

#### 440. Max Gehrke und Walter Kohler: Einige neue, schwefelhaltige Zucker-Abkömmlinge\*)

[Aus d. Biolog. Abteil. d. Hauptlaborat. d. Schering-Kahlbaum A.-G.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1931.)

In der Natur kommen schwefelhaltige Zucker-Abkömmlinge vor, bei denen die Hydroxylgruppe des Kohlenstoffatoms I durch die Sulphydrylgruppe ersetzt ist, z. B. in den Senfölglycosiden. Auch synthetisch hat man einige solche Stoffe bereitet, ausgehend von der Glucose<sup>1)</sup>, Galaktose<sup>2)</sup> und Cellobiose<sup>3)</sup>. Nach dem Vorschlag von W. Schneider<sup>4)</sup> nennt man diese Stoffe Thiosen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Reihe der Thiosen erweitert durch die Darstellung der entsprechenden Derivate der Arabinose, Xylose, des Glycerin- und des Glykolaldehyds.

Zu diesem Zwecke standen zur Verfügung das Verfahren von Wrede<sup>1)</sup>, das auf die Aceto-bromzuckeralkohol-Kaliumdisulfid-Lösung einwirken läßt, die entstehenden Disulfidacetate verseift und die so erhaltenen Disulfide durch naszierenden Wasserstoff reduziert. Nach Schneider und Gille<sup>5)</sup> läßt man auf die Aceto-bromzucker Kalium-äthylxanthogenat einwirken und erhält durch Verseifung der Aceto-xanthogen-zucker mit Alkalialkoholat Alkalisalze der Thiosen. Die freien Thiosen sind unbeständig und bisher nicht rein erhalten worden.

Die letztgenannte Methode verdient der besseren Ausbeuten wegen den Vorzug. Doch haben wir es ratsam gefunden, in einigen Fällen statt des Kalium-äthylxanthogenats das Kaliumsalz der Thio-essigsäure zu verwenden und so das Acetat der Thiose zu gewinnen. Mittels dieser Methoden sind auch Derivate der niederen Zucker, des Glycerin- und des Glykolaldehyds, zugänglich geworden, bei denen man nach dem Wredeschen Verfahren nur harzige Produkte erzielen kann. Den 1-Thio-glycerinaldehyd nennen wir im folgenden Glycerinthiose, das entsprechende Derivat des Glykolaldehyds Glykolothiose, Es sei hier darauf hingewiesen, daß die Abkömmlinge dieser Stoffe stets dimer auftreten, was uns besonders im Falle der Disulfide für die Wohl-Neubergsche<sup>6)</sup> Formulierung der Ausgangsmaterialien zu sprechen scheint. Von einer formelmäßigen Festlegung sehen wir für diese Stoffe vorläufig ab.

Im Falle der Rhamnose hat sich unser Verfahren nicht anwenden lassen. Statt der erwarteten acetylierten Thioverbindung wurde das von E. Fischer, Bergmann und Rabe<sup>7)</sup> beschriebene Triacetyl- $\gamma$ -methylrhamnosid erhalten, das offenbar durch Reaktion der Aceto-bromrhamnose mit dem als Lösungsmittel dienenden Methylalkohol entstanden ist. Aber auch bei Verwendung von Äthyl-, Butyl- und Amylalkohol wurden nur schwefelfreie Produkte erhalten, die nicht näher untersucht wurden.

\*) Aus der Dissertation von W. Kohler, Berlin 1931.

<sup>1)</sup> F. Wrede, B. **52**, 1756 [1919]; Ztschr. physiol. Chem. **119**, 46.

<sup>2)</sup> W. Schneider u. Beuther, B. **52**, 2135 [1919].

<sup>3)</sup> F. Wrede u. Hettche, Ztschr. physiol. Chem. **172**, 169.

<sup>4)</sup> W. Schneider u. Leonhardt, B. **62**, 1384 [1929].

<sup>5)</sup> W. Schneider, Gille u. Eisfeld, B. **61**, 1244 [1928].

<sup>6)</sup> Wohl u. Neuberg, B. **33**, 3095 [1900].

<sup>7)</sup> E. Fischer, Bergmann u. Rabe, B. **53**, 2362 [1920].

**Beschreibung der Versuche.****Dixylosyldisulfid-hexacetat.**

34 g Aceto-bromxylose werden in einer Lösung von 4 g Kalium in 160 ccm Methanol, die bei 0° mit H<sub>2</sub>S gesättigt wurde und 1.6 g gefällten Schwefel gelöst enthält, unter Schütteln zur Lösung gebracht und über Nacht in Eis aufbewahrt. Das vom KBr befreite Filtrat wird im Vakuum zum Sirup eingengt; nach Anreiben mit Wasser krystallisiert das Dixylosyldisulfid-hexacetat. Nach Umlösen aus Äthanol farblose, nadelförmige Prismen, Schmp. 142°. Ausbeute: 11 g. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Essigester, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

3.475 mg Sbst.: 5.780 mg CO<sub>2</sub>, 1.650 mg H<sub>2</sub>O. — 7.640 mg Sbst.: 6.030 mg BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub> (582.38). Ber. C 45.33, H 5.19, S 11.02. Gef. C 45.36, H 5.31, S 10.83.  
[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = (−10.92° × 5) : (1 × 0.2144) = −254.6° (in Chloroform).

Dixylosyldisulfid: 5 g des Hexacetats werden unter Schütteln in 50 ccm methylalkohol. Ammoniak gelöst. Nach 4-stdg. Stehen bei 0° dampft man die Lösung im Vakuum zur Trockne, übergießt den Rückstand mit 100 ccm heißem 96-proz. Alkohol und gibt tropfenweise Wasser zu, bis alles gelöst ist. Nach Entfärben scheidet sich beim Abkühlen das Dixylosyldisulfid in farblosen, kleinen Prismen ab. Nach Umkrystallisieren aus Methanol Schmp. 188—191° unt. Zers. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. Enthält 1 Mol. Krystallwasser.

3.700 mg Sbst.: 4.690 mg CO<sub>2</sub>, 1.880 mg H<sub>2</sub>O. — 7.085 mg Sbst.: 9.530 mg BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (348.3). Ber. C 34.45, H 5.79, S 18.42. Gef. C 34.57, H 5.68, S 18.47.  
161.1 mg Sbst. verloren im Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 100° 8.2 mg.  
Ber. H<sub>2</sub>O 5.17. Gef. H<sub>2</sub>O 5.09.  
[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = (−6.07° × 5) : (1 × 0.1070) = −283.6° (in Wasser).

Tetracetyl-xylothiose: 15 g Aceto-bromxylose werden mit einer Lösung von 6 g Kalium-thioacetat in 75 ccm Äthanol 5 Min. gekocht und die noch heiße Lösung bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt. Durch Reiben bringt man das beim Erkalten ausfallende Öl zur Krystallisation. Sobald diese begonnen hat, vervollständigt man die Ausscheidung durch weiteren Wasser-Zusatz, saugt nach 1 Stde. ab und wäscht nach. Ausbeute: 10 g. Nach Umkrystallisation aus Äthanol: Schmp. 99°. Derselbe Stoff wird durch Reduktion von Dixylosyldisulfid-hexacetat mit Zinkstaub in Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat erhalten. Farblose, rechteckige Prismen.

3.600 mg Sbst.: 6.170 mg CO<sub>2</sub>, 1.860 mg H<sub>2</sub>O. — 7.200 mg Sbst.: 4.955 mg BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>S (334.21). Ber. C 46.68, H 5.42, S 9.60. Gef. C 46.75, H 5.78, S 9.45.  
[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = (−0.71° × 5) : (1 × 0.5158) = −6.88° (in Chloroform).

Triacetyl-xylose-äthylxanthogenat: 16 g Aceto-bromxylose in 50 ccm Methanol werden mit 8 g Kalium-äthylxanthogenat versetzt, gelöst in 50 ccm Methanol. Nach einiger Zeit saugt man vom KBr ab und engt das Filtrat im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation ein. Auf Zugabe von Wasser fällt das Triacetyl-xylose-äthylxanthogenat völlig aus. Ausbeute 9 g. Nach Umkrystallisieren aus Äthanol farblose, rechteckige Prismen, Schmp. 105—106°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther und Benzin, unlöslich in Wasser.

3.825 mg Sbst.: 6.080 mg CO<sub>2</sub>, 1.890 mg H<sub>2</sub>O. — 6.890 mg Sbst.: 8.590 mg BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (380.30). Ber. C 44.17, H 5.30, S 16.87. Gef. C 44.36, H 5.53, S 16.96.  
[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = (+1.66° × 5) : (1 × 0.4800) = +17.30° (in Chloroform).

Kalium-xylothiosat: 2 g Tetracetyl-xylothiose trägt man in eine Lösung von 0.23 g Kalium in 10 ccm Äthanol ein. Nach vorhergehender Lösung fällt das Kalium xylothiosat alsbald amorph aus. Durch Zusatz von Äther wird die Fällung vervollständigt. Man saugt rasch ab, wäscht mit Äther und bringt den Stoff über  $P_2O_5$ , da er sehr hygroskopisch ist. Zur Reinigung fällt man das Salz aus Methanol mit Äther. Ausbeute fast quantitativ. Schwach gelbliches, amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht löslich in Äther, Benzin, Benzol, Chloroform usw. Schmp.  $160^{\circ}$  unt. Zers. Durch analoge Behandlung erhält man den Stoff auch aus Triacetyl-xylose-äthylxanthogenat.

0.0170 g Sbst. verbrauchen 8.30 ccm  $n_{100}$ -Jodlösung: Reinheitsgrad: 99.7. — 0.1560 g Sbst.: 0.0666 g  $K_2SO_4$ .

$C_5H_8O_4SK$  (204.24). Ber. K 19.14. Gef. K 19.16.

$[\alpha]_D^{20} = (-0.53^{\circ} \times 10) : (2 \times 0.1606) = -16.5^{\circ}$  (in Wasser).

Die freie Xylothiose, welche durch Einwirkung von Salzsäure auf das Kaliumsalz erhältlich, aber nicht isolierbar ist, zeigt Mutarotation.

0.2050 g Kalium-xylothiosat, 1.1 ccm  $n$ -HCl, auf 10 ccm aufgefüllt: 5 Min. nach Herstellung der Lösung:  $[\alpha]_D^{20} = (-0.67^{\circ} \times 10) : (2 \times 0.1668) = -20.1^{\circ}$ . Endwert nach 20 Stdn.:  $[\alpha]_D^{20} = (+0.08^{\circ} \times 10) : (2 \times 0.1668) = +2.4^{\circ}$  (in Wasser).

Triacetyl-äthyl-xylothiosid: Man übergießt 34 g Aceto-bromxylose mit einer Lösung von 3.9 g Kalium und 12.5 g Äthylmercaptan in 50 ccm Methanol. Unter lebhafter Erwärmung tritt Abscheidung von KBr ein. Das Filtrat wird im Vakuum zum Sirup eingedickt und mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat reacctyliert. Nach Abkühlen gießt man unter Rühren in 2 l Eiswasser, wobei das anfänglich als Öl ausfallende Produkt beim Reiben krystallisiert. Nach Umlösen aus Äthanol erhält man farblose, weiche Nadeln von Schmp.  $101^{\circ}$ , die sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther und Benzin, leicht lösen. Unlöslich in Wasser.

3.825 mg Sbst.: 6.840 mg  $CO_2$ , 2.120 mg  $H_2O$ . — 7.060 mg Sbst.: 5.105 mg  $BaSO_4$ .  $C_{13}H_{20}O_7S$  (320.23). Ber. C 48.71, H 6.30, S 10.01. Gef. C 48.77, H 6.20, S 9.93.

$[\alpha]_D^{20} = (-8.43^{\circ} \times 5) : (1 \times 0.5048) = -83.5^{\circ}$  (in Chloroform).

Äthyl-xylothiosid: Man schüttelt 3 g Triacetyl-äthylxylothiosid mit einer Lösung von 15 g Baryt in 250 ccm Wasser bis zur Lösung, leitet  $CO_2$  ein und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf etwa 10 ccm eingengt, der Rückstand mit Äthanol ausgekocht, wieder eingengt und dies wiederholt, bis erneute Zugabe von Äthanol keine Abscheidung von Bariumacetat mehr verursacht. Man nimmt in Aceton auf, gibt einige Tropfen Wasser dazu und dann soviel Äther, bis grade Trübung auftritt. Beim Kühlen in Kältemischung krystallisiert das Äthyl-xylothiosid aus; nach Umlösen aus Essigester: Schmp.  $117^{\circ}$ .

4.947 mg Sbst.: 7.845 mg  $CO_2$ , 3.210 mg  $H_2O$ . — 11.159 mg Sbst.: 13.435 mg  $BaSO_4$ .  $C_7H_{14}O_6S$  (194.18). Ber. C 43.26, H 7.27, S 16.52. Gef. C 43.26, H 7.26, S 16.52.

Der Stoff zeigt Mutarotation.

Anfangswert 5 Min. nach Lösung:  $[\alpha]_D^{20} = (-1.03^{\circ} \times 5) : (1 \times 0.0820) = -62.8^{\circ}$ .

Endwert nach 24 Stdn.:  $[\alpha]_D^{20} = (-1.28^{\circ} \times 5) : (1 \times 0.0820) = -78.1^{\circ}$ .

Diarabinosyl-disulfid-hexacetat.

Dieses Derivat wird wie das entsprechende der Xylose gewonnen, nur empfiehlt es sich, den durch Einengen erhaltenen Sirup mit Essigsäure-

anhydrid und Natriumacetat nachzuacetylieren. Aus Alkohol mit Hilfe von Kohle umkrystallisiert: kleine, farblose Prismen vom Schmp. 152°. Ausbeute 34%.

3.640 mg Sbst.: 6.035 mg CO<sub>2</sub>, 1.750 mg H<sub>2</sub>O. — 3.625 mg Sbst.: 2.895 mg BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub> (582.38). Ber. C 45.33, H 5.19, S 11.02. Gef. C 45.22, H 5.38, S 10.97.

$$[\alpha]_D^{20} = (-5.20^{\circ} \times 5) : (1 \times 0.1208) = -215.2^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

#### Diarabinosyldisulfid.

Bei Verseifung von 5 g Diarabinosyldisulfid-hexacetat mit methylalkohol. Ammoniak erhält man aus Alkohol das Diarabinosyldisulfid in farblosen Prismen von Schmp. 190—193° unt. Zers. in einer Ausbeute von 92%.

3.885 mg Sbst.: 5.130 mg CO<sub>2</sub>, 1.930 mg H<sub>2</sub>O. — 6.600 mg Sbst.: 9.315 mg BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (330.28). Ber. C 36.33, H 5.49, S 19.42. Gef. C 36.01, H 5.56, S 19.38.

$$[\alpha]_D^{20} = (-22.23^{\circ} \times 2) : (1 \times 0.1950) = -228^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

Tetracetyl-arabinothiose ist nach beiden, bei dem entsprechenden Xylose-Derivat beschriebenen Methoden erhältlich in einer Ausbeute von 70—75%. Zum Umkrystallisieren eignen sich Benzin vom Sdp. 80—90° und 50-proz. Alkohol. Die Tetracetyl-arabinothiose bildet rechteckige Prismen vom Schmp. 79°.

3.610 mg Sbst.: 6.140 mg CO<sub>2</sub>, 1.840 mg H<sub>2</sub>O. — 6.930 mg Sbst.: 4.850 mg BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>S (334.21). Ber. C 46.68, H 5.42, S 9.60. Gef. C 46.38, H 5.70, S 9.61.

$$[\alpha]_D^{20} = (+0.84^{\circ} \times 5) : (1 \times 0.1004) = +41.8^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

Triacetyl-arabinothiose-äthylxanthogenat konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Auf seine weitere Untersuchung wurde verzichtet.

Natrium-arabinothiosat: Durch Verseifen von Tetracetyl-arabinothiose, wie des sirupösen Triacetyl-arabinothiose-äthylxanthogenats mit Natriummethylat erhältlich. Aus der Reaktionslösung krystallisiert das Salz nach vorsichtiger Zugabe von Äther in einer Ausbeute von 97% aus. Aus konz. wäßriger Lösung läßt es sich durch Äthanol umfällen. Farblose, quadratische Prismen. Schmp. 155° unt. Zers.

0.1508 g Sbst. verloren im Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 90° 0.0134 g H<sub>2</sub>O. — 0.1566 g Sbst.: 0.0542 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.0614 g Sbst. verbrauchen 2.99 ccm n/10-HCl (Methylorange als Indicator). — 0.0904 g Sbst. verbrauchen 4.37 ccm n/10-Jodlösung.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>SNa + H<sub>2</sub>O (206.16). Ber. Na 11.16, H<sub>2</sub>O 8.74. Gef. Na 11.21, 11.20, H<sub>2</sub>O 8.89.

Reinheitsgrad: 99.86%.

$$[\alpha]_D^{20} = (+1.32^{\circ} \times 10) : (2 \times 0.1142) = +57.8^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

Eine aus 0.1656 g Natrium-arabinothiosat und 8.1 ccm n/10-HCl auf 10 ccm aufgefüllte Lösung von Arabinothiose zeigte Mutarotation.

Anfangswert:  $[\alpha]_D^{20} = (+0.91^{\circ} \times 10) : (1 \times 0.1328) = +69.0^{\circ}$ .

Endwert (nach 20 Stdn.):  $[\alpha]_D^{20} = (+1.24^{\circ} \times 10) : (1 \times 0.1328) = +93.4^{\circ}$ .

Triacetyl-benzyl-arabinothiosid: In eine siedende Lösung von 1.15 g Natrium und 12.4 g Benzylmercaptan in 50 ccm Methanol trägt man 17 g Aceto-bromarabinothiose ein. Nach Abfiltrieren des NaBr engt man bei 50° zum Sirup ein, reacctyliert durch 1-stdg. Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat, gießt in Eiswasser. Das ausfallende Öl krystallisiert beim Stehen über Nacht teilweise. Man gießt die überstehende Flüssigkeit ab, reibt die noch halb sirupöse Substanz mit kaltem Äthanol

an, saugt die ungelöst bleibenden Krystalle ab und löst aus Essigester-Petroläther um. Ausbeute 3—4 g. Schmp. 148°.

3.205 mg Sbst.: 6.630 mg CO<sub>2</sub>, 1.690 mg H<sub>2</sub>O. — 8.040 mg Sbst.: 4.860 mg BaSO<sub>4</sub>.  
[C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>S] (382.25). Ber. C 56.51, H 5.80, S 8.39. Gef. C 56.42, H 5.90, S 8.30.

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.53^{\circ} \times 5) : (1 \times 0.0594) = -44.6^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

Benzyl-arabinothiosid konnte weder durch Verseifung mit wäßrigem Baryt, noch mit Natriummethylat aus Triacetyl-benzyl-arabinothiosid krystallisiert erhalten werden. Reacetylierung des entstehenden Sirups lieferte das Ausgangsmaterial zurück.

### Diacetyl-glycerinothiose.

In eine Lösung von 11 g Kalium-thioacetat in 150 ccm Methanol trägt man 19 g Aceto-bromglyceraldehyd ein und hält 15 Min. im Sieden. Beim Erkalten fällt, neben dem KBr, die Diacetyl-glycerinothiose in nadelförmigen Krystallen aus. Nach längerem Stehen in Eis saugt man ab, löst das KBr in Wasser und krystallisiert aus Alkohol um. Schmp. 158°. Ausbeute 10 g. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Benzin und Wasser. Der Stoff ist dimer.

0.2504 g in 17.64 g Benzol: Siedepunkts-Erhöhung = 0.097°.

$$M = (2570 \times 0.2504) : (17.64 \times 0.097) = 376.$$

3.825 mg Sbst.: 6.080 mg CO<sub>2</sub>, 1.890 mg H<sub>2</sub>O. — 6.480 mg Sbst.: 7.860 mg BaSO<sub>4</sub>.  
[C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S]<sub>2</sub> [190.15]<sub>2</sub>. Ber. C 44.18, H 5.31, S 16.87. Gef. C 44.36, H 5.53, S 16.65.

Acetyl-glyceraldehyd-äthylxanthogenat ist analog der Diacetyl-glycerinothiose erhältlich. Ausbeute 53%. Schmp. nach Umkrystallisieren aus Methanol 142—143°. Quadratische Täfelchen. Dimer.

0.2340 g in 11.01 g Benzol: Siedepunkts-Erhöhung = 0.114°.

$$M = (2570 \times 0.2340) : (11.01 \times 0.114) = 479.$$

0.1045 g Sbst.: 0.1558 g CO<sub>2</sub>, 0.0468 g H<sub>2</sub>O. — 0.0988 g Sbst.: 0.1932 g BaSO<sub>4</sub>.  
[C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S]<sub>2</sub> [236.24]<sub>2</sub>. Ber. C 40.64, H 5.12, S 27.15. Gef. C 40.66, H 5.01, S 26.86.

Natrium-glycerinothiosat: Man löst unter Schütteln 9.5 g Diacetyl-glycerinothiose in einer Lösung von 1.15 g Natrium in 60 ccm absol. Methanol. Es fällt alsbald Natrium-glycerinothiosat aus; das Ende der Reaktion ist daran erkenntlich, daß der Niederschlag in Wasser restlos löslich ist. Man vervollständigt die Fällung durch Äther-Zusatz, saugt ab und wäscht mit Methanol und Äther nach. Ausbeute 5.1 g wasser-freies Salz. Zur Reinigung löst man in möglichst wenig Wasser und fällt mit der 3- bis 4-fachen Menge Alkohol. Das auskrystallisierende Salz enthält dann 2 Mol. H<sub>2</sub>O. Farblose, kurze Prismen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Zersetzt sich bei 230—235°. Ebenso ist das Salz aus Acetyl-äthylxanthogenat erhältlich.

0.1438 g Sbst. verloren im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 100° 0.0316 g H<sub>2</sub>O. — 0.1708 g Sbst.: 0.0744 g NaSO<sub>4</sub>. — 0.1546 g Sbst. verbrauchen 9.40 ccm n/10-HCl (Methylorange als Indicator). — 0.1208 g Sbst. verbrauchen 7.35 ccm n/10-Jodlösung.

$$[C_3H_5O_2SNa + 2H_2O]_x [164.14]_x. \text{ Ber. Na } 14.01, \quad H_2O \text{ } 21.96. \\ \text{Gef. „ } 14.10, \text{ } 13.98, \text{ „ } 21.98.$$

Reinheitsgrad: 99.87%.

Auro-glycerinothiosat: 1.6 g Natrium-glycerinothiosat löst man in 5 ccm H<sub>2</sub>O, gibt 20.5 ccm 12-proz. schweflige Säure hinzu und läßt bei 5° langsam 4.9 g Kaliumauribromid in 25 ccm H<sub>2</sub>O eintropfen. Das ausfallende Auro-glycerinothiosat wird ab-

filtriert, mit viel Wasser gewaschen, im Vakuum über  $P_2O_5$  bei  $50^\circ$  getrocknet. Graugrünes, amorphes, unlösliches Pulver.

0.2008 g Subst.: 0.1325 g Au.

$[C_3H_5O_2SAu]_x [302.3]_x$ . Ber. Au 65.2. Gef. Au 66.0.

Äthyl-glycerinothiosid: Man schüttelt 2 g Natrium-glycerinothiosat-Dihydrat in 15 ccm 25-proz. Alkohol mit 2 g Äthyljodid in 15 ccm Alkohol. Bald scheiden sich feine Nadeln ab, die allmählich die ganze Lösung durchsetzen. Man saugt ab und trocknet. Ausbeute 1.07 g. Nach Umkrystallisation aus Aceton: Schmp.  $110^\circ$ . Der Stoff ist dimer.

0.1856 g Subst. in 12.36 g Aceton: Siedepunkts-Erhöhung =  $0.102^\circ$ .

$M = (1800 \times 0.1856) : (12.36 \times 0.102) = 265$ .

4.055 mg Subst.: 6.620 mg  $CO_2$ , 2.830 mg  $H_2O$ . — 6.345 mg Subst.: 11.050 mg  $BaSO_4$ .  $[C_6H_{10}O_2S]_2 [134.15]_2$ . Ber. C 44.73, H 7.51, S 23.91. Gef. C 44.53, H 7.81, S 23.92.

Di-glycerinaldehyd-disulfid: Eine Lösung von 3.3 g Natrium-glycerinothiosat-Dihydrat in Wasser wird mit 1.5 g 30-proz. Wasserstoffsperoxyd versetzt. Der amorphe Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen, bei  $100^\circ$  im Hochvakuum über  $P_2O_5$  getrocknet. Ausbeute: 1.05 g. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; zersetzt sich bei  $200-205^\circ$ .

4.120 mg Subst.: 5.215 mg  $CO_2$ , 1.880 mg  $H_2O$ . — 8.350 mg Subst.: 17.875 mg  $BaSO_4$ .

$[C_6H_{10}O_4S_2]_x [210.22]_x$ . Ber. C 34.25, H 4.80, S 30.51. Gef. C 34.52, H 5.11, S 29.40.

#### Acetyl-glykothiose.

Die Umsetzung von 12 g Brom-glykolaldehyd mit 11.5 g Kaliumthioacetat nimmt man wegen starker Wärme-Entwicklung unter Eiskühlung vor. Aufarbeitung wie beim entsprechenden Glycerinaldehyd-Derivat. Nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol Ausbeute 7 g; feine kurze Nadeln; Schmp.  $130^\circ$ . Der Stoff ist dimer.

13.8 mg Subst. in 169.6 mg Campher: Gefrierpunkts-Erniedrigung =  $14^\circ$ .

$M = (40000 \times 13.8) : (169.6 \times 14) = 233$ .

3.715 mg Subst.: 5.530 mg  $CO_2$ , 1.775 mg  $H_2O$ . — 0.1600 g Subst.: 0.3168 g  $BaSO_4$ .  $[C_4H_6O_2S]_2 [118.12]_2$ . Ber. C 40.64, H 5.12, S 27.15. Gef. C 40.60, H 5.35, S 27.19.

Glykolaldehyd-äthylxanthogenat: Dargestellt aus Brom-glykolaldehyd und Kalium-äthylxanthogenat in Methanol. Ausbeute 50%. Feine weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp.  $112^\circ$ . Dimër.

10.6 mg Subst. in 145.2 mg Campher: Gefrierpunkts-Erniedrigung =  $9.0^\circ$ .

$M = (40000 \times 10.6) : (145.2 \times 9.0) = 324$ .

3.835 mg Subst.: 5.165 mg  $CO_2$ , 1.800 mg  $H_2O$ . — 9.030 mg Subst.: 25.480 mg  $BaSO_4$ .  $[C_6H_8O_2S_2]_2 [164.20]_2$ . Ber. C 36.54, H 4.91, S 39.06. Gef. C 36.73, H 5.26, S 38.76.

Natrium-glykothiosat: Durch Verseifung von Acetyl-glykothiose, wie auch von Glykolaldehyd-äthylxanthogenat mit Natrium-methylat erhältlich. Krystallisiert aus wäbrigem Alkohol als Dihydrat in farblosen Prismen, deren Zers.-Pkt. über  $300^\circ$  liegt. Ausbeute: 73.5%. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

0.0410 g Subst. verloren im Vakuum über  $P_2O_5$  bei  $100^\circ$  0.0110 g. — 0.1216 g Subst.: 0.0642 g  $Na_2SO_4$ . — 0.1040 g Subst. verbrauchen 7.73 ccm  $n_{10}^20$ -HCl (Methylorange als Indicator). — 0.0732 g Subst. verbrauchen 5.44 ccm  $n_{10}^20$ -Jodlösung.

$[C_2H_3OSNa + 2H_2O]_x [134.13]_x$ . Ber. Na 17.15,  $H_2O$  26.86. Gef. Na 17.10,  $H_2O$  26.83.

Reinheitsgrad: 99.68%.

Äthyl-glykothiosid: Aus Natrium-glykothiosat und Äthyljodid in 50-proz. Alkohol. Ausbeute: 45%. Umkrystallisiert aus Methanol: Schmp. 40–41°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Wasser. Schmeckt sehr bitter, ist dimer.

0.1560 g Sbst. in 11.90 g Aceton: Siedepunkts-Erhöhung = 0.110°.

$$M = (1800 \times 0.1560) : (11.90 \times 0.110) = 215.$$

3.900 mg Sbst.: 6.615 mg CO<sub>2</sub>, 2.755 mg H<sub>2</sub>O. — 7.070 mg Sbst.: 15.840 mg BaSO<sub>4</sub>. [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OS]<sub>2</sub>[104.13]<sub>2</sub>. Ber. C 46.10, H 7.74, S 30.80. Gef. C 46.25, H 7.91, S 30.77.

Di-glykolaldehyd-disulfid: Durch Oxydation von Natrium-glykothiosat mit Wasserstoffsperoxyd in Wasser. Nach Trocknen im Hochvakuum bei 100° weißes, amorphes Pulver. Zers.-Pkt. 223–225°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ausbeute 46%.

3.860 mg Sbst.: 4.575 mg CO<sub>2</sub>, 1.510 mg H<sub>2</sub>O. — 7.940 mg Sbst.: 24.350 mg BaSO<sub>4</sub>. [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sub>x</sub>[150.19]<sub>x</sub>. Ber. C 31.96, H 4.03, S 42.71. Gef. C 32.32, H 4.37, S 42.12.

#### 441. Fritz Paneth und W. Lautsch: Über freie organische Radikale im Gaszustand, II. Mittel.<sup>1)</sup> Über die Darstellung von freiem Äthyl.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 19. September 1931.)

Unsere Versuche über die Darstellung von freiem Äthyl und über die dabei auftretenden Reaktionen berühren sich in verschiedenen Punkten mit den historischen Arbeiten vor rund 80 Jahren, die in der Absicht ausgeführt wurden, experimentelle Beweise für die Radikal-Theorie von Berzelius und Liebig zu erbringen, und die mit dem scheinbaren Erfolg der Isolierung freier Radikale im Gaszustand durch Kolbe und Frankland abgeschlossen wurden. Es wird darum zweckmäßig sein, wenn wir der Beschreibung unserer eigenen Versuche eine kurze Übersicht über die bereits von den damaligen Chemikern gemachten Beobachtungen vorausschicken, um an gegebener Stelle<sup>2)</sup> darauf Bezug nehmen zu können.

Die Versuche, freie gasförmige Alkyle herzustellen, gehen bis auf Bunsen zurück. Im Anschluß an die Darstellung des Kakodyls — das fälschlich als freies Radikal aufgefaßt wurde — machte er den Versuch, Alkylradikale durch Erhitzen von Alkylchloriden mit Metallen zu gewinnen; als dies nicht gelang, da die Alkylchloride vor Eintreten einer Reaktion zum Sieden kamen, äußerte er bereits den Plan, die Umsetzung in geschlossenen Gefäßen unter Druck zu erzwingen<sup>3)</sup>. Diesen Gedanken führte einige Jahre später Frankland<sup>4)</sup> in Bunsens Laboratorium aus; er erhitzte Äthyljodid in zugeschmolzenen Glasröhren mit metallischem Zink auf 150° und fand beim Öffnen der Röhre u. a. ein Gas von der empirischen Zusammensetzung C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, das er für Äthyl hielt, also für ein freies Radikal, ganz so wie das Methyl, dessen Entstehung bei der Elektrolyse der Essigsäure kurz vorher Kolbe<sup>5)</sup> behauptet hatte. Bei der Lektüre von Franklands Veröffentlichungen fällt vor allem auf, daß er schon in der ersten Arbeit eine Bestimmung des spezif.

<sup>1)</sup> I. Mittel.: F. Paneth u. W. Hofeditz, Über die Darstellung von freiem Methyl (B. 62, 1335 [1929]).

<sup>2)</sup> siehe außer dieser Mitteilung auch die auf S. 2708 folgende.

<sup>3)</sup> R. Bunsen, A. 42, 14, 45 [1842].

<sup>4)</sup> E. Frankland, A. 71, 171 [1849], 74, 41 [1850], 77, 221 [1851].

<sup>5)</sup> H. Kolbe, A. 69, 257, 279 [1849].