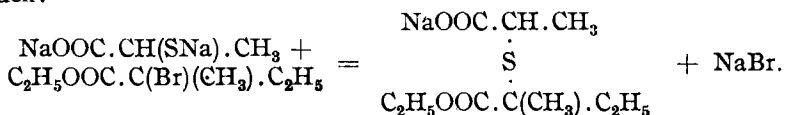


197. R. Ahlberg: Über die  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha,\alpha'$ -thiodilactylsäure.

(Eingegangen am 9. März 1925.)

In meiner Untersuchung über die Umwandlungsmöglichkeit der Sulfongruppe ( $-\text{SO}_2-$ ) in die Enolform<sup>1)</sup> brauchte ich als Ausgangsmaterial die  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha,\alpha'$ -thiodilactylsäure. Sie konnte mit guter Ausbeute aus Thiomilchsäure und Brom-methyl-äthyl-essigsäureester erhalten werden:



Da sie zwei ungleichwertige unsymmetrische  $\alpha$ -Kohlenstoffatome hat, muß sie in zwei Racemformen auftreten. Bei ihrer Isolierung traten aber gleich Schwierigkeiten auf. Freilich krystallisierte ungefähr die Hälfte der Säuremenge aus der Wasserlösung aus, und zwar ziemlich unabhängig von der Konzentration: Krystallmasse (1), Mutterlauge (2). Durch Umkrystallisieren konnte jedoch keine reine Säure erhalten werden. (Die höchste erreichbare Schmelztemperatur betrug  $112-115^\circ$  und wurde nach fünf Umkrystallisationen erreicht.) Die Reindarstellung wurde aber unter Zuhilfenahme des sauren Kaliumsalzes ermöglicht. Auf die Weise konnte also die eine Racemform mit dem Schmp.  $133^\circ$  in reinem Zustand erhalten werden. Aus der Säure-Mutterlauge (2) war jedoch kein reines Produkt herstellbar.

Da ich aber die verschiedenen Formen dieser Säure als Ausgangsmaterial brauchte, wurde das Suchen nach einer zuverlässigen Trennungsmethode jahrelang fortgesetzt. So wurde gefunden, daß die hochschmelzende Racemsäure ein schwerlösliches, gut krystallisierendes und nicht zerlegbares saures Brucinsalz gab, das ein beinahe vollständiges Abscheiden der genannten Säure ermöglichte. Aus der Mutterlauge des Brucinsalzes wurde dann über das saure Kaliumsalz eine niedriger schmelzende Säure gewonnen. Dieses so erhaltene Produkt variierte aber sowohl der Menge wie der erreichbaren Reinheit nach in einer bisher ganz unerklärlichen Weise.

Bei der näheren Untersuchung dieses Produktes wurde gefunden, daß es sich tatsächlich um zwei Säuren handelte, von denen bei verschiedenen Synthesen bald die eine, bald die andere in überwiegender Menge gebildet wurde. Die eine hat den Schmp.  $93^\circ$ , die andere, wahrscheinlich nicht ganz reine, schmilzt bei  $86-89^\circ$ . Sie sind einander sehr ähnlich und unterscheiden sich voneinander am meisten durch ihre sauren Cinchonidinsalze, von denen das eine (aus der Säure mit dem Schmp.  $86-89^\circ$ ) schön krystallisiert, während das andere nur als Öl erhalten worden ist.

Ungefähr gleichzeitig mit der Auffindung der beiden Formen mit niedrigeren Schmelzpunkten wurde eine andere Tatsache festgestellt, die eine wechselnde Zusammensetzung des Reaktionsproduktes beweist. Das gebildete Estersäure-Produkt destilliert in einem Temperaturintervall von  $15-20^\circ$  über und kann nicht durch wiederholte Destillation zu konstantem Siedepunkt gebracht werden. Nun wurde aber gefunden, daß man das

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 107, 282 [1924].

Temperaturintervall für das Überdestillieren der Estersäure um etwa  $10^{\circ}$  verschieben kann, wenn man mit einem etwa 10-proz. Überschuß an Thiomilchsäure im Verhältnis zum Natrium arbeitet. Die erhaltene Estersäure ist also als ein Gemisch von stereoisomeren Estersäuren mit verschiedenen Siedepunkten zu betrachten.

Außer den drei oben erwähnten Formen ist wahrscheinlich noch eine vierte Form aufgefunden worden, die bezüglich Löslichkeit und Schmelzpunkt der Substanz mit dem Schmp.  $133^{\circ}$  ähnelt. Da die  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha,\alpha'$ -thiodilactylsäure somit wahrscheinlich in vier verschiedenen inaktiven Formen vorkommt, und da es weiter zu erwarten ist, daß sie sämtlich Racemformen sind, scheint mir die Aufgabe, Trennungsmethoden und charakteristische Eigenschaften für die zwölf verschiedenen Formen aufzufinden, noch sehr schwierig. Dies vor allem, weil ich nur begrenzte Möglichkeit habe, die Ausbeuten der Synthesen zugunsten einer gewünschten Form zu verschieben, und weil die Ausgangsmaterialien wegen ihres teilweise hohen Preises nur in begrenzter Menge zugänglich sind. Da ich aber auf Grund meiner früheren Untersuchungen über die  $\alpha,\alpha'$ -Thio-dibuttersäure vermuten konnte, daß auch diese Säure mit ihren zwei gleichwertigen unsymmetrischen Kohlenstoffatomen in mehr als zwei inaktiven Formen erhältlich sein sollte, und da hier teilweise Mesoformen anstatt Racemformen zu erwarten waren, bin ich zu der Untersuchung dieser Säure übergegangen.

Da somit die Untersuchung der  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha,\alpha'$ -thiodilactylsäure eine Zeitlang unterbrochen wird, ohne daß die Anzahl der verschiedenen Formen festgestellt worden ist, sei hier außer den schon erwähnten Tatsachen nur die Herstellung des Estersäure-Gemisches näher beschrieben.

In 60 g absol. Alkohol wurden 4.6 g (2 Gramm-Atome) Natrium gelöst, nach Abkühlen 11.2 g (1.06 Mol.)  $\alpha$ -Thiomilchsäure und nach neuem Köhlen 20.9 g (0.1 Mol.)  $\alpha$ -Brom-methyl-äthyl-essigsäure zugesetzt. Unter schwacher Selbsterwärmung trat die Reaktion ein. Nach 2-stdg. Kochen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade wurde der Alkohol im Schwefelsäure-Bade größtenteils abdestilliert, Wasser und Schwefelsäure wurden zugesetzt, die Estersäure mit Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert. Es wurden 19 g mit dem Sdp.<sub>10</sub>  $165-180^{\circ}$  (81% der theoretischen Ausbeute) erhalten.

0.5667 g des Destillats verbrauchten 22.82 ccm 0.1063-n. NaOH.

Äquiv.-Gew. für  $C_{10}H_{18}O_4S$ . Ber. 234. Gef. 235.

Die Estersäure ist eine dickflüssige Substanz, die immer mit schwach gelblicher Farbe erhalten worden ist.

Der Kungliga Fysiografiska Sällskapet zu Lund möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank für die Mittel aussprechen, mit denen sie diese Arbeit unterstützt hat.