweise erfolgte<sup>7)</sup>.

17.6 g  $\delta$ -Acetylmercapto-valeriansäure und 12 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser wurden mit 12.7 g Benzylchlorid in 150 ccm Alkohol versetzt. Am folgenden Tag wurde der Alkohol abdestilliert und die Lösung mit 60 ccm 5-n. Salzsäure angesäuert. Das gebildete Öl krystallisierte nicht. 15 g desselben wurden mit 65 ccm 1-n. Natronlauge neutralisiert und mit 8 g in kleinen Anteilen zugesetztem Perhydrol oxydiert. Aus der am folgenden Tag angesäuerten Lösung fiel ein Öl aus, welches bald krystallisierte und 12 g lufttrockene Krystalle lieferte. Schmp. 118—120°.

0.0884 g Sbst.: 0.1935 g  $\text{CO}_2$ , 0.0532 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1312 g Sbst.:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entspr. 10.92 ccm 0.1003-n. NaOH. — 0.2343 g Sbst.: 9.74 ccm 0.1003-n. NaOH.

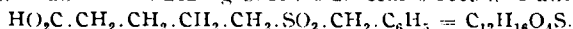


Ber. C 59.95, H 6.71, S 13.35, Äquiv.-Gew. 240.2.

Gef. „ 59.70, „ 6.73, „ 13.38, „ 240.0.

6 g  $\delta$ -Benzylsulfino-valeriansäure wurden in 50 ccm Wasser und 3.5 g Soda gelöst und auf übliche Weise mit 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert. Die filtrierte Lösung wurde am folgenden Tag mit Salzsäure angesäuert. 5.5 g lufttrockene Krystalle, die, aus 100 ccm Wasser umkrystallisiert, 5.1 g mit dem Schmp. 141—143° lieferten. Die erhaltene Sulfon säure war also in ihrem Schmelzpunkt von der aus der entsprechenden  $\gamma$ -Säure erhaltenen verschieden.

0.0860 g Sbst.: 0.1782 g  $\text{CO}_2$ , 0.0487 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1171 g Sbst.:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entspr. 9.08 ccm 0.1003-n. NaOH. — 0.2124 g Sbst.: 8.28 ccm 0.1003-n. NaOH.

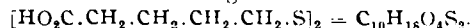


Ber. C 56.21, H 6.30, S 12.51, Äquiv.-Gew. 256.2.

Gef. „ 56.51, „ 6.34, „ 12.47, „ 255.9.

6.5 g  $\delta$ -Mercapto-valeriansäure in 100 ccm verd. Essigsäure wurden mit Jod oxydiert. Mit Salzsäure angesäuert wurden gelbliche Krystalle gebildet, welche nach dem Umkrystallisieren aus Wasser vollständig farblos wurden. Schmp. 88—90°.

0.0807 g Sbst.: 0.1335 g  $\text{CO}_2$ , 0.0493 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1307 g Sbst.:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entspr. 19.53 ccm 0.1003-n. NaOH. — 0.1203 g Sbst.: 8.02 ccm 0.1138-n. NaOH.



Ber. C 45.07, H 6.81, S 24.08, Äquiv.-Gew. 133.1.

Gef. „ 45.12, „ 6.83, „ 24.02, „ 131.8.

#### $\alpha$ -Mercapto-valeriansäure.

$\alpha$ -Mercapto-valeriansäure wurde teils aus  $\alpha$ -Brom-valeriansäure<sup>8)</sup> und Kaliumxanthogenat nach Bernton<sup>9)</sup>, teils aus  $\alpha$ -Brom-

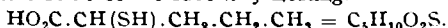
<sup>7)</sup> Das Ergebnis dieser Untersuchung wird später veröffentlicht werden.

<sup>8)</sup> Aus Valeriansäure, Brom und Phosphor auf die übliche Weise dargestellt.

<sup>9)</sup> Dissertat., Lund 1932, S. 15. Vergl. Holmberg, Journ. prakt. Chem. [2] 71, 273 [1905].

valeriansäure und Natriumsulphydrat dargestellt. Im letzteren Fall wurden 24 g  $\alpha$ -Brom-valeriansäure in 40 ccm Wasser und 20 g Soda gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von 6 g Natriumhydroxyd in 40 g Wasser zugesetzt. Nach 3-stdg. Erhitzung auf dem Wasserbad wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Dieser wurde abdestilliert und der Rückstand im Vak. destilliert. Es wurden bei 0.8 mm zwischen 84° und 85° 9.2 g erhalten. Die Ausbeute war infolge von Nebenreaktionen schlecht.

0.0841 g Subst.: 0.1376 g  $\text{CO}_2$ , 0.0565 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1409 g Subst.:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entspr. 20.04 ccm 0.1045-n. NaOH. — 0.1796 g Subst.: 11.70 ccm 0.1138-n. NaOH, mit Salzsäure angesäuert 10.30 ccm 0.1300-n. J-Lösung.



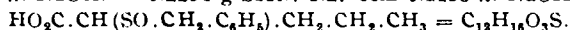
Ber. C 44.73, H 7.51, S 23.90, Äquiv.-Gew. 134.1 (NaOH), 134.1 (J).

Gef. „ 44.61, „ 7.52, „ 23.82, „ 134.8 „ , 134.1 „ .

$n_D^{20}$  1.4752,  $d_4^{20}$  1.0939. Mol.-Refr. 34.56. Atom-Refr. des Schwefels 7.73.

5 g  $\alpha$ -Mercapto-valeriansäure wurden in 40 ccm Wasser und 3 g Natriumhydroxyd gelöst und mit 5 g Benzylchlorid in 60 ccm Alkohol versetzt. Nach 2 Tagen wurde der Alkohol abdestilliert und die Lösung angesäuert. Das abgeschiedene Öl wurde abgetrennt, konnte aber nicht zur Krystallisation gebracht werden. 8.5 g wurden mit 35 ccm 1-n. NaOH neutralisiert und mit 3.7 g Perhydrol in kleinen Anteilen versetzt. Am folgenden Tag wurde die Lösung mit Äther geklärt und mit 5-n. Salzsäure angesäuert, wodurch sich ein Öl abschied, welches bald in eine Krystallmasse überging. 7.1 g lufttrocken mit dem Äquiv.-Gew. 236.0. Beim Umkrystallisieren aus 150 ccm Wasser fielen 6.4 g weiße Krystallschuppen mit dem Schmp. 130—131.5° aus.

0.0829 g Subst.: 0.1822 g  $\text{CO}_2$ , 0.0500 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1362 g Subst.:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entspr. 11.31 ccm 0.1003-n. NaOH. — 0.2251 g Subst.: 8.27 ccm 0.1138-n. NaOH.



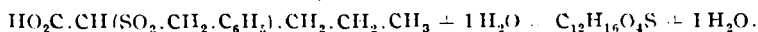
Ber. C 59.95, H 6.71, S 13.35, Äquiv.-Gew. 240.2.

Gef. „ 59.94, „ 6.75, „ 13.35, „ 239.3.

1.2 g  $\alpha$ -Benzylsulfino-valeriansäure wurden in 15 ccm Wasser und 1.0 g Soda gelöst und mit 15 ccm 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert. Am folgenden Tag wurde die filtrierte Lösung mit Salzsäure angesäuert. Das abgeschiedene Öl lieferte nach 2 Tagen 1.0 g Krystalle vom Schmp. 43—46° und dem Äquiv.-Gew. 277.0, entsprechend einer Sulfonosäure mit 1 Mol. Krystallwasser.

Für die Darstellung einer größeren Menge wurden 5.6 g nicht krystallisierte  $\alpha$ -Benzylmercapto-valeriansäure mit Soda in 50 ccm Wasser neutralisiert und mit 135 ccm 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert. Am folgenden Tag wurde die Lösung filtriert und angesäuert. Das abgeschiedene Öl krystallisierte nicht, die Ölemulsion wurde daher mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium wurde der Äther abdestilliert. Der nicht krystallisierende Rückstand wurde in 2-n. Natronlauge gelöst, die alkal. Lösung mit Äther geschüttelt und mit 5-n. Salzsäure angesäuert. Nach 1 Woche konnte ein Krystallbrei abgesaugt werden. Dieser wurde in kochendem Wasser gelöst und mit dem früher erhaltenen Produkt vom Äquiv.-Gew. 277.0 geimpft. Es trat sofort Krystallisation ein. Nach 2 Tagen wurden feine Krystallschuppen abfiltriert. 3.8 g lufttrocken. Schmp. 46.0—47.5°.

0.0859 g Sbst.: 0.1655 g CO<sub>2</sub>, 0.0511 g H<sub>2</sub>O. — 0.1287 g Sbst.: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entspr. 9.40 ccm 0.1003-n. NaOH. — 0.2365 g Sbst.: 7.61 ccm 0.1138-n. NaOH.



Ber. C 52.52, H 6.62, S 11.69, Äquiv.-Gew. 274.2.

Gef. „ 52.55, „ 6.66, „ 11.74, „ 273.2.

Über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vak. getrocknet, zeigte die Verbindung den Schmp. 114–116°.

0.0901 g Sbst.: 0.1853 g CO<sub>2</sub>, 0.0506 g H<sub>2</sub>O. — 0.1251 g Sbst.: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entspr. 9.30 ccm 0.1045-n. NaOH. — 0.2982 g Sbst.: 10.27 ccm 0.1138-n. NaOH.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 56.21, H 6.30, S 12.51, Äquiv.-Gew. 256.2.

Gef. „ 56.10, „ 6.28, „ 12.45, „ 255.1.

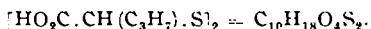
Eine schwach angesäuerte Lösung von 5 g α-Mercapto-valeriansäure in 100 ccm Wasser wurde mit Jod oxydiert. Mit Salzsäure angesäuert, wurde ein gelbliches Krystallpulver erhalten, welches nach Umkrystallisieren aus 100 ccm Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 55–59° lieferte.

Substanz	Sdp.	Schmp.	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Mol.-Refr.	S' Atom-Refr.	Mittelwert
Thioglykolsäure .....	—	—	1.3255	1.5050	20.61	7.64	—
α-Mercapto-propionsäure <sup>10)</sup> ..	101–101.5° (12) <sup>11)</sup>	—	1.1938	1.4810	25.30	7.71	—
β-Mercapto-propionsäure <sup>1)</sup> ...	85–86° (3)	—	1.2199	1.4921	25.24	7.65	—
α-Mercapto-buttersäure <sup>10)</sup> ...	112.5–113.0° (12)	—	1.1357	1.4791	30.00	7.79	—
β-Mercapto-buttersäure <sup>1)</sup> .....	87–88° (2.5)	—	1.1371	1.4782	29.91	7.70	—
γ-Mercapto-buttersäure <sup>1)</sup> ...	85–87° (0.05)	—	1.1630	1.4912	29.94	7.73	—
α-Mercapto-valeriansäure .....	84–85° (0.8)	—	1.0939	1.4752	34.56	7.73	—
β-Mercapto-valeriansäure .....	108–110° (4)	—	1.1014	1.4784	34.50	7.67	—
γ-Mercapto-valeriansäure .....	90–91° (0.05)	—	1.1020	1.4802	34.59	7.76	—
δ-Mercapto-valeriansäure .....	110–112° (0.8)	23.5–25°	1.1195	1.4882	34.53	7.70	—
γ-Mercapto-capronsäure .....	101–102° (0.15)	—	1.0775	1.4810	39.16	7.72	7.71
β-Acetylmercapto-propionsäure <sup>1)</sup> .....	127–128° (3)	52–54°	—	—	—	—	—
β-Acetylmercapto-buttersäure <sup>1)</sup> .....	129–130° (3)	—	1.1755	1.4902	39.89	8.45	—
γ-Acetylmercapto-buttersäure <sup>1)</sup> .....	138.5–139.0° (3)	—	1.1864	1.4949	39.85	8.41	—
β-Acetylmercapto-valeriansäure .....	133–134° (2)	43–45°	—	—	—	—	—
γ-Acetylmercapto-valeriansäure .....	143–144° (4)	—	1.1394	1.4880	44.54	8.47	8.44
δ-Acetylmercapto-valeriansäure .....	—	52.5–54°	—	—	—	—	—
γ-Thiobutylolacton <sup>1)</sup> .....	55–56° (3.5)	—	1.1778	1.5242	26.53	8.05	—
γ-Thiovalerolacton .....	214–216°	—	1.0975	1.5028	31.27	8.17	—
δ-Thiovalerolacton .....	85–86° (8)	—	—	—	—	—	—
δ-Thiovalerolacton .....	105–106° (12)	—	1.1550	1.5314	31.12	8.02	—
γ-Thiocaprolacton <sup>2)</sup> .....	100–101° (8)	—	1.0683	1.5013	35.91	8.19	8.13

<sup>10)</sup> Nach Bernton aus entsprechender bromsubstituierter Säure und Kalium-xanthogenat dargestellt.

<sup>11)</sup> Druck in mm.

0.0897 g Sbst.: 0.1484 g CO<sub>2</sub>, 0.0550 g H<sub>2</sub>O. — 0.1328 g Sbst.: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entspr. 19.71 ccm 0.1003-n. NaOH. — 0.1484 g Sbst.: 9.68 ccm 0.1138-n. NaOH.



Ber. C 45.07, H 6.81, S 24.08, Äquiv.-Gew. 133.1.

Gef. „ 45.12, „ 6.86, „ 23.86, „ 134.7.

In der Tafel sind die physikalischen Eigenschaften für die in dieser Arbeit untersuchten Stoffe und für einige andere Mercaptosäuren, ihre Acetylderivate und einige Thiolactone zusammengestellt.

Wie aus der Tafel hervorgeht, ist die Atomrefraktion des Schwefels in den Mercaptosäuren 7.71 und unabhängig von der Stellung der Mercapto-Gruppe zu der Carboxylgruppe. So verhält es sich auch bei den acetylsubstituierten Mercaptosäuren, wo die Atomrefraktion bedeutend größer, nämlich 8.44, ist, während sowohl bei  $\gamma$ - als auch bei  $\delta$ -Lactonen die Atomrefraktion des Schwefels trotz der Ringbildung nur 8.13 ist.

Bei den von Sjöberg<sup>12)</sup> untersuchten Schwefelverbindungen sind die Verhältnisse dieselben. Die Atomrefraktion des Schwefels ist in den Mercaptoverbindungen am kleinsten, ungefähr 7.60, in den Acetylmercaptoverbindungen am größten, ungefähr 8.25, während bei den Verbindungen mit dem Schwefel-Atom im Ring die Atomrefraktion nur ungefähr 8.00 ist.

## 245. Egon Elöd, Hans Nowotny und Helmut Zahn: Über die Einlagerung von Schwermetallsulfiden in Keratinfasern.

[Aus d. Institut für Textil- u. Gerbereichemie d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 25. September 1941.)

Die Frage der Bedeutung des Cystins für die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Keratine hat erheblich an Interesse gewonnen. Im Gegensatz zu den Anschauungen, wie sie vor allem von J. B. Speakman<sup>1)</sup> und A. Schöberl<sup>2)</sup> vertreten werden, haben wir<sup>3)</sup> vorgeschlagen, von der Auffassung des ausschließlich konstitutiven Einbaues von Cystin als Brückenglied zwischen Peptidrosten abzugehen und auch einen Einbau in die Hauptketten, ferner einen nur einseitigen seitlichen Einbau anzunehmen, wobei der Schwefel teilweise nach Art eines Vulkanisators eine Vernetzung der Micellen und Micellenfransen bewirkt.

Unsere Ergebnisse bei der kinetischen und strukturellen Untersuchung der von J. B. Speakman<sup>4)</sup> gefundenen Quecksilberreaktion der Wolle

<sup>12)</sup> Dissertat., Lund 1941, S. 120. Vergl. auch den Wert der Atom-Refr. des Schwefels in Nylén u. Olsen, Svensk kem. Tidskr. **53**, 274 [1941].

<sup>1)</sup> Journ. Textile Inst. **27**, P 231 [1936].

<sup>2)</sup> Angew. Chem. **54**, 313 [1941]; vergl. a. B. **74**, 1225 [1941].

<sup>3)</sup> E. Elöd, H. Nowotny u. H. Zahn, Melliand Textilber. **21**, 385, 617 [1940]; Kolloid-Ztschr. **93**, 50 [1940], **95**, 81 [1941]; E. Elöd, Kolloid-Ztschr. **96**, 284 [1941].

<sup>4)</sup> Nature [London] **132**, 930 [1933].