

Tetramethyl-methyl-fructo-furanosid.

14 g Fructosid von der Drehung $+47.2^{\circ}$ wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 75 ccm Dimethylsulfat und 180 ccm 30-proz. Natronlauge methyliert. Die Reaktions-Bedingungen wurden, wie bei Berner angegeben, eingehalten. Ausbeute: 10 g Tetramethyl-methyl-furanosid vom Sdp._{0.6} 100—102° (Bad-Temp. 120°). Der wasserhelle Sirup reduzierte weder Fehlingsche Lösung, noch wurde kalte Permanganat-Lösung entfärbt.

$$[\alpha]_D^{20} = +(3.41^{\circ} \times 10) : (2 \times 0.2196) = +77.6^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

1.014 mg Stbst.: 4.775 mg AgJ. — CH₃O. Ber. 62.0, gef. 62.22.

Zur Sicherstellung der furoiden Struktur wurden 0.5524 g Tetramethyl-methyl-fructosid mit 10 ccm 1-proz. Salzsäure 2 Stdn. bei 90° hydrolysiert. Die Drehung, gemessen in der Hydrolysen-Flüssigkeit, ging auf $[\alpha]_D^{20} = +22.6^{\circ}$ zurück. Berner gibt für das reine, destillierte Derivat eine Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +26.2^{\circ} \rightarrow +30.2^{\circ}$ an. Das entsprechende Methyl-derivat der pyroiden Form der Fructose hätte eine starke Linksdrehung $[\alpha]_D^{20} = -121.3^{\circ}$ ergeben müssen.

Der Württembergischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft sind wir für die Überlassung von Mitteln dankbar.

143. Erik Larsson und Karl Jönsson: Über einige Sulfid- und Thionyl-difettsäuren.

(Eingegangen am 20. März 1934.)

In seiner Dissertation¹⁾ hat K. Jönsson die Darstellung einiger einfacher symmetrischer α -Thionyl-difettsäuren beschrieben und ihre Spaltung in verschiedenen Richtungen untersucht. Als Vorarbeit zu einem Studium der Spaltungs-Verhältnisse anderer, besonders unsymmetrischer, α -Thionyl-difettsäuren haben wir die folgenden vier Thionylsäuren darzustellen versucht:

α, α -Dimethyl-thionyl-diessigsäure,	HOCO.C(CH ₃) ₂ .SO.CH ₂ .COOH,
α, α, α' -Trimethyl-thionyl-diessigsäure,	HOCO.C(CH ₃) ₂ .SO.CH(CH ₃).COOH,
Thionyl-essigsäure- β -propionsäure,	HOCO.CH ₂ .SO.CH ₂ .CH ₂ .COOH,
Thionyl- α -isobuttersäure- β -propionsäure,	HOCO.C(CH ₃) ₂ .SO.CH ₂ .CH ₂ .COOH.

Diese Säuren haben wir durch Oxydation der entsprechenden Sulfidsäuren mit Wasserstoffsuperoxyd bereitet. Da von diesen Sulfidsäuren bisher nur die Sulfid-essigsäure- β -propionsäure bekannt war, haben wir die drei anderen Säuren zum ersten Male hergestellt. Dabei haben wir nach einem allgemeinen Verfahren gearbeitet, bei dem das Dinatriumsalz einer Mercaptosäure mit dem Natriumsalz oder dem Ester einer Halogen-fettsäure umgesetzt wurde. Auf diesem Wege ist es uns gelungen, die in Rede stehenden Sulfid- und Thionylsäuren, außer der Thionyl- α -isobuttersäure- β -propionsäure, in reinem Zustande darzustellen.

Von allen untersuchten Säuren haben wir die beiden elektrolytischen Dissoziationskonstanten ermittelt. Bei 18° wurden die ersten Dissoziationskonstanten (K_1) aus der Wasserstoff-Ionen-Aktivität einer Lösung

¹⁾ K. Jönsson, Über einige α -Thionyl-dicarbonensäuren und ihre Umlagerungen, Dissertat. Lund, 1929.

der Säure und ihres sauren Natriumsalzes berechnet. Um die zweite Dissoziationskonstante (K_2) bei derselben Temperatur zu erhalten, wurden die entsprechenden Messungen an einem Gemisch von Lösungen der sauren und der neutralen Natriumsalze der Säuren ausgeführt. Bei den Berechnungen der Dissoziationskonstanten wurden die inter-ionischen Kräfte berücksichtigt. Die so erhaltenen Dissoziationskonstanten dürften eine Genauigkeit von etwa 10% haben. Für die Mehrzahl der Säuren wurden außerdem die Leitfähigkeiten ihrer Lösungen bei 25° ermittelt und daraus die ersten Dissoziationskonstanten ermittelt. Hier wurden bei den Berechnungen die inter-ionischen Kräfte nicht berücksichtigt. Um Raum zu sparen, werden wir im folgenden keine Versuchs-Einzelheiten anführen. Es dürfte hinreichend sein, die erhaltenen Dissoziationskonstanten anzugeben.

Beschreibung der Versuche.

α, α -Dimethyl-thiodiessigsäure und -thionydiessigsäure.

Eine konz. wäßrige Lösung von 18.0 g α -Mercapto-isobuttersäure und 19 g KOH wurde mit einer ebenfalls konz. Lösung von Natrium-monochloracetat (aus 14.2 g Monochlor-essigsäure und Natriumcarbonat) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Danach wurde Schwefelsäure zugesetzt und mit Äther extrahiert. Der Äther-Extrakt gab 20 g (ber. 27 g) fast reine α, α -Dimethyl-thiodiessigsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser wasserhelle Krystalle vom Schmp. 111° bildete.

0.1006 g Sbst.: 11.68 ccm 0.0967-n. NaOH. — 0.1055 g Sbst.: 0.1388 g BaSO₄.

C₆H₁₀O₄S (178.2). Ber. Äquiv.-Gew. 89.1, S 17.99.

Gef. „ „ 89.1, „ 18.07.

K_1 (25°) = 3.2×10^{-4} , K_1 (18°) = 3.3×10^{-4} , K_2 (18°) = 2.0×10^{-5} .

Eine mit Eis gekühlte Lösung von 14.0 g α, α -Dimethyl-thiodiessigsäure in Aceton wurde mit 30-proz. Wasserstoffsperoxyd versetzt; hierbei wurden 25% mehr H₂O₂ verwendet als für die Oxydation der Thio-säure zur Thionylsäure notwendig waren. Nach 2-tägigem Stehen in der Kälte wurde das Lösungsmittel im Exsiccator über Schwefelsäure entfernt. Der Rückstand, eine weiße Krystallmasse, die 14.2 g wog, wurde pulverisiert und mit trockenem Äther gewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser war die α, α -Dimethyl-thionydiessigsäure völlig rein; Schmp. 114°.

0.1208 g Sbst.: 12.85 ccm 0.0967-n. NaOH. — 0.1331 g Sbst.: 0.1602 g BaSO₄.

C₆H₁₀O₃S (194.2). Ber. Äquiv.-Gew. 97.1, S 16.51.

Gef. „ „ 97.2, „ 16.53.

K_1 (25°) = 6.5×10^{-3} , K_1 (18°) = 6.3×10^{-3} , K_2 (18°) = 3.0×10^{-4} .

Trimethyl-thiodiessigsäure und -thionydiessigsäure.

Die Trimethyl-thiodiessigsäure wurde wie die vorangehend beschriebene Säure aus α -Mercapto-isobuttersäure und α -Brom-propionsäure dargestellt. Ausbeute rund 85%. Schmp. nach dem Umlösen aus Wasser 111°.

Die gleiche Säure haben wir wie folgt erhalten: Eine Lösung von 4.6 g Natrium in 60 ccm absol. Alkohol wurde mit 10.6 g reiner Thio-milchsäure, dann mit 19.5 g α -Brom-isobuttersäure-äthylester vermischt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert

und der Rückstand mit Wasser versetzt. Der ausgefällte Ester wurde abgetrennt und die Wasser-Lösung mit Äther extrahiert. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, das mit dem früher abgetrennten Ester vereinigt wurde. Beim Verseifen dieses Roh-esters mit absolut-alkohol. Kali fiel ein Kaliumsalz aus, das abgesaugt und mit absol. Alkohol gewaschen wurde. Als die Fällung in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zerlegt wurde, fiel ein Teil der Trimethyl-thiodiessigsäure aus, der abgesaugt wurde; aus der Mutterlauge ließ sich mit Äther eine neue Menge Säure extrahieren. Insgesamt wurden 15.5 g (statt 19.2 g) Säure vom Schmp. 109—110° erhalten. Aus der alkohol. Mutterlauge des Kaliumsalzes konnten wir noch etwa 2 g Säure isolieren. Nach dem Umlösen aus Wasser zeigte die nach dieser Methode hergestellte Säure den Schmp. 111°.

0.1078 g Sbst.: 11.61 ccm 0.0967-n. NaOH. — 0.1224 g Sbst.: 0.1496 g BaSO₄.
 C₇H₁₂O₄S (192.2). Ber. Äquiv.-Gew. 96.1, S 16.68.
 Gef. „ „ 96.0, „ 16.79.

K₁ (25°) = 2.9 × 10⁻⁴, K₁ (18°) = 2.4 × 10⁻⁴, K₂ (18°) = 1.5 × 10⁻⁵.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, die Trimethyl-thiodiessigsäure zu der entsprechenden Thionylsäure zu oxydieren, gelang es uns schließlich, die Thionylsäure in der folgenden Weise zu erhalten: Die Eisessig-Lösung von 2.2 g Trimethyl-thiodiessigsäure wurde mit Eis gekühlt und mit 1.4 ccm 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Nach 2-tägigem Stehen des Gemisches in Eis wurde das Lösungsmittel im Exsiccator über festem Kali entfernt. Als Rückstand wurde ein Öl erhalten, das über Schwefelsäure allmählich krystallisierte. Die Krystalle waren in den meisten Lösungsmitteln, außer in Kohlenstofftetrachlorid, so leicht löslich, daß kein Umlösen möglich erschien. Eine gewisse Reinigung ließ sich nur so erreichen, daß die Säure mit CCl₄ geschüttelt wurde, wobei die Verunreinigungen in Lösung gingen. Wir erhielten so die Trimethyl-thionyl-diessigsäure als Krystallpulver vom Schmp. 87°.

0.0416 g Sbst.: 18.83 ccm 0.02120-n. Ba(OH)₂. — 0.1547 g Sbst.: 0.1740 g BaSO₄.
 C₇H₁₂O₅S (208.2). Ber. Äquiv.-Gew. 104.1, S 15.40.
 Gef. „ „ 104.2, „ 15.45.

K₁ (18°) = 3.3 × 10⁻³, K₂ (18°) = 1.5 × 10⁻⁴.

Sulfid- und Thionyl-essigsäure-β-propionsäure.

J. M. Lovén²⁾ hat die Sulfid-essigsäure-β-propionsäure aus einer reduzierten alkalischen Lösung von β-Dithio-dipropionsäure und Monochlor-essigsäure dargestellt. Wir sind teils von der β-Mercapto-propionsäure und Monochlor-essigsäure, teils von der Thio-glykolsäure und β-Jodpropionsäure ausgegangen und haben die Synthesen wie bei der Darstellung von α, α-Dimethyl-thiodiessigsäure ausgeführt. Beide Methoden ergaben gute Ausbeuten an der Sulfidsäure: Schmp. 94°.

K₁ (18°) = 2.3 × 10⁻⁴, K₂ (18°) = 1.0 × 10⁻⁵.

Die Säure wurde in der gewohnten Weise in Aceton-Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Beim Verdunsten des Acetons erhielten wir eine feste Krystallmasse, die mit Äther behandelt wurde, um Verunreinigungen zu entfernen. Die Thionylsäure ist in Äther unlöslich, aber sehr

²⁾ J. M. Lovén, B. 29, 140 [1896].

leicht löslich in Wasser und sowohl in Lösung als auch in feuchtem, festem Zustande leicht zersetzlich. Schmp. 90° (unter Gasentwicklung).

0.0405 g Sbst.: 21.13 ccm 0.02120-n. Ba(OH)₂. — 0.1459 g Sbst.: 0.1895 g BaSO₄.

C₅H₈O₃S (180.2). Ber. Äquiv.-Gew. 90.1, S 17.79.

Gef. „ 90.4, „ 17.84.

$K_1(18^{\circ}) = 1.8 \times 10^{-3}$, $K_2(18^{\circ}) = 2.1 \times 10^{-5}$.

Sulfid- und Thionyl- α -isobuttersäure- β -propionsäure.

Die Sulfidsäure wurde zuerst in Analogie mit der Trimethyl-thiodiessigsäure aus α -Brom-isobuttersäure-äthylester und β -Mercapto-propionsäure dargestellt. Aus dem zunächst öligen Produkt erhielten wir durch Reiben einige Krystalle, mit welchen das Öl geimpft wurde, das nunmehr vollständig erstarrte. Nach dem Abpressen zwischen Filtrierpapier konnte die Säure ohne Schwierigkeit aus Wasser umkrystallisiert werden: Schmp. 106° . Ausbeute nur etwa 30%.

Wir haben diese Säure auch, analog wie die α, α -Dimethyl-thiodiessigsäure, aus α -Mercapto-isobuttersäure und β -Jod-propionsäure dargestellt. Die Ausbeute war sehr schlecht, aber der Schmp. des Produktes lag ein wenig höher als bei der ersten Synthese: 109° ; im übrigen waren die beiden Präparate aber völlig identisch; ihre Gemische schmolzen zwischen 106° und 109° . Die Dissoziationskonstanten waren ebenfalls gleich groß. Bei der Oxydation mit Brom in wäßriger Lösung entstand dieselbe Sulfon- α -isobuttersäure- β -propionsäure vom Schmp. 156° . Besonders betont sei, daß die beiden Säuren, trotz des kleinen Unterschieds in den Schmelzpunkten, miteinander identisch sind, weil wir in einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung gefunden haben, daß α -Brom-isobuttersäure-äthylester in gewissen Fällen mit Mercaptosäuren reagieren kann, als ob er ein β -Brom-isobuttersäure-ester sei.

0.1030 g Sbst.: 10.22 ccm 0.1050-n. NaOH. — 0.1075 g Sbst.: 0.1285 g BaSO₄.

C₇H₁₂O₄S (192.2). Ber. Äquiv.-Gew. 96.1, S 16.68.

Gef. „ 96.0, „ 16.42.

$K_1(25^{\circ}) = 1.3 \times 10^{-4}$, $K_1(18^{\circ}) = 1.3 \times 10^{-4}$, $K_2(18^{\circ}) = 8.3 \times 10^{-6}$.

Wir haben sowohl in Aceton wie in Eisessig versucht, die Sulfid- α -isobuttersäure- β -propionsäure mit Wasserstoffsperoxyd zu der entsprechenden Thionylsäure zu oxydieren, aber stets nur ein Öl erhalten, das auch nach monatelangem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nicht krystallisieren wollte. Eine Äquivalentgewichts-Bestimmung mit dem Öl gab den Wert 112.3; für die Thionylsäure + H₂O wird 113.1 berechnet. Wir halten es für sehr wahrscheinlich, daß dieses Öl die gesuchte Säure ist, wenn auch in verunreinigter Form. Beim Erhitzen ihrer wäßrigen Lösung mit Salzsäure erleidet die Säure Umlagerungen, die noch nicht näher studiert sind. Die Sulfid- und Sulfonsäuren sind unter denselben Bedingungen beständig.

Lund, Chem. Institut d. Universität, Anorgan. Abteil., März 1934.