

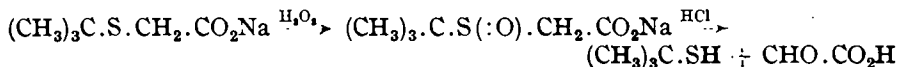
Alkohol zugesetzt, um eine homogene Lösung zu erhalten. Nachdem das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade wie üblich erhitzt worden war, wurde das abgeschiedene Sulfid nach dem Erkalten abgesaugt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Alkohol auf 50 ccm verdünnt; 4.00 ccm dieser Lösung verbrauchten 3.92 ccm 0.1014-*n.* Jod. Hieraus berechnet sich, daß 2.10 g Thioglykolsäure-toluidid während der Umsetzung verbraucht worden sind. Wird vorausgesetzt, daß das Toluidid nur von dem *prim.* Propylbromid verbraucht wird, so entspricht der beobachtete Verbrauch 1.5 g *prim.* Propylbromid, und es sollte dann im Gemisch 3.5 g *tert.* Butylbromid, d. h. 70%, vorliegen. Das Gemisch der Bromide (11.7 g bzw. 28.35 g) enthielt tatsächlich 29 bzw. 71% der Bromide.

365. Nils Hellström und Tore Lauritzson: Über *tert.* Butyl-thioglykolsäure und verwandte Verbindungen.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Kgl. Techn. Hochschule Stockholm.]
(Eingegangen am 8. Juli 1936.)

In der voranstehenden Arbeit¹⁾ wurde erwähnt, daß das *tert.* Butylbromid bei der Einwirkung von Natriumthioglykolsäure-anilid bzw. -toluidid unter Gasentwicklung und Alkaliverbrauch zersetzt wird. Auch einige Vorversuche, das betreffende Bromid mit sekundärem Natriumthioglykolat in Wasser- oder Wasser-Alkohol-Gemischen umzusetzen, versagten. Da also die betreffenden *tert.* Butylsulfid-Verbindungen sich nicht in üblicher Weise darstellen ließen, wurde ein anderer Weg zur Darstellung der *tert.* Butyl-thioglykolsäure geprüft, nämlich die direkte Umsetzung des Alkohols mit Thioglykolsäure²⁾. Dies gelang auch, während die Propyl- und die anderen Butylalkohole in dieser Weise nicht reagierten.

Die *tert.* Butyl-thionylessigsäure wurde dargestellt und durch Destillation einer wäßr. Lösung der Säure das *tert.* Butyl-mercaptan gewonnen³⁾:



Dieses Mercaptan, welches erst neulich in reiner Form durch Umsetzung der Grignard-Verbindung des Bromids mit Schwefel usw. von H. Rheinboldt, F. Mott und E. Motzkus⁴⁾ und über *tert.*-Butyl-*iso*-thioharnstoff von H. J. Backer und P. L. Stedehouder⁵⁾ dargestellt worden ist, läßt sich also in einfacher Weise über die *tert.* Butyl-thioglykolsäure darstellen.

¹⁾ B. **69**, 1999 [1936].

²⁾ vergl. B. Holmberg, Journ. prakt. Chem. (N. F.) **141**, 93 [1934].

³⁾ Betr. der Zersetzungen der Sulfoxyde s. u. a. bei K. Jönsson, Dissertat. Lund 1929 sowie E. Larsson u. K. Jönsson, B. **67**, 1263 [1934].

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. (N. F.) **184**, 257 [1932].

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas [4] **52**, 448 [1933].

Beschreibung der Versuche.

In kleinen Präparatenröhren mit $\frac{3}{4}$ m langem Glasrohr als Rückflußkühler wurden 0.75 g tert. Butylalkohol und die äquivalente Menge Thioglykolsäure mit 5 ccm x-n. Salzsäure 7 Stdn. im kochenden Wasserbade erhitzt. Um das während des Erhitzens abgeschiedene Öl in Lösung zu bringen,

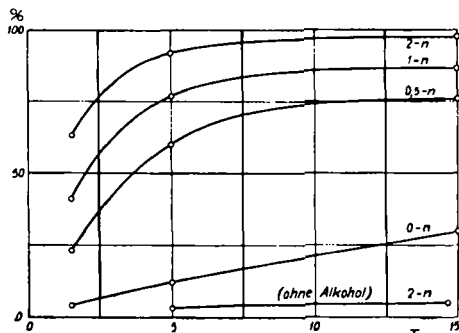


Fig. 1.

wurden die Reaktionsgemische nach dem Abkühlen mit Alkohol auf 25.0 ccm verdünnt und das noch vorhandene Mercaptan durch Titrieren abgemessener Proben mit Jodlösung bestimmt. Die bei verschiedenen Normalitäten der Salzsäure und in verschiedenen Zeiten umgesetzten Mengen an Thioglykolsäure in % sind in Fig. 1 veranschaulicht. Wie ersichtlich, verlief die Umsetzung am schnellsten in 2-n. Salzsäure und war nach 10–15 Stdn. fast vollständig.

In derselben Weise wurden Versuche mit den Propyl- und den anderen Butylalkoholen ausgeführt; es wurde gefunden, daß der Verbrauch an Thioglykolsäure bei Verwendung von 2-n. Salzsäure und einer Erhitzungszeit von $1\frac{1}{2}$ Stdn. höchstens 3–5% war.

Um zu sehen, ob das aus tert. Butylalkohol und Thioglykolsäure gebildete Öl die erwartete Säure, $(\text{CH}_3)_3\text{C.S.CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$, war, wurden 11.0 g Alkohol und 11.4 g Thioglykolsäure in 50 ccm 2-n. Salzsäure 15 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Das abgeschiedene Öl wurde, um die noch vorhandene Thioglykolsäure zu oxydieren, mit Jodlösung behandelt, dann in Äther aufgenommen⁶⁾, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert, zuletzt im Vakuum. Nach 3-maliger Destillation wurden zwischen 107–109° bei 2 mm 11.7 g Säure erhalten.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 48.60, H 8.16, S 21.64⁷⁾, Äquiv.-Gew. 148.2.

Gef. „ 48.63, „ 8.24, „ 21.61, „ „ 147.7⁸⁾.

Ein Versuch, ein Gemisch von Thioglykolsäure, Butylalkohol und wenig 5-n. Salzsäure als Katalysator nach Erhitzung direkt zu destillieren, gab nicht das erwünschte Ergebnis.

Beim Vermischen von 0.02 Mol tert.-Butyl-thioglykolsäurem Natron in 50 ccm Wasser mit 0.04 Mol Sublimat in 300 ccm Wasser trat bald eine kristallinische Fällung auf, die, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet, 10.2 g (ber. 13.1 g) wog, und nach der Analyse die Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{C.S.CH}_2.\text{CO}_2.\text{HgCl}$, HgCl_2 hatte. Das Salz gab unter etwas

⁶⁾ Bei präparativer Arbeit empfiehlt es sich, statt mit Jodlösung die Ätherlösung mit Eisen(3)-chlorid zu behandeln.

⁷⁾ Nach P. Klason.

⁸⁾ Mit Natronlauge gegen Neutralrot.

Gasentwicklung bei ungefähr 86—89° eine halbfeste Masse, die wieder fest wurde und sich bei 175—177° unter Gasentwicklung zersetzte.

$C_6H_{11}O_2Cl_3SHg_2$. Ber. Cl 16.25, S 4.90, Hg 61.28.

Gef. „ 16.04, „ 4.81, „ 61.07⁹⁾.

Um das *tert.*-Butyl-thioglykolsäure-anilid bzw. -*p*-toluidid darzustellen, wurde ein Gemisch von Thionylchlorid und *tert.* Butyl-thioglykolsäure nach Erhitzen destilliert und schließlich bei 6 mm zwischen 68—70° in 70-proz. Ausbeute das Säurechlorid dargestellt. Von diesem wurden 8 g in Benzol gelöst, mit 11 g Anilin versetzt, die entstandene Fällung filtriert und mit Benzol gewaschen. Nach freiwilligem Abdunsten der Mutterlauge und des Waschbenzols wurden 8.3 g Sulfid-Verbindung erhalten. Schmp., aus Petroläther umkrystallisiert, 80—81°.

$(CH_3)_3C.S.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Ber. N 6.28, S 14.36.

Gef. „ 6.44, „ 14.09.

In derselben Weise wurde das entsprechende Toluidid aus Säurechlorid und *p*-Toluidin dargestellt. Es schmolz bei 87—88°.

$C_{13}H_{18}ONS$. Ber. N 5.91, S 13.52. Gef. N 6.08, S 13.57.

Das oben genannte Anilid wurde wie die in voranstehender Abhandlung genannten Anilide mit Perhydrol in Aceton zum entspr. Sulfoxyd oxydiert; dieses schmolz bei 146.5—147.5°; da dieser Schmelzpunkt dem anderer Butylsulfoxyde fast gleicht, wurden Mischschmelzpunkts-Bestimmungen mit diesen ausgeführt, aber Depressionen von 10 bis 20° gefunden.

$C_{12}H_{17}O_2NS$. Ber. N 5.86, S 13.40. Gef. N 5.97, S 13.51.

Ein Gemisch von 3 g *tert.* Butyl-thioglykolsäure, 4.6 g Perhydrol und 10 ccm Aceton wurde zuerst 24 Std. bei 3—4°, dann bei Zimmertemperatur im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt, bis eine halbfeste Masse zurückblieb. Nach Behandlung mit Essigester verblieben 2 g einer krystallisierten Substanz, die aus Benzol umgelöst wurden. Schmp. 110—111°.

$(CH_3)_3C.S(:O).CH_2.CO_2H$. Ber. C 43.86, H 7.37, S 19.53. Äquiv.-Gew. 164.2.

Gef. „ 44.01, „ 7.35, „ 19.43, „ „ 164.4¹⁰⁾.

Es ist nicht gelungen, die Verbindung in größerer Menge nach dieser Methode darzustellen. Deshalb wurde folgender Versuch angestellt, um zu sehen, ob aus dieser Säure nicht das *tert.* Butyl-mercaptan zu erhalten wäre: 19.5 g *tert.* Butyl-thioglykolsäure wurden mit konz. Natronlauge neutralisiert und unter Eis-Kochsalz-Kühlung vorsichtig mit 15.7 g Perhydrol versetzt, wobei eine Erwärmung bis 80° eintrat. Nach beendeter Reaktion wurde mit 26 ccm 5-n. Salzsäure versetzt und unter Durchleiten von CO₂ das *tert.*-Butyl-mercaptan und etwas Wasser auf dem siedenden Wasserbade abgetrieben. Das Öl in der Vorlage wurde mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Die zwischen 64—65°¹¹⁾ übergegangene Fraktion (7.0 g ~ 60%) hatte die Zusammensetzung $(CH_3)_3C.SH$.

$C_4H_{10}S$. Ber. S 35.57. Gef. S 35.51.

⁹⁾ Wegen der Analysenmethode s. N. Hellström u. B. Holmberg, Ark. Kem. Mineral. Geol. (K. Svenska Vetensk. akad.) Bd. 12A, Nr. 2, S. 4 [1935].

¹⁰⁾ Mit Natronlauge gegen Neutralrot.

¹¹⁾ Rheinboldt, Mott u. Motzkus (s. Fußn. 4) fanden 63.7—64.2° und Backer u. Stedehouder 63—65° (s. Fußn. 5).

Mit Quecksilbercyanid wurde aus dem Mercaptan das Mercaptid $[(\text{CH}_3)_3\text{CS}]_2\text{Hg}$ dargestellt; Schmp. 158.5—159°¹²⁾.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}_2\text{Hg}$. Ber. S 16.92. Gef. S 16.83.

Zur Kontrolle wurde aus dem *tert.*-Butyl-mercaptan und Chloressigsäure-anilid die entsprechende Sulfid-Verbindung, die, wie oben berichtet, aus dem Säurechlorid der *tert.*-Butyl-thioglykolsäure und Anilin erhalten wurde, dargestellt. 0.7 g Mercaptan wurden durch Zusatz der äquivalenten Menge Natronlauge in Wasser gelöst, mit 1.3 g Chloressigsäure-anilid in 15 ccm Alkohol versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde der Alkohol abgedunstet und der Rückstand mit 20 ccm Wasser versetzt. Die entstandene Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 80—81° und Mischschmp. mit dem oben genannten Präparat 80—81°.

366. Fritz Kröhnke und Erich Börner: Über α -Keto-aldonitrone und eine neue Darstellungsweise von α -Keto-aldehyden¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Juli 1936.)

Die Einwirkung von Aldehyden auf Acalkyl-cyclammoniumsalze hatte unter Abspaltung des Acalkyl-Restes zu Pyridinium-äthanolen geführt²⁾: $\text{R}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Hlg.}$ Ein komplizierteres und chemisch interessanteres Bild bietet nun die Einwirkung aromatischer Nitroso-Verbindungen. Sie wirken auf die genannten Salze ungleich energischer ein als Aldehyde, nämlich unter dem Einfluß von Alkali auch unter 0° augenblicklich, während diese zur vollständigen Umsetzung Tage und Wochen brauchen. Es wird dabei der Cyclammonium-Rest als tertiäre Base abgespalten, und auf Wasserzusatz fallen schön krystallisierte, gelbe oder rote Verbindungen aus, die mit Säuren glatt zu den α -Keto-aldehyden und Hydroxylaminen, durch Alkalien im wesentlichen zu α -Oxy-säuren und Azoxy-Verbindungen, teilweise aber komplizierter, zerlegt werden. Anfangs wurden diese Verbindungen nur bei Verwendung von *p*-Nitroso-dimethylanilin erhalten und nach der Summenformel, der roten Farbe und ihrer Entstehung als Azomethine (I) aufgefaßt. Als es aber gelang, auch das empfindliche, dunkelgelbe Reaktionsprodukt aus Phenacyl-pyridiniumbromid und Nitrosobenzol zu isolieren, zeigte es sich, daß es mit dem bereits lange bekannten, hellgelben Benzoyl-ameisensäure-anilid (II)³⁾ nicht identisch war. Deshalb hätte in ihm das Lactim (III) vorliegen können. Es scheint uns aber kaum zweifelhaft, daß die Lactim-Formel III dem Benzoyl-ameisensäure-anilid selbst zukommt. Denn nur diese Annahme erklärt seine hellgelbe Farbe und unsere weitere Feststellung, daß das *p*-Dimethylamino-anilid der Zimtsäure dunkelgelb, das der Cinnamyliden-essigsäure bereits rot-orange ist.

¹²⁾ Rheinboldt, Mott u. Motzkus fanden 159—160° (s. Fußn. 4).

¹⁾ Zugleich II. Mitteil. über Enolbetaine; I. Mitteil. vergl. B. 68, 1177 [1935].

²⁾ B. 67, 656 [1934]; 68, 1351 [1935].

³⁾ E. Beckmann u. A. Köster, A. 274, 8 [1893].