

zusatz. Dauer der Belichtungen in Quarzgefäßen mit der Quarzquecksilberlampe 10 Stunden. Dauer der Sonnenbestrahlung in Glasgefäßen bei Zimmertemperatur zwei Monate, bei Siedehitze drei Wochen. Während sonst die Säuren größtenteils unverändert blieben, war in dem letzten Falle die Allosäure zur Cinnamyliden-essigsäure isomerisiert worden. Jodhaltige Benzollösungen der Cinnamyliden-essigsäure blieben bei zweimonatlicher Bestrahlung mit Sonnenlicht unverändert.

Der Methylester der Cinnamyliden-essigsäure (Schmp. 71°) wurde nach der Vorschrift von Hinrichsen¹⁾ bereitet.

Der Methylester der *allo*-Cinnamyliden-essigsäure, dargestellt durch 7-stündiges Kochen von 10 g Säure mit 100 g Methylalkohol und 10 g Schwefelsäure, ist ein Öl, das bei -80° nicht erstarrt.

0.1990 g Sbst.: 0.5560 g CO₂, 0.1125 g H₂O. — 0.2550 g Sbst.: 0.7107 g CO₂, 0.1490 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₂. Ber. C 76.59, H 6.38.
Gef. » 76.24, 76.10, » 6.28, 6.50.

Der mit einer Spur Jod versetzte Allo-Ester erstarrt bei zweitägiger Belichtung zu dem Ester der Cinnamyliden-essigsäure. Wird der letztere bei Gegenwart von Luft belichtet, so zerfließt er allmählich unter baldiger Abspaltung von Benzaldehyd.

450. K. Fries und H. Mengel: Über δ -Thio- γ -valerolacton.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 13. November 1912.)

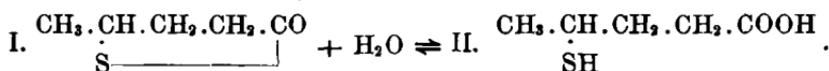
Seit längerer Zeit sind wir mit vergleichenden Versuchen über Mercaptancarbonsäuren beschäftigt. Im Verlauf dieser Untersuchungen fanden wir, daß die γ -Mercaptan-carbonsäuren, wie man es erwarten konnte, leicht unter Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls lactonartige Verbindungen, Thiolactone, bilden.

Rein aliphatische Thiolactone sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben. Dagegen kennt man in der aromatischen Reihe geschwefelte Abkömmlinge des Phthalids, das Thiophthalid²⁾ und das Dithiophthalid³⁾.

¹⁾ A. 336, 198 [1904]. ²⁾ Graebe, A. 247, 298.

³⁾ Gabriel und Leupold, B. 31, 2647 [1898].

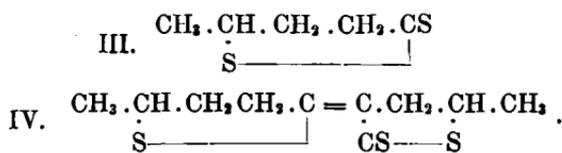
Thiolactone lassen sich unmittelbar durch Schwefelung der Lactone mittels Phosphorpentasulfid gewinnen. Aus Valerolacton erhält man so das Thio- γ -valerolacton (I), das mit wäßrigen Alkalien zur γ -Mercapto-valeriansäure (II) gespalten wird, die, mit Mineralsäuren behandelt, das Thiolacton zurückbildet:



Neben dem Thiovalerolacton entsteht bei der Schwefelung das dem Dithiophthalid entsprechende Dithio- γ -valerolacton (III), das sich dadurch auszeichnet, daß es unter dem Einfluß kondensierender Mittel eine prächtig krystallisierende Verbindung von roter Farbe bildet, deren Entstehung durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



Ihre Konstitution wird durch Formel IV wiedergegeben, sie ist ein Abkömmling des Divalerolactons:



Die dem Kondensationsprodukt IV entsprechende methylfreie Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_3$ haben vor Jahren Gabriel und Day¹⁾ durch Behandeln von γ -Chlor-butyronitril mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat erhalten. F. Weigert²⁾ hat ihre Konstitution ermittelt. Die Annahme, daß bei ihrer Bildung das Dithiobutolacton als Zwischenprodukt auftritt, gewinnt durch unsere Beobachtung an Wahrscheinlichkeit. Was an diesen Kondensationsprodukten besonders auffällt, das ist ihre kräftig rote Farbe, die sie als aliphatische Verbindungen zeigen.

Experimentelles.

Thio- γ -valerolacton (I).

10 g γ -Valerolacton werden in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben mit 3 g frisch destilliertem Phosphorpentasulfid versetzt. Das Gemisch wird dann am Steigrohr im Ölbad auf etwa 120° erhitzt, wobei unter Aufsieden und Rotfärbung der Flüssigkeit Reaktion eintritt. Nun werden möglichst schnell unter Umschütteln nach und nach noch 3 g Phosphorpentasulfid eingetragen. Die Temperatur wird dabei

¹⁾ B. 23, 2491 [1890].

²⁾ B. 34, 3386 [1901].

bis auf 130° gesteigert. Mehrere solcher Ansätze vereinigt man sofort nach Beendigung des Eintragens, versetzt mit Wasser und unterwirft das Ganze der Wasserdampfdestillation. Dabei geht ein orange-farbenes, in Wasser schwer lösliches Öl von unangenehmem Geruch über, das mit Äther extrahiert wird. Nach dem Trocknen des Ätherauszuges mit wasserfreiem Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wird das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Es geht bei einem Druck von 15 mm kontinuierlich zwischen 95° und 120° über und stellt ein Gemisch von einfach- und zweifach-geschwefeltem γ -Valerolacton dar, in dem das letztere überwiegt. Die Ausbeute schwankt zwischen 4 g und 6 g aus je 10 g Valerolacton.

Zur Gewinnung des Monothio- γ -valerolactons wird das unter 15 mm Druck bis 118° übergehende Produkt in der folgenden Weise verarbeitet:

8 g Schwefellacton-Gemisch werden mit 50 ccm 33-prozentiger Kalilauge versetzt und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei geht der größte Teil des Öls in Lösung; ein kleiner, intensiv rot gefärbter Rest bleibt ungelöst. Er stellt das Kondensationsprodukt des Dithio- γ -valerolactons dar, das Trithio-di- γ -valerolacton. Durch Ausäthern aus der alkalischen Lösung wird es entfernt. Seine Menge ist gering, 0.3 g. Der größte Teil des im Gemisch enthaltenen Dithiolactons tauscht beim Verkochen mit Alkali den doppelt gebundenen Schwefel gegen Sauerstoff aus und geht in Monothio-lacton über, das in der alkalischen Lösung zum Salz der γ -Valerian-mercaptansäure aufgespalten wird. Dabei findet gleichzeitig Oxydation statt zum Salz der zugehörigen Disulfidsäure. Zur Reduktion versetzt man daher die ausgeätherte, alkalische Lösung zweckmäßig mit 5—6 g Natriumsulfid (ein Überschuß ist nicht von Schaden) und kocht sie $\frac{1}{2}$ Stunde, dann säuert man mit Salzsäure stark an, wobei sich das einfach-geschwefelte Lacton ölig abscheidet. Es ist etwas verunreinigt mit geringen Mengen des roten Kondensationsproduktes, die sich in dem starken Alkali gelöst hatten. Das Öl wird mit Äther aufgenommen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Sdp._{20mm} 94—95°. Die Ausbeute beträgt 5 g.

0.1448 g Sbst.: 0.2728 g CO₂, 0.0912 g H₂O. — 0.1002 g Sbst.: 0.2002 g BaSO₄.

C₃H₈OS. Ber. C 51.66, H 6.94, S 27.61.

Gef. » 51.34, » 7.05, » 27.43.

Das Thio-valerolacton ist farblos, in der Verdünnung von angenehmem, aromatischem Geruch. In kalten, wäßrigen Alkalien ist es schwer löslich, beim Erwärmen tritt dagegen leicht Spaltung zur Mercaptansäure ein.

Dithio- γ -valerolacton (III).

Der Teil des Schwefelungsproduktes, der bei 15 mm Druck zwischen 118° und 120° übergeht, ist Dithiovalerolacton, das zur Reinigung nochmals fraktioniert wird, es geht dann bei 120° über. Aus 16 g Gemisch kann man so 7 g zweifach-geschwefeltes Lacton erhalten.

0.1442 g Sbst.: 0.5073 g BaSO₄.

C₅H₈S₂. Ber. S 48.51. Gef. S 48.30.

Das Dithiolacton ist ein orangefarbenes, dickes Öl von unangenehmem Geruch. Gegen kaltes, wäßriges Alkali ist es ziemlich widerstandsfähig. Beim Kochen mit Alkalien geht es aber größtenteils in Lösung. Ein unlöslich verbleibender Teil besteht aus dem nachher beschriebenen Kondensationsprodukt C₁₀H₁₄S₂. Kocht man die alkalische Lösung längere Zeit, dann wird Schwefel durch Sauerstoff ersetzt; beim Ansäuern entweicht Schwefelwasserstoff, und es scheidet sich das Monothio- γ -valerolacton aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Dithiolacton mit hellgelber Farbe.

Trithio-di- γ -valerolacton (IV).

Versetzt man 0.5 g Dithio- γ -valerolacton mit etwa 2 g Natriummethylat (10-proz.), so tritt bald intensive Rotfärbung der Lösung ein. Sodann scheidet sich ein rotes Öl ab, das beim Schütteln erstarrt; schließlich, nach etwa 2—3 Stunden, bildet die ganze Masse einen roten Krystallbrei. Man verdünnt mit Wasser und saugt ab. Das entstandene Kondensationsprodukt läßt sich aus Benzin in schönen, roten, prismatischen Krystallen gewinnen, die büschelförmig angeordnet sind. Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren 77°. Die Ausbeute ist mit der theoretischen fast übereinstimmend.

0.1455 g Sbst.: 0.2806 g CO₂, 0.0776 g H₂O. — 0.0990 g Sbst.: 0.3042 g BaSO₄.

C₁₀H₁₄S₂. Ber. C 52.10, H 6.13, S 41.78.

Gef. » 52.60, » 5.97, » 42.19.

Das Trithio-di-valerolacton ist in Benzol leicht löslich mit weinroter Farbe, in Eisessig, Alkohol und in Äther weniger leicht, mäßig in Benzin. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich gelb mit einem Stich ins Grüne.

Gegen starkes, wäßriges Alkali, auch beim Erhitzen, ist das Kondensationsprodukt beständig. Versetzt man die rote, alkoholische Lösung mit starker Lauge, dann geht die Farbe in hellgelb über. Auf Säurezusatz fällt das unveränderte Trithiodivalerolacton wieder aus.