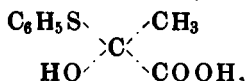


374. R. Escales und E. Baumann: Ueber Verbindungen des Phenylmercaptans mit Ketonensäuren.

(Eingegangen am 29. Juni.)

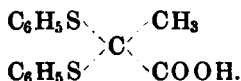
1. Phenylmercaptan und Brenztraubensäure.

Bringt man gleiche Moleküle Brenztraubensäure und Phenylmercaptan zusammen, so entsteht unter starker Erwärmung das früher beschriebene Additionsproduct, die Phenylmercaptanbrenztraubensäure



welche bei 87° schmilzt, und, wie alle Additionsproducte der Brenztraubensäure mit Mercaptan sehr leicht zersetzlich ist<sup>1)</sup>.

$\alpha$ -Dithiophenylpropionsäure (Phenylmercaptolbrenztraubensäure),



Diese Säure entsteht, wenn man über das Additionsproduct von Phenylmercaptan und Brenztraubensäure bei Wasserbadtemperatur trockenes Salzsäuregas leitet<sup>2)</sup>. Zweckmässiger lässt man die Salzsäure auf ein Gemenge von 3 Mol. Phenylmercaptan und 2 Mol. Brenztraubensäure einwirken. Dabei erhält man fast genau die dem angewandten Phenylmercaptan entsprechende Menge der neuen Säure. Die Reaction ist bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade nach  $\frac{1}{4}$  Stunde beendigt. Das nach dem Erkalten erstarrte Reactionproduct wird mit Soda gelöst; aus dieser Lösung fällt Salzsäure die bald krystallinisch erstarrende Säure aus, welche durch Umkrystallisiren aus Petroläther in sternförmig vereinigten Nadelchen gewonnen wird. Die reine Säure schmilzt bei 116—117°. Spuren von Beimengungen von Phenyldisulfid oder anderen Stoffen erniedrigen den Schmelzpunkt um einige Grade, welcher aus diesem Grunde früher bei 114 bis 115° (l. c.) gefunden wurde.

Die Dithiophenylpropionsäure erhält man auch direct bei mehrstündigem Erhitzen des Additionsproductes von Phenylmercaptan und Brenztraubensäure auf Wasserbadtemperatur, doch ist die Umwandlung hierbei keine vollständige. Sie entsteht immer, wenn das Ad-

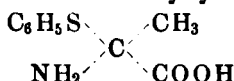
<sup>1)</sup> E. Baumann, diese Berichte XVIII, 262.

<sup>2)</sup> Vergl. E. Baumann, diese Berichte XVIII, 883.

ditionsproduct in der Wärme mit wasserentziehenden Mitteln behandelt wird. Als ersteres mit wasserfreier Blausäure einige Stunden auf 100° erwärmt wurde, trat nur diese Umwandlung ein; die dabei gebildete Dithiophenylpropionsäure war vollkommen rein.

Die in Wasser unlösliche Säure löst sich leicht in Weingeist, Aether, Benzol, etwas schwerer in Petroläther. Bei stärkerem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zersetzt sie sich unter Mercaptanabspaltung und Bildung unkrystallisirbarer Producte. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht bei schwachem Erwärmen eine schön violette Färbung, welche auf Wasserzusatz verschwindet. Gegen wässrige Säuren und Alkalien ist die Verbindung sehr beständig. Kochende Salzsäure ist fast ohne Einwirkung; erst beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140—150° im geschlossenen Rohr tritt Zersetzung ein unter Bildung schwarzer Massen; aber auch hierbei wurde nur wenig Mercaptan abgespalten. Durch mehrstündiges Kochen mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge wird die Säure nicht angegriffen. Die Abspaltung von Phenylmercaptan erfolgt dagegen leicht bei der Einwirkung von Natriumamalgam in wässriger Lösung oder von Zinn und Salzsäure auf die in Alkohol gelöste Säure.

Versuche, durch Einwirkung von trockenem oder alkoholischem Ammoniak die Abspaltung eines Moleküls Mercaptan zu erzielen, und zu dem früher beschriebenen Phenylcystein<sup>1)</sup>

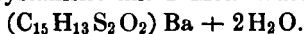


zu gelangen, führten nicht zum Ziel.

Leitet man trocknes Ammoniak bei 140—150° über das Ammonsalz der Säure, so findet nur geringe Abspaltung von Mercaptan statt. Alkoholisches Ammoniak wirkt bei 140—150° noch gar nicht ein, bei etwa 200° dagegen findet völlige Zersetzung statt unter Abspaltung von viel Mercaptan und Phenyldisulfid.

Die Salze der Dithiophenylpropionsäure mit Alkalien sind in Wasser leicht löslich, unlöslich in überschüssigem Alkali. Alle übrigen Salze sind in Wasser schwer oder nicht löslich. Das Natriumsalz krystallisirt aus der concentrirten Lösung in blumenkohlartigen Krystallmassen (gefunden Na 7.32 pCt., für  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{S}_2\text{O}_2\text{Na}$  berechnet 7.37 pCt.).

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser löslich; es krystallisirt mit 2 Mol. Wasser:



Der Aethylester ist ein in Wasser untersinkendes dickes Oel, und nicht ohne Zersetzung flüchtig. Das Chlorid ist gleichfalls flüssig

<sup>1)</sup> Baumann, diese Berichte XVIII, 892; Zeitschr. phys. Chem. 5, 337.

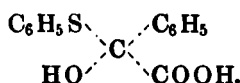
und nicht destillirbar. Das aus dem Chlorid gewonnene Amid ( $C_{15}H_{13}S_2O, NH_2$ ) krystallisirt aus Alkohol in dicken Nadeln und Prismen vom Schmelzpunkt  $92-93^\circ$ .

Analyse:

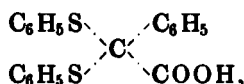
	Berechnet		Gefunden		
$C_{15}$	180	62.3	62.7	—	— pCt.
$H_{15}$	15	5.2	5.3	—	— >
$S_2$	64	22.1	—	21.99	— >
$N$	14	4.8	—	—	4.8 >
$O$	16	—	—	—	— >
	<hr/>				
	289				

## 2. Phenylmercaptan und Benzoylameisensäure.

Die Benzoylameisensäure verbindet sich mit Phenylmercaptan unter Erwärmung zu dem früher beschriebenen Additionsproduct (l. c.):



Bei Behandlung dieses Körpers mit trockner Salzsäure entsteht die Dithiophenylphenyllessigsäure:



welche das vollkommene Analogon der Dithiophenylpropionsäure darstellt und wie diese gereinigt wird. Sie ist nicht in Wasser, leicht in Aether, Weingeist, Chloroform, Eisessig, schwer in Benzol und sehr schwer in Petroläther löslich. Aus der heissen Lösung in Benzol krystallisirt die Säure mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Benzol, das langsam bei niedriger Temperatur, schnell bei  $100^\circ$  entweicht. Sie schmilzt bei  $143^\circ$  und spaltet bei weiterem Erhitzen Mercaptan ab.

Analyse:

	Berechnet		Gefunden		
$C_{20}$	240	68.18	68.37	68.23	— pCt.
$H_{16}$	16	4.54	4.57	4.60	— >
$S_2$	64	18.18	—	—	18.08 >
$O_2$	32	9.09	—	—	— >
	<hr/>				
	352				

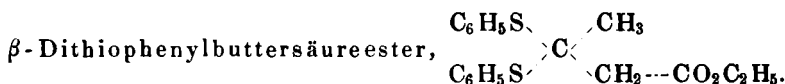
Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser leicht, in überschüssigem Alkali unlöslich. Das Kaliumsalz krystallisirt in harten Krusten mit  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Wasser, das bei  $100^\circ$  entweicht:

	Ber. für $C_{30}H_{15}S_2O_2K + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
Krystallwasser	6.93	6.21 pCt.
	für trockenes Salz	
Kalium	10.0	9.8 »

Die übrigen Salze sind in Wasser unlöslich. Die Säure ist gegen Alkalien und Säuren ebenso beständig, wie die Dithiophenylpropionsäure.

### 3. Phenylmercaptan und Acetessigester.

Acetessigester giebt mit den Mercaptanen keine Additionsverbindung. Löst man ein bei niederer Temperatur festes Mercaptan z. B. *p*-Bromphenylmercaptan in Acetessigester auf und stellt die Mischung beider Körper über Schwefelsäure im Vacuum, so krystallisirt nach einiger Zeit das reine Mercaptan aus.



Leitet man trockene Salzsäure in eine Mischung von Phenylmercaptan (2 Moleküle) und Acetessigester (1 Molekül), so trübt sich die Flüssigkeit nach einigen Minuten unter Erwärmung durch abgedehntes Wasser. Die Reaction tritt hier langsamer und weniger heftig ein als bei der Vereinigung der Mercaptane mit der Brenztraubensäure, den Aldehyden und den Ketonen der Fettreihe. Trotzdem ist es zweckmässig, die Temperatur nicht über 60—70° steigen zu lassen; die Reaction ist beendet, wenn man die Mischung nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Durchleiten der Salzsäure noch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Das ölige Reactionsproduct wird mit Wasser und Sodalösung gewaschen; in der Regel erstarrt es hierbei zu einer fettigen Krystallmasse, welche am besten aus warmem Weingeist umkrystallisirt wird.

Wenn bei der Darstellung die Temperatur bis 100° steigt oder die Reaction durch Wärmezufuhr von Aussen beschleunigt wird, so erstarrt das Reactionsproduct nicht mehr oder nur theilweise und erst nach längerem Stehen, in Folge einer Umlagerung der erst gebildeten Substanz. Diese Substanz zeigt übrigens genau die Zusammensetzung des krystallisirten Esters und liefert bei der Spaltung dieselben Producte wie letzterer, allerdings in geringerer Ausbeute. Sie ist daher wohl als ein Gemenge des krystallisirten Esters mit einem flüssigen Umwandlungsproducte anzusehen.

Der  $\beta$ -Dithiophenylbuttersäureester stellt aus Alkohol krystallisirt, perlmutterglänzende Blättchen dar, aus der Lösung in Petroläther erhält man durchsichtige, lange Prismen; er ist in Wasser unlöslich,

leicht in Aether, Benzol, Chloroform, weniger leicht in Petroläther und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Weingeist löslich. Er schmilzt bei 57—58°.

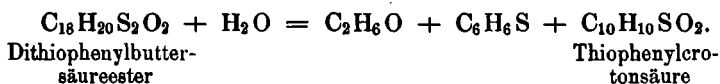
Analyse:

	Berechnet		Gefunden	
C <sub>18</sub>	216	65.06	64.92	— pCt.
H <sub>20</sub>	20	6.02	6.1	— „
S <sub>2</sub>	64	19.26	—	19.1 „
O <sub>2</sub>	32	—	—	— „
	332			

Der Ester ist weder für sich noch mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird er einige Zeit über 100° erwärmt, so geht er in das oben erwähnte flüssige Product über. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht beim Erwärmen eine schön kirschrothe Färbung.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, zeigt sich keine Färbung, sondern allmähliche Zersetzung unter Abspaltung von Mercaptan. Concentrirte Salzsäure wirkt auch bei längerem Kochen so gut wie gar nicht ein.

Durch Alkalien wird der Ester beim Erwärmen sehr leicht verseift; dabei erhält man aber nicht die Dithiophenylbuttersäure, sondern, indem zugleich ein Molekül Mercaptan austritt, Thiophenylcrotonsäure. Diese Zersetzung verläuft im Sinne der folgenden Gleichung:



$\beta$ -Thiophenylcrotonsäure,  $\text{CH}_3\text{---C}(\text{SC}_6\text{H}_5) = \text{CH---COOH}$ .

Die Darstellung dieser Säure aus dem Dithiophenylbuttersäureester gelingt am besten nach folgendem Verfahren: 10 Theile des Esters werden in 50 Theilen Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und allmählich 50 Theile verdünnte Natronlauge (von 10 pCt. NaOH) zugefügt. Das Erwärmen wird so lange fortgesetzt, bis eine Probe der Lösung beim Verdünnen mit Wasser kein Oel mehr abscheidet, sondern nur noch schwach getrübt wird. Die Zersetzung ist nach  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde beendigt. Durch Zusatz von Wasser und Salzsäure erhält man die neue Säure mit Mercaptan durchtränkt, als einen krystallinischen Niederschlag. Das beigemengte Mercaptan wird durch Destillation mit Wasserdampf beseitigt, und die Säure aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an Thiophenylcrotonsäure beträgt ungefähr die Hälfte des Gewichtes von dem angewendeten Ester. Längeres Erhitzen verringert die Ausbeute in Folge weiterer Zersetzung der Thiophenylcrotonsäure. Die Säure krystallisirt aus heissem

Alkohol in grossen Tafeln; sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in Benzol, Petroleumäther ziemlich leicht, in 50 Theilen kaltem, leicht in heissem Weingeist löslich. Sie schmilzt bei 176—177°, wobei sie unter Kohlensäureentwicklung zerfällt.

Analyse:

	Berechnet		Gefunden		
C <sub>10</sub>	120	61.86	61.5	61.8	— pCt.
H <sub>10</sub>	10	5.16	5.13	5.41	— „
S	32	16.49	—	—	16.48 „
O <sub>2</sub>	32	—	—	—	— „

194

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich; aus ihrer Lösung wird in der Kälte durch Kohlensäure der grösste Theil der freien Säure gefällt; in der Wärme treibt letztere die Kohlensäure aus. Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln mit 2 Molekülen Wasser (Krystallwasser; berechnet 6.83 pCt., gefunden 6.55 pCt.). Die Baryumbestimmung ergab 26.16 pCt. Baryum (Theorie 26.27 pCt. Baryum) für trockenes Salz. Die meisten übrigen Salze sind in Wasser unlöslich; Silber, Blei, Quecksilbersalze erzeugen in der Lösung des Baryumsalzes weisse Niederschläge; Kupferacetat giebt eine hellgrüne, Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Die Analyse des gefällten, amorphen Silbersalzes liess 35.38 pCt. Silber (Theorie 35.66) finden.

Die Thiophenylcrotonsäure giebt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine schön kirschrothe Färbung. Beim Kochen mit Kalilauge wird Mercaptan abgespalten; die Zersetzung schreitet aber nur langsam fort. Selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Kalilauge auf 135° ist die Zersetzung unvollständig, und man gewinnt etwa die Hälfte der unzersetzten Säure wieder. Neben dem Mercaptan tritt als Spaltungsproduct Aceton auf und eine sehr geringe Menge einer in Aether löslichen Säure (Tetrolsäure?). Mit Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure (in alkoholischer Lösung) wird gleichfalls Mercaptan abgespalten. Brom wird unter starker Erwärmung direct aufgenommen, indem zugleich Kohlensäure abgespalten und eine indifferente Bromverbindung gebildet wird, welche aus der Lösung in Chloroform allmählich krystallisirt.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt die Thiophenylcrotonsäure glatt in Kohlendioxyd und ein farbloses Oel, das bei 206 bis 210° siedet und einen eigenthümlichen, ätherischen Geruch besitzt. Die Kohlensäureentwicklung beginnt schon beim Schmelzen der Säure; es ist indessen längeres Erhitzen bis zum Siedepunkt des Oeles erforderlich, damit die Zersetzung vollständig wird. Das Spaltungspro-

duct erstarrt in diesem Falle nach der Destillation nicht mehr. Die Analyse führte, wie zu erwarten war, zu der Formel eines Thiophenylpropylens,  $C_6H_5S---C_3H_5$ .

	Berechnet	Gefunden		
C <sub>9</sub>	108	72.00	71.54	— pCt.
H <sub>10</sub>	10	6.66	6.55	— „
S	32	21.33	—	21.31 „
	150			

Das Thiophenylpropylen ist mit Wasserdämpfen flüchtig; es färbt sich in der Kälte mit Schwefelsäure blau, beim Erwärmen wird die Färbung schmutzig violett. Mit Brom entsteht ein allmählich krystallisirendes Additionsproduct, wie es scheint derselbe Körper, welcher aus Thiophenylcrotonsäure mit Brom gebildet wird.

Die Zersetzung des  $\beta$ -Dithiophenylbuttersäureesters durch Alkalien ist analog der Spaltung der Dichlorbuttersäure, welche bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester gebildet wird und mit Wasser alsbald weiter zerfällt, indem, wie Froehlich und Geuther<sup>1)</sup> gezeigt haben, zwei isomere Chlorcrotonsäuren entstehen. Diese durch ihre Schmelzpunkte, Löslichkeit, Flüchtigkeit scharf unterscheidbaren Säuren wurden früher für isomere Körper von verschiedener Constitution gehalten und als  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure (Schmelzp. 59.5°) und  $\beta$ -Chlorcrotonsäure (Schmelzp. 94.5°) bezeichnet. Neuerdings hat Friedrich<sup>2)</sup> gefunden, dass die beiden Säuren in ihrem chemischen Verhalten nicht verschieden sind, insofern bei ihrer Zersetzung genau dieselben Producte entstehen. Es liegt somit nach Friedrich bei diesen Körpern das durch unsere Formeln nicht definirbare Isomerieverhältniss vor, welches besonders bei den ungesättigten Säuren häufiger gefunden wurde. Mit dieser Auffassung stehen auch Beobachtungen von Fittig und Roeder<sup>3)</sup> über die isomeren Crotonsäuren in Einklang.

Es war zunächst von Interesse, festzustellen, ob bei der Verseifung des  $\beta$ -Dithiophenylbuttersäureesters neben der früher beschriebenen eine isomere Thiophenylcrotonsäure gebildet wird. Zu diesem Zwecke wurden 40 g des Esters in der oben geschilderten Weise verseift und die dabei gewonnene Säure durch Krystallisiren aus Alkohol gereinigt. Nach 2—3 maligem Umkrystallisiren wurden 14 g der bei

<sup>1)</sup> Jahresber. Chem. 1869, 545 und 1871, 575.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 219, 363.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 2592.

176—177° schmelzenden Thiophenylcrotonsäure rein erhalten. Beim Verdunsten aller alkoholischen Mutterlaugen wurden circa 6 g einer unreineren Säure gewonnen, die schon bei 120° anfang zu schmelzen und in Alkohol leichter löslich als die andere Säure erschien. Zur weiteren Reinigung wurde diese Säure mit Barytwasser neutralisirt und die Lösung des Barytsalzes verdunstet, wobei amorphe Niederschläge sich absetzen; da das Salz nach dem Eindampfen der Lösung nicht krystallisirte, wurde die Säure wieder abgeschieden und von Neuem aus Alkohol krystallisirt, dabei wurden weitere 3 g der bei 176° schmelzenden Säure rein erhalten; aus den Mutterlaugen resultirte schliesslich etwas mehr als 2 g einer Säure, welche bei 142—145° schmolz und in Alkohol wesentlich leichter als die höher schmelzende Säure sich löste. Die Analyse zeigte, dass auch diese Säure genau die Zusammensetzung der Thiophenylcrotonsäure besass.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>10</sub>	120	61.86	61.82 pCt.
H <sub>10</sub>	10	5.16	5.17 >
S	32	16.49	— >
O <sub>2</sub>	32	—	— >

Da aber im Uebrigen Verschiedenheiten dieser Säuren von der höher schmelzenden nicht constatirt werden konnten, so wollen wir noch dahingestellt sein lassen, ob hier überhaupt isomere Säuren vorliegen; die Schmelzpunkts- und die Löslichkeitsunterschiede könnten in Anbetracht der geringen Menge der zuletzt gewonnenen Säure auch wohl auf Spuren von Beimengungen bezogen werden, welche nicht völlig entfernt werden konnten.

Eine weitere Aufklärung hierüber versprach die Darstellung der Thiophenylcrotonsäure aus den beiden Chlorcrotonsäuren zu liefern.

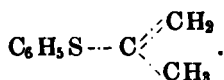
Bei der Darstellung dieser Säuren nach der Vorschrift von Geuther (l. c.) erhielten wir reichliche Mengen der bei 59.5° schmelzenden  $\beta$ -Chlorcrotonsäure, dagegen nur geringe Ausbeute an der Säure vom Schmelzpunkt 94°.

Das Natriumsalz der ersteren gab beim Erhitzen mit der äquivalenten Menge Natriumphenylmercaptid in alkoholischer Lösung eine gute Ausbeute einer Säure, welche in jeder Hinsicht identisch ist mit der bei 176° schmelzenden Thiophenylcrotonsäure.

Dagegen lieferte bei gleicher Behandlung das Natriumsalz der bei 94° schmelzenden Chlorcrotonsäure nur eine geringe Menge einer Säure, welche mit der Thiophenylcrotonsäure grösste Aehnlichkeit, aber einen niedrigeren Schmelzpunkt als diese zeigte. Da es möglich ist, dass diese Säure nicht völlig rein gewonnen wurde, muss dieser Versuch unter günstigeren Bedingungen wiederholt werden.

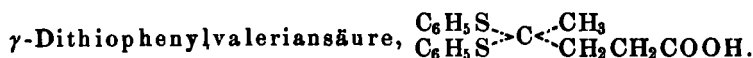


Aus dem Vorstehenden erhellt, dass die beschriebene Thiophenylcrotonsäure als  $\beta$ -Säure zu bezeichnen ist; ihrem Spaltungsproducte kommt daher die Constitution des tertiären Thiophenylpropylens zu



#### 4. Phenylmercaptan und Lävulinsäure.

Die Lävulinsäure giebt keine Additionsverbindung mit den Mercaptanen, verhält sich also wie der Acetessigester in dieser Beziehung.



Bei der Einwirkung von trockener Salzsäure auf ein Gemenge von Lävulinsäure und Phenylmercaptan tritt die Reaction wie beim Acetessigester ein. Das Reactionsproduct wird mit Soda gelöst; aus der filtrirten Lösung fällt Salzsäure die in Wasser unlösliche Säure, welche aus einer Mischung von Chloroform und Aether in stark lichtbrechenden, glänzenden Prismen krystallisirt.

Die Säure ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht, in Petroläther schwieriger und in Wasser nicht löslich; sie schmilzt bei 68—69° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Abspaltung von Mercaptan.

Analyse:

	Berechnet		Gefunden		
C <sub>17</sub>	204	64.15	63.85	63.92	— pCt.
H <sub>18</sub>	18	5.66	5.67	5.84	— „
S <sub>2</sub>	64	20.12	—	—	19.84 „
O <sub>2</sub>	32	—	—	—	— „
	318				

Die Alkalisalze lösen sich leicht in Wasser; aus ihren Lösungen werden sie durch Alkalilaugen abgeschieden. Die übrigen Salze sind in Wasser unlöslich. Das aus der Lösung des Natriumsalzes durch Chlorbaryum gefällte Baryumsalz ist ein weisser, undeutlich krystallinischer Niederschlag, in Wasser fast unlöslich. Die Analyse des trockenen Salzes gab 17.57 pCt. Baryum (für (C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ba berechnet 17.72 pCt. Baryum).

Die Dithiophenylvaleriansäure ist gegen Alkalien ebenso beständig wie die Dithiophenylpropionsäure. Gegen Säuren zeigt sie dagegen ein ganz anderes Verhalten als die Mercaptanderivate der bisher untersuchten Ketonsäuren; schon bei schwachem Erwärmen derselben mit concentrirter Salzsäure tritt völlige Zersetzung in Lävulinsäure und Phenylmercaptan ein. Das letztere wird durch Destillation leicht abgetrennt. Aus dem

Destillationsrückstände wurde die Lävulinsäure mit Aether ausgehüttelt und in Silbersalz übergeführt; die Silberbestimmung ergab 48.2 pCt. Silber, während das lävulinsäure Silber 48.4 pCt. verlangt.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass  $\beta$ - und  $\gamma$ -Keton-säuren mit den Mercaptanen sich nicht direct vereinigen, während  $\alpha$ -Keton-säuren und deren Derivate (Brenztraubensäure, Benzoylameisen-säure, Isatin) unter Erwärmung mit den Mercaptanen zusammentreten.

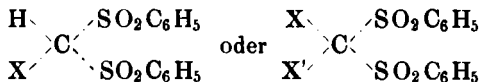
Die unter Wasserabspaltung aus den Keton-säuren und den Mercaptanen gebildeten Verbindungen zeigen sehr bemerkenswerthe Unterschiede in ihrem Verhalten gegen Säuren und Alkalien.

Die Mercaptolderivate der  $\alpha$ -Keton-säuren sind die beständigsten unter diesen Verbindungen; sie werden weder von Alkalien noch von Säuren verändert.

Die entsprechende Verbindung der  $\beta$ -Keton-säuren ist gegen Säuren so beständig wie die vorhergehenden Substanzen, wird aber von Alkalien leicht zerlegt unter Abspaltung der Hälfte des Mercaptans.

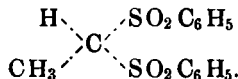
Die Mercaptolverbindung der  $\gamma$ -Säure ist wieder gegen Alkalien beständig, wird aber durch Säuren<sup>1)</sup> leicht in Mercaptan und Keton-säure gespalten.

Weitere Unterschiede dieser Verbindungen scheint ihre Oxydation zu liefern; diese ist bei den Keton-säurederivaten nicht so leicht auszuführen als bei den Mercaptanderivaten der Aldehyde und Ketone, welche mehr oder weniger glatt zu Disulfonen von der Zusammen-setzung:



oxydirt werden können.

Die Dithiophenylpropionsäure liefert bei geeigneter Oxydation keine Säure, sondern das Disulfon des Aethylidens:



Wir werden über unsere in dieser Richtung angestellten Versuche in einer folgenden Mittheilung berichten.

Freiburg i./B., 24. Juni 1886.

<sup>1)</sup> Die leichtere Zersetzbarkeit von Lävulinsäurederivaten durch Salzsäure ist auch bei der Phenylhydrazinverbindung von E. Fischer und Jourdan (diese Berichte XVI, 2241) und bei der Isonitrosoverbindung von A. Müller (diese Berichte XVI, 1617) beobachtet worden.