

**339. Bror Holmberg und Wilhelm Rosén:  
Stereochemische Studien, X.: Über *l*-Menthyl-xanthogenamide.**

(Eingegangen am 27. Juli 1925.)

Nachdem die von E. Bamberger und W. Lodter<sup>1)</sup> angegebene Methode zur Darstellung von Xanthogenaten der Terpenalkohole durch die Einführung von Toluol<sup>2)</sup> oder Xylol<sup>3)</sup> als Lösungsmittel von L. Tschugaeff verbessert worden war, sind diese Salze in vielen Fällen leicht zugänglich geworden, und die aus ihnen mittels Methyljodids oder Dimethylsulfats entstehenden *S*-Methylester haben wegen ihr es glatten Zerfalls bei höherer Temperatur in ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxysulfid und Methylmercaptan (oder in bestimmtem Umfange auch in Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol) einen gewissen Wert für die Terpenchemie gewonnen. Eine analoge Zersetzung, nämlich in Terpene, Kohlenoxysulfid und Ammoniak, erleiden die Xanthogenamide oder Thionurethane der Terpenalkohole bei der trocknen Destillation, wie ebenfalls Tschugaeff<sup>4)</sup> gefunden hat. Solche Thionurethane wurden von ihm durch Einwirkung von alkohol. Ammoniak auf die *S*-Methylester dargestellt, während B. Holmberg und E. Sunesson<sup>5)</sup> unter Anwendung einer von dem Erstgenannten bei der Äthyl-xanthogen-essigsäure aufgefundenen Reaktion<sup>6)</sup> aus dem Natrium-xanthogenat des Sulfitlaugen-Borneols ein Bornyl-xanthogenamid in der Weise darstellten, daß sie die durch Umsatz von diesem Salz in wäßriger Lösung mit Chloracetat gewonnene Bornyl-xanthogen-essigsäure mit ebenfalls wäßrigem Ammoniak zersetzten.

Da das Verfahren von Holmberg und Sunesson dank dem Arbeiten mit wäßrigen statt alkohol. Lösungen sehr bequem ist, haben wir im hiesigen Laboratorium zu prüfen begonnen, inwieweit es allgemein brauchbar ist. Bei diesen Versuchen haben bis jetzt B. Holmberg und W. Rosén<sup>7)</sup>, die von inaktivem Borneol ausgingen, eine Anzahl von *O*-Bornyl-thionurethanen oder Bornyl-xanthogenamiden dargestellt und mit Hilfe dieser Reaktionsfolge gleichzeitig die Gegenwart von schwach rechtsdrehendem Borneol in einem hauptsächlich aus Kiefernholz gewonnenen Nadelholzteer nachweisen können. In einer Fußnote zu der zitierten Abhandlung erwähnten wir, daß wir auch mit Menthol gute Resultate erhalten haben, und da unsere bezüglichen Versuche jetzt, insoweit es sich um die Darstellung der betreffenden Xanthogenamide handelt, abgeschlossen sind, erlauben wir uns hiermit, etwas Näheres darüber mitzuteilen.

Aus dem gewöhnlichen oder *l*-Menthol haben wir zunächst die *l*-Menthyl-xanthogen-essigsäure bereitet; da sie aber nur als dickflüssiges Öl erhältlich war, haben wir sie nicht weiter untersucht, sondern statt ihrer das zugehörige *l*-Menthyl-xanthogen-acetamid in analysenreiner Form dargestellt. Aus der *l*-Menthyl-xanthogen-essigsäure wurden mittels der betreffenden Basen in wäßrigen Lösungen die *l*-*O*-Menthyl-, *l*-*O*-Menthyl-*N*-methyl- und *l*-*O*-Menthyl-*N*-dimethyl-xanthogenamide oder

1) B. 23, 214 [1890].    2) B. 32, 3332 [1899].    3) B. 33, 3118 [1900].

4) B. 35, 2473 [1902].

5) Svensk Kemisk Tidskrift 35, 226 [1923]; C. 1924, I 1773.

6) J. pr. 2) 71, 272 [1905].

7) Svensk Kemisk Tidskrift 36, 204 [1924]; C. 1925, I 1183.

-thionurethane in krystallisiertem Zustand gewonnen und etwas näher studiert, während die entsprechenden Äthyl- und Diäthyl-derivate, die nur als Öle erhalten werden konnten, nicht weiter verarbeitet wurden. Dies war auch der Fall bei dem neben anderen öligen Produkten beim Erhitzen der *l*-Menthyl-xanthogen-essigsäure mit Anilin entstehenden Phenyl-derivat.

Von den zahlreichen Reaktionen, zu welchen die Thion-urethane befähigt sind, haben wir in erster Linie die Einwirkung der *l*-Menthyl-xanthogenamide auf Brom-essigsäure<sup>8)</sup> untersucht in der Hoffnung, einige neue Beiträge zur Kenntnis der Menthylbromide liefern zu können; dies ist uns auch insofern gelungen, als wir aus allen hier erwähnten drei Xanthogenamiden dabei rechtsdrehende Menthylbromid-Präparate erhalten haben, während frühere Versuche, Bromide des *l*-Menthols darzustellen, im allgemeinen inaktive oder mehr oder weniger linksdrehende Verbindungen ergeben hatten<sup>9)</sup>, und nur bei einem Versuch mit Phosphor-pentabromid und *l*-Menthol ein sehr schwach rechtsdrehendes Bromid entstanden war<sup>10)</sup>. Inwieweit unsere Menthylbromide sterisch einheitlich sind, müssen wir zurzeit noch unentschieden lassen; wir nehmen aber als wahrscheinlich an<sup>11)</sup>, daß das bei der Umsetzung eines *l*-Menthyl-xanthogenamids mit der Brom-essigsäure entstehende *d*-Bromid von derselben Konfiguration wie das *l*-Menthol selbst ist, und daß die eventuelle Beimengung eines diastereomeren, linksdrehenden Bromids auf späteren Vorgängen bei den übrigens nicht sehr glatt verlaufenden Reaktionen beruht.

Zu den unten beschriebenen Versuchen wurden drei verschiedene Menthol-Präparate verwendet, welche das  $[\alpha]_D = -49.6^\circ$  bzw.  $-49.7^\circ$  und  $-50.2^\circ$  für je 1 g in 10 ccm absol. Alkohol<sup>12)</sup> zeigten. Nachdem der eine von uns (Rosén) zum Militärdienst einberufen worden war, wurde die Untersuchung unter Mitwirkung von Zivilingenieur B. Strömberg abgeschlossen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. *l*-Menthyl-xanthogen-acetamid.

Eine Lösung von 8 g *l*-Menthol in 50 ccm Xylol wurde mit 1,2 g Natrium und einigen Platin-Tetraedern (deren Effekt hauptsächlich in der mechanischen Zerteilung des Natriums bestehen dürfte) versetzt und 5 Stdn. bei 140–145° turbinert, wonach gewöhnlich das Natrium vollständig verschwunden war. Nachdem die Lösung auf etwa 30° erkaltet war, wurde sie mit 5 g Schwefelkohlenstoff in 10 g Xylol versetzt, wonach sich das unter schwacher Temperatursteigerung entstehende *l*-Menthyl-natrium-xanthogenat bald als feinkörnige, eigelbe Fällung abzuscheiden begann. Das Salz wurde am folgenden Tage abgenutscht, was nur sehr langsam vor sich ging, mit etwas Xylol gewaschen und auf Porzellan getrocknet. Von dem lufttrocknen Salz, dessen Menge 7–8 g betrug, wurden 3 g in 25 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g Chlor-acetamid

<sup>8)</sup> Bezüglich der Literatur über die zu erwartende Reaktion vergl. die voranstehende Abhandlung, S. 1822.

<sup>9)</sup> A. 180, 176 [1864]; B. 28, 1618 [1895]; J. pr. [2] 52, 426 [1895], 67, 193, 344 [1903]; C. 1923, III 1074.

<sup>10)</sup> B. 35, 4415 [1902]. <sup>11)</sup> vergl. die voranstehende Abhandlung, S. 1822.

<sup>12)</sup> Wo nichts anderes angegeben wird, beziehen sich die Drehungsangaben auf Zimmertemperatur (17–19°).

in 15 ccm warmem Alkohol versetzt. Am folgenden Tag wurden das ausgeschiedene Chlornatrium und einige von Anfang an ungelöst gebliebene Verunreinigungen abfiltriert und das Filtrat mit Wasser versetzt. Dabei wurde ein gelbliches Öl ausgefällt, welches beim Behandeln mit reinem Wasser schließlich krystallinisch erstarrte, dann bei 97–98° schmolz und das  $[\alpha]_D = -64.0^\circ$  für 0.5 g in 10 ccm absol. Alkohol zeigte. Zur Reinigung wurde das erhaltene *l*-Menthyl-xanthogen-acetamid vorsichtig und unter Impfen mit dem Rohprodukt aus seiner Lösung in Alkohol mit Wasser von neuem gefällt, wobei es in Gestalt äußerst schwach gelblicher, flächenreicher, kurzer Prismen oder dicker Täfelchen vom Schmp. 98–99° erhalten wurde.

0.1635 g Sbst.: 0.3204 g CO<sub>2</sub>, 0.1196 g H<sub>2</sub>O. — 0.4054 g Sbst.: 17.13 ccm N (19°, 769 mm). — 0.1730 g Sbst.: 0.2760 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub> (289.3). Ber. C 53.92, H 8.01, N 4.84, S 22.16.

Gef. „ 53.44, „ 8.18, „ 4.89, „ 21.92.

0.5187 g Sbst. in absol. Alkohol zu 10.04 ccm:  $\alpha_D = -3.33^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -64.5^\circ$ ,  $[M]_D = -186.5^\circ$ . — 0.5293 g Sbst. in Benzol zu 10.04 ccm:  $\alpha_D = -3.62^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -68.7^\circ$ ,  $[M]_D = -198.7^\circ$ .

## 2. *l*-O-Menthyl-xanthogenamid (*l*-O-Menthyl-thionurethan).

Darstellung: Bei der Bereitung der Menthyl-xanthogenamide wurde weder das Xanthogenat noch die aus ihm durch Umsatz mit chlor-essigsäurem Natrium entstandene Menthyl-xanthogen-essigsäure isoliert, sondern der wie oben gewonnene Brei von Xanthogenat und Xylol direkt mit einer Lösung von 5–6 g mit Soda neutralisierter Chlor-essigsäure in 50 ccm Wasser versetzt und das Gemisch, dann und wann umgeschüttelt, bis zum folgenden Tage stehen gelassen. Das dann größtenteils in eine Emulsion übergegangene Gemisch wurde mit 50 ccm Wasser versetzt und mit 100 ccm Äther geschüttelt, wobei gewöhnlich drei Schichten entstanden, von denen die unterste, welche hauptsächlich Chlornatrium und nur Spuren von menthyl-xanthogen-essigsäurem Salz enthielt, und die oberste, aus Äther, Xylol usw. bestehende, vernachlässigt wurden, während die mittlere noch 2-mal mit je 50 ccm Äther extrahiert wurde<sup>13)</sup>. Die hierbei zum Schluß zurückgebliebene, fast nur menthyl-xanthogen-essigsäures Natrium enthaltende, wäßrige Lösung, deren Volumen gewöhnlich ca. 100 ccm betrug, wurde zuerst direkt mit 75–100 ccm konz. kaustischem Ammoniak versetzt, worauf sie sich nach etwa 1/2 Stde. zu emulgieren begann unter Abscheidung einer flüssigen Lösung von *l*-Menthyl-xanthogenamid in Äther, die im offenen Gefäß allmählich in eine nur schwach ölige Masse von krystallisiertem Amid übergang. Das Amid wurde am folgenden Tage abgesaugt und mit Wasser gewaschen, bis dieses klar abzulaufen begann, wonach die Ausbeute 7–8 g betrug. Bei späteren Versuchen wurde die mit Äther extrahierte Lösung gelinde erwärmt, bis der Äther verdampft war, und dann noch warm mit Ammoniak (wie oben) versetzt. Unter merkbarer Wärme-Entwicklung schied sich dann das Amid schon nach einigen Minuten als krystallinische Fällung aus; nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser (wie oben) wurden dabei 8–9 g davon erhalten.

<sup>13)</sup> Mitunter entstand auch bei der zweiten Äther-Behandlung eine kleine Unterschicht, die dann nicht mehr mit Äther behandelt wurde. Bisweilen kam es auch vor, daß die Ausbildung von zwei wäßrigen Schichten erst bei der zweiten oder dritten Ausschüttelung eintrat, oder daß überhaupt nur eine solche Schicht erhalten wurde; in allen diesen Fällen opalescierte die Wasser-Lösung anfangs stark.

Das in der einen oder anderen Weise dargestellte Amid war fast völlig rein, schmolz bei 145–146–147° und zeigte für 0.5 g in 10 ccm Benzol  $[\alpha]_D = -118.9$  bis  $-119.8^\circ$ . Zum Umkrystallisieren wurden 3 g davon in der Hitze in 15 ccm Alkohol gelöst, wonach beim Erkalten sich 1.7 g schmaler, weißer Prismen vom Schmp. 147.5–148.5° ausschieden.

0.1661 g Sbst.: 0.1791 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ONS (215.2). Ber. S 14.90. Gef. S 14.81.

0.5025 g Sbst. in absol. Alkohol zu 10.04 ccm:  $\alpha_D = -5.63^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -112.5^\circ$ ,  $[M]_D = -242.1^\circ$ . — 0.4983 g Sbst. in Benzol zu 10.04 ccm:  $\alpha_D = -5.96^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -120.1^\circ$ ,  $[M]_D = -258.4$ .

Für aus dem *l*-O-Menthyl-*S*-methyl-carbothionensäure-ester und alkoholischem Ammoniak gewonnenes *l*-Menthyl-xanthogenamid fand L. Tschugaeff<sup>14)</sup> den Schmp. 144–145° und  $[\alpha]_D = -113.2^\circ$ , bzw.  $-120.8^\circ$  für Lösungen in Alkohol bzw. Benzol bei  $c = 4-5$ . Bei 200–220° gibt das Amid nach Tschugaeff ein Menthen vom Sdp. 167–168° und  $[\alpha]_D = +113.3^\circ$ .

Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd: In der Absicht, es zum schwefelfreien Urethan zu oxydieren, haben wir das *l*-Menthyl-xanthogenamid in Eisessig- oder Aceton-Lösung mit Perhydrol behandelt; dabei konnten wir zwar das erstrebte Urethan fassen, die Hauptprodukte waren aber stets Schwefel bzw. Schwefelsäure und eine ganz neue Verbindung von der Zusammensetzung C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, die dem von H. Debus<sup>15)</sup> durch Oxydation des Äthyl-xanthogenamids mittels nitroser Gase oder Kupferchlorids erhaltenen Stoff C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S analog sein dürfte<sup>16)</sup>. Von den zahlreichen Versuchen, die wir über die Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf das *l*-Menthyl-xanthogenamid ausgeführt haben, sei nur der folgende näher beschrieben: 6 g des Amids wurden in 50 ccm Eisessig teils gelöst, teils aufgeschlämmt und mit 5 ccm einer 30-proz. Lösung von Wasserstoffsperoxyd in Wasser versetzt. Unter beträchtlicher Wärme-Entwicklung entstand dabei sogleich eine opaleszierende Lösung, die durch Kühlung mit Wasser auf 50° gebracht wurde. Als die Temperatur dann nach einigen Minuten wieder zu sinken begann, erstarrte das Gemisch allmählich zu einem Brei von haarfeinen Nadeln, die am folgenden Tage abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen wurden, wonach ihre Menge 3.1 g betrug. Das Filtrat wurde mit Wasser in reichlicher Menge versetzt, wobei es milchig wurde und eine ölige Krystallmasse absetzte, welche auf dem Tonteller 0.3 g weißer Nadeln zurückließ.

Die mit Wasser ausgefällten Nadeln wurden zusammen mit einigen Dezigrammen eines entsprechenden Produktes aus einem anderen Versuch durch Fällen mit Wasser aus ihrer alkohol. Lösung gereinigt und dabei wieder als weiße, haarfeine Nadeln erhalten, die als *l*-Menthyl-urethar identifiziert wurden. Schmp. 165–166°.

0.1700 g Sbst.: 11.20 ccm N (18°, 731 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N (199.2). Ber. N 7.03. Gef. N 7.28.

0.4762 g Sbst. in absol. Alkohol zu 10.04 ccm:  $\alpha_D = -3.86^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -81.4^\circ$ ,  $[M]_D = -162.1^\circ$ . — 0.1155 g Sbst. in Chloroform zu 10.04 ccm:  $\alpha_D = -0.98^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -85.2^\circ$ ,  $[M]_D = -169.7^\circ$ .

<sup>14)</sup> B. 35, 2473 [1902].

<sup>15)</sup> A. 82, 277 [1852].

<sup>16)</sup> Versuche zur Ermittlung der Konstitution dieser Verbindung, welche ich übrigens auch aus Äthyl-xanthogenamid und Wasserstoffsperoxyd habe darstellen können, sind im Gange.

Für dasselbe Urethan gibt G. Arth<sup>17)</sup> den Schmp. 165<sup>0</sup> und  $[\alpha]_D = -85.11^0$  für die Lösung in Chloroform bei  $c = 0.58$  an.

Das sich direkt aus dem Oxydationsgemisch ausscheidende Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisiert und dabei als sehr schwach gelbliche, glänzende, dünne Prismen erhalten, welche bei 103–104<sup>0</sup> zu einer trüben Flüssigkeit schmolzen,  $[\alpha]_D = -130.1^0$  für 0.5 g in 10 ccm Benzol zeigten und bei den Analysen 66.38% C, 9.82% H, 7.13% N und 8.95 9.10% S ergaben. Da diese Zahlen auf einen gewissen Gehalt an verunreinigendem Schwefel hindeuten, wurde die Substanz noch 2-mal, zuerst unter Zusatz von etwas Schwefelnatrium, aus Alkohol umkrystallisiert; zum Schluß wurden 3 g Substanz in 40 ccm heißem Alkohol gelöst, wonach die Lösung beim Erkalten 2.5 g schwach seidenglänzender, dünner, weißer Prismen vom Schmp. 105–106<sup>0</sup> ergab.

0.2958 g Sbst.: 0.7280 g CO<sub>2</sub>, 0.2626 g H<sub>2</sub>O. — 0.1888 g Sbst.: 12.10 ccm N (18<sup>0</sup>, 733 mm). — 0.2527 g Sbst.: 0.1478 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S (394.4). Ber. C 66.94, H 9.71, N 7.11, S 8.13.

Gef. „ 67.12, „ 9.93, „ 7.10, „ 8.04.

0.5005 g Sbst. in Benzol zu 10.04 ccm:  $\alpha_D = -6.70^0$ ,  $[\alpha]_D = -134.4^0$ ,  $[M]_D = -530.1^0$ .

Einwirkung von Brom-essigsäure: Bei einem ersten Versuch wurden 33 g *l*-Menthyl-xanthogenamid und 63 g (3 Mol. entsprechend) Brom-essigsäure zusammen bei 40<sup>0</sup> in 100 ccm Benzol gelöst, wonach die klare, sehr schwach gelbliche Lösung erkälten gelassen und bis zum folgenden Tage sich selbst überlassen wurde. Eine Masse von ausgeschiedenen farblosen, flachen Prismen, 15 g, wurde dann abgesaugt; nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, worin sie in der Hitze leicht, bei gewöhnlicher Temperatur mäßig löslich war, wurde die erhaltene Substanz als die erwartete Amidocarbothiol-glykolsäure oder Carbamin-thioglykolsäure<sup>18)</sup> identifiziert. Schmp. 139<sup>0</sup> unter Gasentwicklung.

0.2292 g Sbst.: 21.18 ccm N (20<sup>0</sup>, 754 mm). — C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS (135.1). Ber. N 10.37. Gef. N 10.43.

Die infolge ihres Bromwasserstoff-Gehaltes stark rauchende Benzol-Mutterlage der Amidocarbothiol-glykolsäure setzte während der beiden folgenden Tage nur noch eine unbedeutende Menge derselben Säure ab und wurde dann mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und bei gewöhnlichem Druck destilliert, bis die Temperatur des Dampfes 85<sup>0</sup> betrug, wobei zum Schluß eine schwache Entwicklung von Bromwasserstoff wahrzunehmen war. Die Destillation wurde dann bei erniedrigtem Druck fortgesetzt, wobei bis zu 90<sup>0</sup> unter 35 mm 13.0 g, dann bis zu 110<sup>0</sup> unter 25 mm 7.8 g und schließlich bis zu 115<sup>0</sup> unter 20 mm 18.0 g farbloser, opaleszierender und schwach rauchender Destillate übergingen; als Rückstand hinterblieben 2.5 g eines graugelben, dickflüssigen Öls. Die beiden höchstsiedenden Destillate, welche sich nach einer Woche unter Abscheidung unbedeutender Mengen krystallinischer Bodensätze geklärt hatten, wurden von neuem im Vakuum destilliert, wobei 16 g einer Fraktion vom Sdp.<sub>15</sub> 103–105<sup>0</sup> erhalten wurden.

<sup>17)</sup> A. ch. [6] 7, 464 [1886].

<sup>18)</sup> Diese Säure hat früher unter anderem auch der eine von uns, J. pr. [2] 79, 253 [1909], und zwar durch Umsetzen von chlor-essigsäurem Salz mit Ammonium-thiocarbamat, dargestellt.

Diese Fraktion zeigte  $d_4^{20} = 1.160$ ,  $n_D^{20} = 1.4855$ ,  $0.5 \alpha_D^{20} = +13.51^0$ , woraus  $[\alpha]_D^{20} = +23.3^0$ ; die Analyse ergab 35.86% Br statt der für das Menthylbromid ber. 36.48% Br.

Bei einem weiteren Versuch wurden 43 g des Amids mit einem geringen Überschuß an Brom-essigsäure (35 g,  $1\frac{1}{4}$  Mol. entsprechend) wie oben in 150 ccm Benzol behandelt, wobei nach einer Woche 21 g Amidocarbothiolglykolsäure abgeschieden waren. Die auch hier von Bromwasserstoff rauchende Mutterlauge wurde dann kurze Zeit gelinde erwärmt und danach bis zum folgenden Tage sich selbst überlassen, wodurch noch 2 g Amidocarbothiolglykolsäure gewonnen wurden, so daß die Ausbeute an dieser Säure zum Schluß 85% der theoretischen betrug. Aus der Mutterlauge wurden dann nach dem Waschen und Destillieren wie oben zum Schluß 13 g einer Fraktion erhalten, welche den Sdp.<sub>11</sub>  $97-98^0$ ,  $d_4^{20} = 1.161$ ,  $n_D^{20} = 1.4845$  und  $0.5 \alpha_D^{20} = +17.70^{019}$ , entspr.  $[\alpha]_D^{20} = +30.5^0$ , zeigte und 35.71% Br enthielt. Aus den niedrigst siedenden Vakuum-Fractionen wurde beim Umdestillieren unter gewöhnlichem Druck eine kleine Fraktion, 2.1 g, vom Sdp.  $167-170^0$  und  $0.5 \alpha_D = +21.38^0$  erhalten, während der Rest wegen beginnender Zersetzung braungelb verfärbt war und von Bromwasserstoff stark rauchte.

Versuche mit Chlor- und Jod-essigsäuren: Mit Chlor-essigsäure in Benzol-Lösung reagierte das *l*-Menthyl-xanthogenamid nur, sehr träge. Nach längerem Erhitzen des Gemisches konnte freilich zuerst etwas Amidocarbothiolglykolsäure und dann ihr inneres Anhydrid, die sogen. Senföl-essigsäure, isoliert werden; aber es erschien ziemlich aussichtslos, aus der Mutterlauge dieser Verbindungen einheitlich erscheinende Destillate zu bekommen, weshalb der Versuch abgebrochen wurde. Mit Jod-essigsäure trat dagegen leicht Umsetzung ein, wobei Amidocarbothiolglykolsäure in reichlicher Menge auskristallisierte; gleichzeitig aber wurde das Gemisch von freigemachtem Jod stark gefärbt, und die beim Verarbeiten der Mutterlauge erhaltenen Vakuum-Destillate verfärbten sich schon während der Destillation so stark, daß sie nicht zu weiteren Untersuchungen geeignet waren.

### 3. *l*-O-Menthyl-*N*-methyl-xanthogenamid (*l*-O-Menthyl-*N*-methyl-thionurethan).

Darstellung: Eine aus 8 g *l*-Menthol wie oben bereitete, noch ätherhaltige Lösung von *l*-menthyl-xanthogen-essigsäurem Natrium wurde mit 30 ccm einer 33-proz. wäßrigen Lösung von Methylamin versetzt, wobei eine klare Lösung entstand, die sich bald zu emulgieren begann und als obere Schicht ein gelbliches Öl abschied. In offenem Gefäß hatte sich diese Schicht bis zum folgenden Tage in eine grobkristallinische Masse von 9-10 g Gewicht verwandelt, die aus *l*-O-Menthyl-*N*-methyl-xanthogenamid bestand. Zum Umkristallisieren wurden 6.8 g des Rohproduktes in gelinder Wärme in 20 ccm Alkohol gelöst, wonach beim Erkalten und Impfen mit einer Spur des Rohproduktes 2 g farbloser, glasklarer, zentimeterlanger Prismen oder dicker, schmaler Tafeln vom Schmp.  $91-92^0$  auskristallisierten.

0.1697 g Sbst.: 0.3911 g CO<sub>2</sub>, 0.1553 g H<sub>2</sub>O. — 0.4007 g Sbst.: 22.10 ccm N (20°, 745 mm). — 0.1711 g Sbst.: 0.1711 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>ONS (229.25). Ber. C 62.81, H 10.11, N 6.11, S 13.98.

Gef. „ 62.85, „ 10.24, „ 6.15, „ 13.74.

<sup>19)</sup> Nach 2 Monate langem Stehen des Präparats bei gewöhnlicher Temperatur wurde dieselbe Drehung, nämlich  $0.5 \alpha_D^{20} + 17.68^0$ , gefunden.

0.5305 g Sbst. in absol. Alkohol zu 10.04 ccm:  $\alpha_D = -5.60^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -106.0^\circ$ ,  $[M]_D = -243.0^\circ$ . — 0.5102 g Sbst. in Benzol zu 10.04 ccm:  $\alpha_D = -5.80^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -114.1^\circ$ ,  $[M]_D = -261.7^\circ$ .

Einwirkung von Brom-essigsäure: Eine Lösung von 46 g des rohen Amids und 35 g Brom-essigsäure ( $1\frac{1}{4}$  Mol. entsprechend) in 150 ccm gelinde erwärmtem Benzol wurde erkalten gelassen und blieb dann bis zum nächsten Tage sich selbst überlassen, wonach eine abgeschiedene, rotgelbe Bodenschicht, 15.5 g, abgetrennt wurde. Mit Wasser gab diese Schicht eine von etwas ungelöstem Öl schwach getrübe Lösung, welche nach dem Filtrieren beim freiwilligen Eindunsten an der Luft eine sirupöse Flüssigkeit lieferte. Dieser Sirup begann im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure bald Dämpfe von Bromwasserstoff abzugeben, wonach die ursprüngliche Flüssigkeit hauptsächlich aus einer Lösung von Brom-essigsäure in wenig Wasser, das von der Anhydrierung der entstandenen *N*-Methyl-amidocarbothiolglykolsäure stammte, bestanden haben dürfte. Die Benzol-Schicht, welche kaum von Bromwasserstoff rauchte, wurde 1 Stde. unter Rückfluß in gelindem Sieden gehalten, wobei sie sich nicht merkbar veränderte; nach dem Erkalten wurde sie mit Wasser, Sodalösung, dann wieder mit Wasser gewaschen und schließlich mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Beim Destillieren wurde hiernach zuerst u. a. eine Fraktion vom Sdp.<sub>25</sub> 100–130° (hauptsächlich 110–115°) gewonnen, welche 34.2 g wog und allmählich eine grobkristallinische Masse ausschied. Nach dem Abdekantieren von 27 g ölig gebliebenem Destillat wurde diese, den Reaktionen und Analysen (s. u.) gemäß aus *N*-Methyl-amidocarbothiolglykolsäure-anhydrid (oder *N*-Methyl- $\alpha$ ,  $\mu$ -diketo-thiazolidin, bzw. 3-Methyl-2.4-diketo-thiazolidin) bestehende und bei 40.5–41.5° schmelzende Krystallmasse auf Porzellan getrocknet. Dieses Rohprodukt, welches in Alkohol, Aceton und Benzol leicht, in Wasser und Petroläther schwer löslich war, wurde durch Fällen mit Petroläther aus seiner Lösung in Benzol als weißes, grobkristallinisches Pulver von unverändertem Schmelzpunkt erhalten. Beim Erwärmen der Substanz mit Natronlauge trat Amin-Geruch auf, und die Lösung gab dann mit Eisenchlorid und Ammoniak die Thioglykolsäure-Reaktion; ihre Lösung in Benzol war optisch inaktiv, und bei der alkalimetrischen Titration verbrauchten 0.2783 g in 20 ccm 50-proz. Alkohol nur langsam die zugesetzte Lauge. Insgesamt wurden daher 20.03 ccm 0.1131-*n*. Baryt hinzugefügt, und nach 1 Stde. wurde die Lösung mit 0.58 ccm 0.1124-*n*. Salzsäure wieder neutralisiert, was einem Laugenverbrauch von 19.45 ccm, ber. 18.77 ccm, entspricht. Außer der Hydratisierung war also auch eine merkbare Zersetzung eingetreten, und in Übereinstimmung damit hatten sich auch Spuren eines weißen Pulvers (Bariumcarbonat) ausgeschieden. Im übrigen ergaben die Analysen:

0.1985 g Sbst.: 0.2657 g CO<sub>2</sub>, 0.0665 g H<sub>2</sub>O. — 0.2441 g Sbst.: 23.20 ccm N (22°, 765 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NS (131.1). Ber. C 36.61, H 3.84, N 10.69. Gef. C 36.51, H 3.75, N 10.78.

Bei fortgesetztem Fraktionieren der zuerst gewonnenen Destillate bzw. des von dem *N*-Methyl-amidocarbothiolglykolsäure-anhydrid abdekantierten Öls wurden zum Schluß 11 g einer Fraktion vom Sdp.<sub>10</sub> 96–97°,  $d_4^{20} = 1.168$ ,  $n_D^{20} = 1.4856$  und  $0.5 \alpha_D^{20} + 13.24^{20}$ , entspr.  $[\alpha]_D^{20} = +22.7^\circ$ , erhalten.

<sup>20)</sup> Nach 2 Monate langem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur wurde  $0.5 \alpha_D^{20} + 13.07^\circ$  gefunden.

Der Bromgehalt dieses Präparates ergab sich indessen nur zu 34.82% statt ber. 36.48%.

#### 4. *l*-O-Menthyl-*N*-dimethyl-xanthogenamid (*l*-O-Menthyl-*N*-dimethyl-thionurethan).

Darstellung: Das *l*-O-Menthyl-*N*-dimethyl-xanthogenamid wurde mittels 33-proz. wäßriger Dimethylamin-Lösung genau wie das Monomethylderivat dargestellt und dabei zuerst als ein Öl erhalten, welches beim Kühlen mit fester Kohlensäure und Äther krystallinisch erstarrte. Bei späteren Darstellungen wurde das Öl im Eisschrank abgekühlt und mit einem fertigen Krystall geimpft, wobei es vollständig zu einer grobkrySTALLINISCHEN Masse von 9–10 g Gewicht erstarrte. Zum Umkrystallisieren wurde eine Probe in etwas Alkohol gelöst; als die Lösung sich nach freiwilligem Eindunsten zu emulgieren begann, wurde sie in den Eisschrank gebracht und mit einem Kryställchen geimpft, wonach sich 1–2 cm lange, farblose und glasklare, salpeter-ähnliche Prismen vom Schmp. 26.5–27° ausschieden.

0.3997 g Subst.: 20.05 ccm N (20°, 764 mm). —  $C_{13}H_{25}ONS$  (243.3). Ber. N 5.76. Gef. N 5.74.  
0.5092 g Subst. in absol. Alkohol zu 10.04 ccm:  $\alpha_D = -5.46^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -107.7^\circ$ ,  $[M]_D = -261.9^\circ$ . — 0.5358 g Subst. in Benzol zu 10.04 ccm:  $\alpha_D = -5.67^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -106.2^\circ$ ,  $[M]_D = -258.5^\circ$ .

Einwirkung von Brom-essigsäure: Von dem rohen Menthyl-dimethyl-xanthogenamid wurden 50 g in gelinder Wärme zusammen mit 40 g (1½ Mol. entsprechend) Brom-essigsäure in 150 ccm Benzol gelöst; da das Gemisch dann nach 3 Tage langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht sichtbar verändert war (mit Ausnahme einer beginnenden Entwicklung von Bromwasserstoff), wurde es 1 Stde. unter Rückfluß im Sieden gehalten, wonach die andauernd praktisch homogene Lösung 2-mal mit je 50 ccm Wasser usw. gewaschen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert destilliert wurde. Dabei wurden zum Schluß 11.5 g einer Fraktion vom Sdp.<sub>10</sub> 95–96° gewonnen, welche  $d_4^{20} = 1.165$ ,  $n_D^{20} = 1.4846$  und  $0.5 \alpha_D^{20} = +15.52^\circ$ , entspr.  $[\alpha]_D^{20} = +26.6^\circ$ , zeigte und 35.99% Br enthielt. Nach 2 Monate langem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur wurde  $0.5 \alpha_D^{20} = +15.38^\circ$  gefunden. Nach 6-stdg. Erhitzen im siedenden Wasserbade, wobei es sich braungelb verfärbte und einige teerige Tropfen absetzte, ging das Präparat bei 20 mm Druck praktisch vollständig bis zu 111° über; es zeigte dann  $d_4^{20} = 1.666$ ,  $n_D^{20} = 1.4848$ ,  $0.5 \alpha_D^{20} = +15.55^\circ$ , entspr.  $[\alpha]_D^{20} = +26.7^\circ$ , und ergab bei der Analyse:

0.1863 g Subst.: 0.1598 g AgBr. —  $C_{10}H_{19}Br$  (219.1). Ber. Br 36.48. Gef. Br 36.50.

Von den beiden Waschwässern gab das erste beim freiwilligen Eindunsten eine bedeutende und das andere eine geringe Menge farbloser, tafelförmiger oder prismatischer Krystalle, welche in Wasser leicht löslich waren und nach dem Umlösen daraus als mit der von S. Kallenberg<sup>21)</sup> durch Umsetzen von chlor-essigsaurem Salz mit Kalium-dimethylthiocarbamat dargestellten Dimethyl-amidocarbothiol-glykolsäure identisch befunden wurde. Schmp. 93.5–94.5°.

<sup>21)</sup> Svensk Kemisk Tidskrift 29, 53 [1917].

0.3443 g Sbst.: 18.73 ccm 0.1131-n. Baryt. — 0.2438 g Sbst.: 0.3278 g CO<sub>2</sub>, 0.1240 g H<sub>2</sub>O. — 0.2164 g Sbst.: 0.3060 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS (163.1). Ber. Äquiv.-Gew. 163.1, C 36.79, H 5.56, S 19.65.

Gef. „ „ 162.5, „ 36.67, „ 5.69, „ 19.42.

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Juli 1925.

### 340. Hans Heinrich Schlubach und Gertrud Rauchalles: Die Spaltung des $\gamma$ -Methyl-fructosids durch Saccharasen. Zur Konfiguration des Rohrzuckers.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 10. August 1925.)

Während die Enzym-Komplexe, die wir unter dem Namen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucosidase zusammenfassen, sowohl die Bindungen der Hexosen mit anderen Zuckern als auch diejenigen mit einfachen Alkoholen zu lösen vermögen, zeichnet sich das Invertin dadurch aus, daß es nur den Rohrzucker und diejenigen Derivate, die sich durch Veränderungen an seinem Glucose-Teil von ihm ableiten, wie die Raffinose, die Gentianose, die Stachyose u. a. zu hydrolysieren vermag. Denn nach E. Fischers Angabe wird ja das von ihm zuerst bereitete Methyl-fructosid von Invertin nicht verändert<sup>1)</sup>, und ebenso finden C. S. Hudson und D. H. Brauns<sup>2)</sup>, daß Hefe-Enzyme das reine kristallisierte  $\beta$ -Methyl-fructosid nicht anzugreifen vermögen. Die letztgenannte Verbindung leitet sich nun unzweifelhaft von der normalen, stabilen Form der Fructose ab, während nach den Untersuchungen von W. N. Haworth und seinen Mitarbeitern<sup>3)</sup> im Rohrzucker eine andere, höchst labile Form der Fructose, die sogenannte  $\gamma$ -Fructose, enthalten ist. Wenn wir den Angriffspunkt der Hefe-Saccharase in dem Fructose-Teil erblicken<sup>4)</sup>, so müssen wir ihr auch eine besondere Affinität zu eben dieser Form der Fructose zuerkennen. Falls eine Spaltung der Methylderivate der Fructose durch Invertin überhaupt möglich ist, sollte sie am ehesten bei den von dieser Form sich ableitenden zu erwarten sein.

Dies ist nun in der Tat der Fall. Das  $\gamma$ -Methyl-fructosid, wie es nach den Angaben von R. Ch. Menzies<sup>5)</sup> als ein im wesentlichen aus den beiden stereoisomeren Formen des  $\gamma$ -Methyl-fructosids bestehendes Gemisch erhalten wird, wird durch Hefe-Invertin ebenso rasch wie Rohrzucker zu einem bestimmten Bruchteil, und nur zu diesem, gespalten.

Bevor wir auf die hierbei auftretenden Erscheinungen näher eingehen, ist es notwendig, hinsichtlich der Nomenklatur der in Frage kommenden Verbindungen eine Bemerkung einzuschalten. Das erste, von E. Fischer entdeckte Derivat eines labilen Zuckers, das  $\gamma$ -Methyl-glucosid<sup>6)</sup>, ist mit diesem Unterscheidungszeichen versehen worden, ohne daß damit über die Konstitution etwas Bestimmtes ausgesagt werden sollte. Die Bezeichnung ist dann auf die ganze Klasse der labilen Zucker übertragen worden; sie hat sich aber insofern als wenig glücklich erwiesen, als es sich in der Folgezeit

<sup>1)</sup> B. 27, 3479 [1894].      <sup>2)</sup> Am. Soc. 38, 1222 [1916].

<sup>3)</sup> Soc. 109, 1322 [1916], 117, 1487 [1920], 123, 294, 308 [1923].

<sup>4)</sup> R. Kuhn, Naturw. 11, 740 [1923].      <sup>5)</sup> Soc. 121, 2238 [1922].

<sup>6)</sup> B. 47, 1980 [1914].