

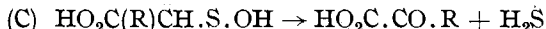
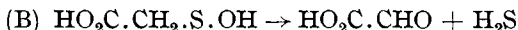
chlorid im Wasserdampfstrom übergetrieben, in Aceton gelöst und mit der gleichen Gewichtsmenge Kaliumpermanganat durch zehntägiges Stehenlassen in der Kälte oxydiert<sup>58)</sup>. Um den gebildeten Campher nachzuweisen, wurde vom Mangandioxyd abfiltriert, das Aceton verdampft und der anfallende Rest mit Hydroxylamin<sup>59)</sup> zur Reaktion gebracht. Das gebildete Campher-oxim schmolz bei 115<sup>0</sup>,  $[\alpha] + 13.0^0$  (1.886 g in 100 ccm Alkohol); für das dem *l*-Campher entsprechende Oxim wurde  $[\alpha] + 41.7^0$  (2.32 g in 100 ccm Alkohol) gefunden.

## 211. Alfons Schöberl: Über die Reaktionsweise tertiärer Mercaptane und ihrer Disulfide<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 27. April 1937.)

Die hydrolytische Aufspaltung der Disulfid-Bindung nach der Gleichung:  $R.S.S.R + H.OH \rightarrow R.SH + HO.S.R$  (A) kann auf Grund früher mitgeteilter Ergebnisse als eine für Disulfide bestimmter Konstitution charakteristische Umsetzung angesehen werden. Die primär entstehende, instabile Sulfensäure  $R.S.OH$  wandelt sich bei den bisher untersuchten Disulfid-Carbonsäuren  $[(HO_2C)(R_1)(R_2)C.S.]_2$  unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff nach Gleichung B entweder in eine Aldehydsäure oder nach Gleichung C in eine  $\alpha$ -Ketosäure um:



So brechen Alkalien aus diesen Disulfid-Carbonsäuren, in denen die Disulfid(S.S)-Gruppe durch eine benachbarte Carboxyl-Gruppe aufgelockert ist, eine Sulfhydryl-Verbindung  $R.SH$ , eine Keto-Verbindung und Schwefelwasserstoff heraus, an denen der Verlauf der Spaltung quantitativ verfolgt werden kann. Für die Stabilisierung der Sulfensäuren gibt es aber, wie früher ausgeführt wurde<sup>2)</sup>, noch die Möglichkeit einer Disproportionierung zu SH-Verbindung und Sulfensäure nach Gleichung D:  $2R.S.OH \rightarrow R.SH + R.SO_2H$  (D). Bei aliphatischen Disulfiden ließ sich aber bisher dafür noch kein Beweis erbringen. Es ist ohne weiteres klar, daß die Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus einer Sulfensäure nur dann erfolgen kann, wenn die S.OH-Gruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoff-Atom gebunden ist. Nur in diesen Fällen sind ja die dazu nötigen Wasserstoff-Atome noch verfügbar. Es war daher wünschenswert, Systeme zu untersuchen, in denen diese Möglichkeit für die Sulfensäuren nicht bestand. Zugleich wurde damit eine Verbreiterung der experimentellen Grundlage für die Ansichten über die hydrolytische Aufspaltung der S.S-Bindung angestrebt. Die Verfolgung dieses Zieles hat eigenartige Ergebnisse zutage gefördert.

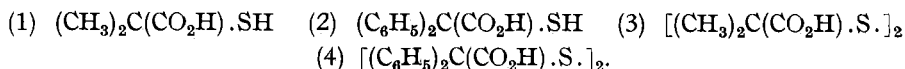
<sup>58)</sup> J. Bredt, Wüllner-Festschrift, S. 119.

<sup>59)</sup> K. v. Auwers, B. **22**, 605 [1889].

<sup>1)</sup> IV. Mitteil. zu: Zur Kenntnis der alkalischen Spaltung von Disulfiden; III. Mitteil. vergl. B. **69**, 1955 [1936].

<sup>2)</sup> A. Schöberl u. H. Eck, A. **522**, 97 [1936].

In der vorliegenden Arbeit sind deshalb die tertiären Mercaptane Dimethyl-(1) und Diphenyl-thioglykolsäure (2) und ihre entsprechenden Disulfide (3 und 4) untersucht worden:



Tetramethyl-dithio-diglykolsäure (3) erhielt E. Biilmann<sup>3)</sup> durch Oxydation von Dimethyl-thioglykolsäure (1) in ammoniakalischer Lösung mit Luft-Sauerstoff bei Gegenwart von Eisen-III-sulfat. Viel vorteilhafter ist präparativ die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd<sup>4)</sup>. Die tertiären Mercaptane zeigen gegenüber Jod als Oxydationsmittel ein eigenartiges Verhalten. Es ist längst bekannt, daß sich Thiocarbonsäuren in mineralaurer Lösung glatt jodometrisch bestimmen lassen. Auch in essigsaurer Lösung kann man Thioglykol- und Thiomilchsäure so ohne weiteres titrieren. Demgegenüber sind Dimethyl- und Diphenyl-thioglykolsäure in saurer Lösung jodometrisch nicht titrierbar. Bei Dimethyl-thioglykolsäure ist kein merklicher Jodverbrauch festzustellen<sup>5)</sup> und auch bei der Diphenyl-Verbindung treten Unregelmäßigkeiten auf, die aber nicht genauer untersucht wurden. Beide SH-Verbindungen lassen sich dagegen glatt mit Jod in alkalischer Lösung zu den Disulfiden oxydieren<sup>6)</sup>.

Da somit die vorliegenden SH-Verbindungen jodometrisch nicht ohne weiteres erfaßbar waren<sup>7)</sup>, mußte für ihre analytische Bestimmung eine andere Methode entwickelt werden. Das Reduktionsvermögen der SH-Gruppe gegenüber Phosphor-18-wolframsäure ließ sich für eine genaue und rasche quantitative Bestimmung auswerten. Ohne diese sehr brauchbare colorimetrische Methode wäre ein Teil der vorliegenden Ergebnisse nicht erzielbar gewesen. Was nun das Verhalten der in dieser Arbeit behandelten Disulfide gegen Alkalien anlangt, so verhält sich zunächst Tetramethyl-dithio-diglykolsäure (3) in dieser Beziehung völlig anomal. An einer Reihe von Beispielen ist früher gezeigt worden, wie sehr die Carboxyl-Gruppe die SS-Bindung auflockert, wenn sie an das der SS-Gruppe benachbarte Kohlenstoff-Atom gebunden ist. Den maßgebenden Einfluß der Stellung der Carboxyl-Gruppe erkennt man daraus, daß Dithio-dihydracrylsäure  $[\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot]_2$  mit  $\beta$ -ständigem Carboxyl nicht wesentlich von Alkali angegriffen wird. Trotz der für die Spaltung günstigen Stellung der Carboxyl-Gruppe ist aber Tetramethyl-dithio-diglykolsäure gegen Natronlauge völlig stabil. Dieses Disulfid erinnert in seinem Verhalten und in seinen Eigenschaften überhaupt sehr an die Dithio-dihydracrylsäure. Das Beispiel zeigt deutlich, daß neben dem ohne Zweifel sehr wesentlichen Einfluß der Carboxyl-Gruppe doch auch andere, bisher noch nicht erfaßte konstitutionelle Eigentümlichkeiten der Disulfide eine Rolle spielen. Man könnte geneigt sein,

<sup>3)</sup> A. 348, 120 [1906] u. zwar S. 131.

<sup>4)</sup> vergl. A. Schöberl u. M. Wiesner, B. 65, 1224 [1932].

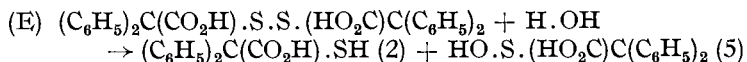
<sup>5)</sup> vergl. E. Biilmann, l. c. u. zwar S. 129.

<sup>6)</sup> vergl. die von H. Rheinboldt, F. Mott u. E. Motzkus, Journ. prakt. Chem. [2] 134, 257 [1932] durchgeführte Oxydation von tert. Butylmercaptan.

<sup>7)</sup> In diesem Zusammenhang ist der Hinweis von Interesse, daß Tetramethyl- und Tetraphenyl-dithio-diglykolsäure von Natriumsulfid nicht reduziert werden, was bekanntlich beim Cystin ohne weiteres durchführbar ist.

das Vorkommen der beiden an die zwei Schwefel-Atome gebundenen tertiären Kohlenstoff-Atome für die Stabilität verantwortlich zu machen. Jedoch darf auch diese Folgerung nicht verallgemeinert werden, wie das Verhalten des Tetrphenyl-Derivates zeigt.

Tetraphenyl-dithio-diglykolsäure (4) wird nämlich in Übereinstimmung mit den früher untersuchten Disulfid-Carbonsäuren wiederum von Alkali glatt und leicht gespalten. Der Verlauf der Spaltung konnte auch quantitativ sehr gut verfolgt werden. Die Reaktionsfähigkeit dieses Disulfides erwies sich in mehrfacher Hinsicht als recht interessant und aufschlußreich. Natronlauge spaltet es primär nach folgender Gleichung E:



Bei einer präparativen Spaltung konnte die SH-Verbindung ohne weiteres abgetrennt werden. Der Schwerpunkt lag aber auf der Frage, wie sich die Sulfensäure (5) stabilisiert; eine intermediäre Abspaltung von  $H_2S$  war nicht möglich, da an dem tertiären Kohlenstoff-Atom keine Wasserstoff-Atome mehr haften. Wir hatten zunächst an die Möglichkeit einer Disproportionierung nach Gleichung D gedacht. Für die Stabilisierung dieser Sulfensäure bestand aber noch ein anderer Ausweg. Bei der Behandlung von Tetraphenyl-dithio-diglykolsäure mit Natronlauge bei höherer Temperatur sieht man nämlich bald ein blaues Öl auftreten, das sich als Thiobenzophenon (6) erwies. Damit war die sekundäre Umwandlung der Sulfensäure klar angedeutet. Diese erfolgt unter Abspaltung von  $H_2O$  und  $CO_2$  nach Gleichung F:  $(C_6H_5)_2 \cdot C(CO_2H) \cdot S \cdot OH$  (5)  $\rightarrow C_6H_5 \cdot CS \cdot C_6H_5$  (6) +  $H_2O$  +  $CO_2$  (F). Dieses Thioketon ist ebenfalls isoliert und als Benzophenon bzw. Benzophenon-Oxim identifiziert worden.

Hervorzuheben ist, daß bei der vorliegenden Umwandlung der Sulfensäure der Schwefel zunächst im Molekülverband verbleibt. Es erinnert dies an die früher beschriebene Spaltung von Diphenyl-dithio-dilactylsäure<sup>8)</sup>, wobei sich auch die primär entstehende Sulfensäure  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot S \cdot OH$  nur unter Abspaltung von  $H_2O$  zu  $\alpha$ -Sulphydryl-zimtsäure,  $C_6H_5 \cdot CH : C(SH) \cdot CO_2H$ , stabilisierte.

Für die quantitative Verfolgung der Einwirkung von Natronlauge auf Tetraphenyl-dithio-diglykolsäure war zu beachten, daß Thiobenzophenon von heißem verdünnten Alkali leicht unter Abspaltung von  $H_2S$  in Benzophenon umgewandelt wird<sup>9)</sup>. Die quantitative Aufarbeitung erstreckte sich auf die Bestimmung von SH-Verbindung und  $H_2S$ . Bei der Wertung der  $H_2S$ -Ausbeute darf aber nicht vergessen werden, daß dieser sekundär in einer heterogenen Reaktion aus Thiobenzophenon entsteht. Da außerdem Thiobenzophenon etwas mit Wasserdämpfen flüchtig ist, lagen die  $H_2S$ -Ausbeuten immer etwa 5—7% unter den R.SH-Werten. Bei einem molaren Verhältnis von Disulfid zu NaOH von 1:8 wird Tetraphenyl-dithio-diglykolsäure in der Hitze sehr rasch aufgespalten. Günstige Umstände brachten es mit sich, daß an diesem Beispiel zum erstenmal die Geschwindigkeit der Hydrolyse einer S.S-Bindung durch NaOH studiert werden konnte. Figur 1 zeigt, daß die Spaltung in etwas mehr als 15 Min. zu Ende ist.

<sup>8)</sup> A. 522, 97 [1936] u. zwar S. 101.

<sup>9)</sup> vergl. G. Reddelien u. H. Danilof, B. 54, 3132 [1921].

Die maximale Ausbeute an Diphenyl-thioglykolsäure betrug 47.3% gegenüber 50%, die theoretisch nach Gleichung E entstehen können. Die SH-Verbindung selbst ist gegen Alkali stabil. An  $H_2S$  sind maximal 40.3% erhalten worden. Damit waren rund 90% des Schwefels des gespaltenen Disulfides festgelegt. Der Rest des Schwefels lag noch als unzersetztes Thiobenzophenon vor. Im Reaktionskolben blieben als die hauptsächlichsten Endprodukte der Spaltung nur Diphenyl-thioglykolsäure und Benzophenon zurück.

Der Verlauf der alkalischen Spaltung des Tetraphenyl-Derivates im Sinne einer hydrolytischen Aufspaltung der S.S-Bindung als dem eigentlichen Primärvorgang ist also übersichtlich erklärbar. Daß daneben die Neigung des Systems zur Thiobenzophenon-Bildung eine Rolle spielt, liegt auf der Hand. Es wird hierbei auch der Einfluß der Absättigung der Valenzen der tertiären C-Atome durch Phenyl-Reste nicht ganz zu vernachlässigen sein. Die hier zum erstenmal gemessene Geschwindigkeit der Hydrolyse läßt es wünschenswert erscheinen, kinetische Messungen in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration und konstitutionellen Einflüssen an weiteren Beispielen durchzuführen. Ob Tetraphenyl-dithio-diglykolsäure rascher oder langsamer als die anderen Disulfid-Carbonsäuren gespalten wird, kann daher jetzt noch nicht gesagt werden.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte die Untersuchungen durch Überlassung apparativer Hilfsmittel. Wir möchten für diese Unterstützung auch hier unseren Dank zum Ausdruck bringen.

Die Mitarbeit von Hrn. Dr. Hubert Eck an einigen Vorversuchen wurde durch ein Stipendium der Liebig-Gesellschaft ermöglicht.

### Beschreibung der Versuche.

1) Colorimetrische Bestimmung von SH-Verbindungen mit Phosphor-18-wolframsäure: Das Reduktionsvermögen der SH-Gruppe gegenüber Phosphorwolframsäuren in alkalischer bis höchstens schwach saurer Lösung wird vor allem bei der viel benutzten Bestimmung von Cystein bzw. Cystin nach O. Folin und Mitarbeitern<sup>10)</sup> verwertet. Ausgedehnte Untersuchungen hierüber sind in letzter Zeit vor allem von K. Shinohara<sup>11)</sup> angestellt worden. Wir selbst konnten eine Reihe von SH-Verbindungen in dieser Richtung überprüfen<sup>12)</sup>. Diese reduzieren die Phosphor-18-wolframsäure zu einer intensiv blauen Verbindung. Die Reaktion ist sehr empfindlich und es lassen sich so noch äußerst geringe Mengen von SH-Ver-

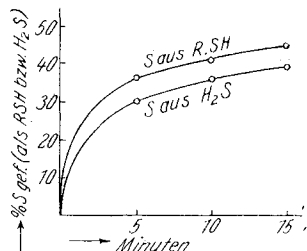


Fig. 1. Spaltung von Tetraphenyl-dithio-diglykolsäure mit NaOH.

<sup>10)</sup> vergl. O. Folin u. A. D. Marenzi, Journ. biol. Chem. **83**, 103 u. 109 [1929]; C. Rimington, Biochem. Journ. **24**, 1114 [1930]; S. L. Tompsett, Biochem. Journ. **25**, 2014 [1931]; J. W. H. Lugg, Biochem. Journ. **26**, 2160 [1932]; G. Medes, Biochem. Journ. **30**, 1293 [1936].

<sup>11)</sup> vergl. Journ. biol. Chem. **112**, 709 [1936].

<sup>12)</sup> Hierüber wird in Kürze in anderem Zusammenhang berichtet.

bindung ermitteln. Das gilt auch für Dimethyl- und Diphenyl-thioglykolsäure, die beide noch in einer Konzentration von  $10^{-4}$ — $10^{-5}$ -molar erfassbar sind. Die Darstellung von molybdänfreier Phosphor-18-wolframsäure<sup>13)</sup> erfolgte nach den verbesserten Angaben von O. Folin<sup>14)</sup>. Die colorimetrischen Bestimmungen müssen bei einem bestimmten  $p_{\text{H}}$ ( $p_{\text{H}}5$ ) ausgeführt werden<sup>15)</sup>. Tetramethyl- und Tetraphenyl-dithio-diglykolsäure sind mit dem Folin-Reagens in Analogie zur Ermittlung von Cystin nicht bestimmbar, da sie von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  nicht reduziert werden.

Ansätze für die colorimetrischen Bestimmungen: Substratlösung (enthaltend zumeist etwa 1—3 mg Dimethyl- bzw. Diphenyl-thioglykolsäure) + 13 ccm 2-m. Acetatpuffer von  $p_{\text{H}}5$  + 4 ccm Folin-Reagens. Nach 30 Min. wird im Meßkolben mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 50 ccm aufgefüllt.

Die Messungen werden mittels des Pulfrichschen Stufenphotometers bei der jeweils geeigneten Schichtdicke nach der Substitutionsmethode durchgeführt. Aus der aufgenommenen Absorptionskurve ergab sich, daß das Rotfilter S 72 mit dem Filterschwerpunkt bei 729  $\mu$  für die Colorimetrie am geeignetsten ist. Für die blaue Reduktionsstufe ist innerhalb eines weiten Konzentrationsbereiches die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes nachgewiesen worden. Die Reproduzierbarkeit ist sehr gut. Im nachfolgenden wird bei den durchgeführten Bestimmungen jeweils nur der für die obigen Ansätze ermittelte Extinktionskoeffizient  $E_k$  für eine bestimmte Substratkonzentration angegeben.

II) Dimethyl-thioglykolsäure: Aus  $\alpha$ -Xanthogenato-isobuttersäure nach Biilmann<sup>16)</sup>. Sdp.<sub>15</sub> 100—102°. Die reine Säure kristallisiert leicht. Schmp. 47°. Colorimetrische Bestimmung mit Folin-Reagens: 1 ccm einer 0.01-m. Lösung in 0.1-m.  $\text{NaHCO}_3$  mit 1.20 mg R.SH ergibt  $E_k = 0.76$ .

Oxydation von Dimethyl-thioglykolsäure durch Jod: a) 19.94 mg Thioglykolsäure (in 10 ccm 50-proz. Essigsäure gelöst) verbraucht. 2.09 ccm 0.1-n. Jod; ber. 2.16 ccm. — 26.4 mg Thiomilchsäure verbraucht. 2.44 ccm 0.1-n. Jod; ber. 2.49 ccm. Stärke als Indicator. Umschläge sehr scharf. Unter den gleichen Bedingungen kann Dimethyl-thioglykolsäure nicht titriert werden, da kein merklicher Jodverbrauch feststellbar ist. b) In alkalischer Lösung kann dagegen glatt oxydiert werden. 300 mg Dimethyl-thioglykolsäure versetzt man in einer Lösung von 15 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und 10 ccm 2-n. NaOH bei Zimmertemperatur tropfenweise mit einer Jod-Jodkalium-Lösung (0.33 g Jod + 0.5 g KJ in 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ ) bis die Nitroprussidnatrium-Reaktion negativ ist. Keine Temperatursteigerung. Beim Ansäuern mit 15 ccm 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt das Disulfid sofort in glänzenden Blättchen aus. Rohausbeute 300 mg. Schmp. 196°. Die Methode kann auch präparativ empfohlen werden.

Tetramethyl-dithio-diglykolsäure: 10.2 g  $\alpha$ -Xanthogenato-isobuttersäure werden nach Biilmann<sup>17)</sup> auf SH-Verbindung verarbeitet, die aber nicht isoliert zu werden braucht. Ihre ammoniakalische Lösung versetzt man mit 50 mg EisenII-sulfat (wobei sich die Lösung tiefblau färbt) und

<sup>13)</sup> dem sog. „Harnsäure-Reagens“ von Folin.

<sup>14)</sup> Journ. biol. Chem. **106**, 311 [1934].

<sup>15)</sup> Einzelheiten der Methodik und wesentliche Gesichtspunkte, besonders bei der Bestimmung von Disulfiden werden ebenfalls später mitgeteilt.

<sup>16)</sup> l. c.

<sup>17)</sup> l. c.; vergl. auch J. M. Lovén, Journ. prakt. Chem. [2] **33**, 101 [1886] u. zwar S. 111.

oxydiert bei Kühlung langsam mit 5-proz.  $H_2O_2$  (5% Überschuß). Nach beendigter Oxydation verschwindet die blaue Farbe. Beim Ansäuern entstehen sofort weiße, flimmernde Blättchen. Rohausbeute 9 g, die aus 700 ccm  $H_2O$  umgelöst werden. Schmp.  $196^0$  (Liter.  $198^{018}$ ).

33.5 mg verbraucht. (in Pyridin +  $H_2O$ ) 2.815 ccm 0.1-n. NaOH; ber. 2.815 ccm.

Stabilität von Tetramethyl-dithio-diglykolsäure gegenüber Natronlauge: 59.55 mg (0.00025 Mol) löst man in 2 ccm *n*-NaOH + 23 ccm  $H_2O$  und erhitzt 30 Min. im kochenden Wasserbade im  $H_2$ -Strom. Dann läßt man 5 ccm 2-n. HCl einlaufen und spült 30 Min. in der Siedehitze mit  $H_2$  durch. Keine Spur  $H_2S$  ist nachzuweisen. Beim Erkalten der Lösung fällt das unveränderte Disulfid wieder aus. Es werden 43.2 mg = 72.5% d. Th. zurückgewonnen. Schmp.  $200^0$ . Auch Kochen in 2-n. NaOH bewirkt keine Spaltung.

III) Diphenyl-thioglykolsäure: a) Sie wird nach H. Becker und A. Bistrzycki<sup>19</sup>) aus *N*-Phenyl-S-benzhydryl-thiocarbamat- $\alpha$ -carbonsäure (Zers.-Pkt. 146—147<sup>0</sup> nach Umkrystallisation aus Methanol +  $H_2O$ ; Liter. 140.5<sup>0</sup>) durch Kochen mit 1-proz. KOH dargestellt. Jeweils werden 20 g verarbeitet. Ausbeute sehr gut. Zur Reinigung krystallisiert man 2mal aus etwa der 6-fachen Menge 50-proz. Essigsäure um<sup>20</sup>). Schneeweiße Krystalle vom Schmp. 150—152<sup>0</sup> (Erweichen ab 147<sup>0</sup>; Liter. 147.5—149<sup>0</sup>).

58.3 mg Subst. verbraucht. (in Pyridin +  $H_2O$ ) 2.42 ccm 0.1-n. NaOH; ber. 2.39 ccm. — 53.60 mg (im Hochvak. getr.): 4.40 ccm 0.1-n. NaOH; ber. 4.39 ccm (S-Analyse).

$C_{14}H_{12}O_2S$  (244.2). Ber. S 13.13. Gef. S 13.16.

Bestimmung mit Folin-Reagens: Für 1 ccm einer 0.01-m. Lösung in 0.1-m.  $NaHCO_3$  mit 2.44 mg R.SH ist Ek = 0.835. Die äquivalente Menge Cystein liefert unter den gleichen Bedingungen Ek = 0.8.

b) Beständigkeit in alkalischer Lösung: Die SH-Verbindung (etwa 0.001 Mol) wird in 50 ccm 2-n. NaOH gelöst und 3 Stdn. unter Rückfluß im  $H_2$ -Strom gekocht. Bestimmung des Reduktionsvermögens gegenüber Folin-Reagens mit jeweils 1 ccm der Reaktionslösung in üblicher Ausführung. Die ermittelten Extinktionskoeffizienten und die daraus errechneten Mengen an SH-Verbindung (Ek = 0.835 entspricht 2.44 mg R.SH) finden sich in Tab. 1. Es wird schließlich angesäuert, wobei nur Spuren von  $H_2S$  in vorgelegter Cd-Acetat-Lösung nachweisbar sind. Die SH-Verbindung fällt dabei wieder aus.

Tabelle 1.

	Ek	mg R. SH
Anfangswert.....	1.68	245
Nach 3 Stdn. ....	1.65	241

c) Oxydation mit Jod: 250 mg SH-Verbindung in 15 ccm  $H_2O$  + 10 ccm 2-n. NaOH werden langsam bei Zimmertemperatur mit der ber. Menge Jod-Jodkalium-Lösung oxydiert (130 mg Jod + 500 mg KJ in 10 ccm  $H_2O$ ). Es tritt dabei schwach bläuliche Trübung auf. Mit 15 ccm 2-n.  $H_2SO_4$  fällt man das Disulfid aus. Rohausbeute 240 mg. Zers.-Pkt. 173<sup>0</sup>. Umkrystallisation aus 8.5 ccm Eisessig + 3 ccm  $H_2O$  ergibt 200 mg der reinen Substanz vom Zers.-Pkt. 182—183<sup>0</sup>. Wegen der Gefahr der Spaltung durch NaOH empfiehlt sich hier diese Methode weniger für präparative Zwecke.

<sup>18</sup>) vergl. Th. S. Price u. D. F. Twiss, Journ. chem. Soc. London **95**, 1050 [1909]

<sup>19</sup>) B. **47**, III, 3149 [1914].

<sup>20</sup>) Dabei darf niemals zuerst ein Öl ausfallen!

IV) Tetraphenyl-dithio-diglykolsäure: a) Dieses Disulfid erhält man durch Oxydation von Diphenyl-thioglykolsäure mit kristallisiertem EisenIII-chlorid nach H. Becker und A. Bistrzycki<sup>21)</sup> in essigsaurer Lösung. Das nach dem Verdünnen mit HCl und H<sub>2</sub>O ausfallende Produkt ist schneeweiß. Wenn SH-Reaktion mit Nitroprussidnatrium noch positiv, dann nochmals mit FeCl<sub>3</sub> oxydieren. Oxydation kann heiß ausgeführt werden. Zur Reinigung 2mal aus etwa der 45-fachen Menge 75-proz. Essigsäure umlösen. Zers.-Pkt. 185—186° (unscharf), Liter. 174°.

56.2 mg Sbst. (in Pyridin + H<sub>2</sub>O; schwach blaue Lösungsfarbe, die aber nicht stört) verbraucht. 2.32 ccm 0.1-*n*. NaOH; ber. 2.31 ccm. — 43.80 mg Sbst. (im Hochvak. bei 65° getr.): 3.62 ccm 0.1-*n*. NaOH; ber. 3.60 ccm (S-Analyse).

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (486.3). Ber. S 13.19. Gef. S 13.24.

b) Präparative Aufarbeitung einer Spaltung mit Natronlauge: 25 g Disulfid werden mit 16.5 g NaOH (8 Mol.) in 250 ccm Wasser im H<sub>2</sub>-Strom 6 Stdn. bei etwa 80° gehalten. Dabei scheidet sich ein blaues, auf der Oberfläche schwimmendes Öl aus. Die alkalische Lösung schüttelt man mit Äther aus. Der blaugefärbte ätherische Auszug liefert ein Öl, das zu langen blauen Nadeln erstarrt und glatt destillierbar ist. Ausb. 5.2 g. Schmp. um 48°. Beim Stehenlassen an der Luft wird die blaue Substanz langsam farblos. Die alkalische Lösung wird mit 2-*n*. HCl angesäuert, wobei etwas H<sub>2</sub>S entweicht und sich ein beim Stehenlassen erstarrendes Öl ausscheidet. Ausb. an roher SH-Verbindung 6.7 g. 3mal wird aus 50-proz. Essigsäure umgelöst. Schmp. 146°. Für 1.905 mg in 1 ccm 0.1-*m*. NaHCO<sub>3</sub> wird ein Ek von 0.56 gefunden. Die isolierte Diphenyl-thioglykolsäure ist daher 86-proz. 47.7 mg Sbst. verbraucht. 2.035 ccm 0.1-*n*. NaOH; ber. 1.955 ccm.

Zur Identifizierung der blauen Substanz, die in der Hauptsache Thio-benzophenon<sup>22)</sup> darstellt, wird diese mit alkohol. Kalilauge 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Hierbei verschwindet die blaue Farbe sehr schnell. Nach dem Ansäuern und Abdestillieren des Alkohols erhält man durch Ausäthern Benzophenon vom Schmp. 46—48°. Dieses wird schließlich noch in üblicher Weise in das Oxim (Schmp. 140°) umgewandelt.

c) Quantitative Spaltungen mit Natronlauge: Sie sind in einem Schliffkolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter, durch den der H<sub>2</sub> eingeleitet wird, ausgeführt worden. In dem 100 ccm-Schliffkolben löst man 121.6 mg Disulfid (0.00025 Mol) in 23 ccm Wasser + 2 ccm *n*-NaOH, setzt die Apparatur zusammen und schließt sie an eine Volhardsche Vorlage mit 18 ccm Cd-Acetat-Lösung<sup>23)</sup> an. Die Luft wird völlig durch H<sub>2</sub> verdrängt. Das Disulfid ist gegen Alkali in der Kälte vollkommen beständig. Die Disulfid-Konzentration beträgt 0.01-*m*., jene von NaOH 0.08-*m*. Den Kolben setzt man nun in ein kochendes Wasserbad. Wegen des Temperatenausgleiches wird die Anfangszeit erst immer nach genau 5 Min. notiert. Während der Spaltung spült man langsam mit H<sub>2</sub> durch. Schon nach 3—4 Min. beginnt sich im Kühler eine blau gefärbte Flüssigkeit zu kondensieren. Bei den länger dauernden Spaltungen erscheinen Spuren von H<sub>2</sub>S bereits jetzt in der Vorlage.

<sup>21)</sup> l. c.; zur Oxydation von 10 g R.SH sind 11.1 g, nicht 6.7 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, wie es diese Autoren angeben, nötig.

<sup>22)</sup> Ein Vergleichspräparat wurde nach H. Staudinger u. H. Freudenberg (B. 61, II, 1576 [1928]) aus Benzophenon gewonnen.

<sup>23)</sup> vergl. A. 522, 106 [1936], Anm. 1.

Am Ende der Spaltung werden durch den Tropftrichter 5 ccm 2-n. HCl eingedrückt und der  $H_2S$  30 Min. in der Siedehitze in die Cd-Acetat-Lösung übergespült. Nun nimmt man den Kolben aus dem Wasserbade, versetzt noch heiß langsam mit 15 ccm einer *m*-NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und schüttelt gut um. Dabei geht das ausgeschiedene bläulich gefärbte Öl zum großen Teil wieder in Lösung. Im  $H_2$ -Strom läßt man völlig erkalten. Die Reaktionslösung wird sehr rasch in einen 100 ccm-Meßkolben filtriert (geringe Mengen eines schwach blauen Öles bleiben auf dem Filter zurück) und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Davon werden jeweils 5 ccm zur colorimetrischen Bestimmung der SH-Verbindung benutzt (0.5 cm-Küvette). Bei der Berechnung werden die an reinsten Diphenyl-thioglykolsäure gefundenen Zahlen zugrunde gelegt. — Zur Ermittlung des als  $H_2S$  abgespaltenen Schwefels titriert man das gebildete CdS in der Vorlage in üblicher Weise jodometrisch. — Die in Tab. 2 verzeichneten Werte sind Mittelwerte aus durchschnittlich 3 Ansätzen. Die Reproduzierbarkeit ist sehr gut.

Tabelle 2.

Spaltungsdauer (Min.)	5	10	15	30
mg $H_2S$ .....	5.14	6.11	6.8	6.86
% S gef. als $H_2S$ .....	30.2	35.9	40	40.3
Ek .....	0.755	0.86	0.94	0.986
mg R.SH .....	44.2	50.3	55	57.6
% S gef. als R.SH .....	36.2	41.2	45	47.3
% vom Gesamt-S ermittelt ..	66.4	77.1	85	87.6

## 212. Hans Vogel: Über die Einwirkung organischer Basen auf Zucker und Zucker-Derivate.

(Aus Leitmeritz a. E. eingegangen am 4. Mai 1937.)

Über Wechselwirkungen zwischen Zuckern und organischen Basen wurde schon des öfteren geschrieben. Reaktionsprodukte zwischen beiden sind in größerer Anzahl bekannt. Die bei heftigerer Einwirkung stattfindende tiefere Zersetzung der Zucker ist ebenfalls bekannt und wird in der Industrie zur Darstellung guter und farbkraftiger Zuckerkaramele benützt.

Neu ist die Beobachtung, daß unter bestimmten Bedingungen eine Enolisierung der Zucker durch organische Basen eintritt, wobei die Enole der gleichen Art sind, wie sie bei der Einwirkung von anorganischen Basen auf Zucker erhalten werden. Diese Enole sind viel reaktionsfähigere Körper, als man bisher geglaubt hat. Es scheint ihnen eine gewisse biologische Wichtigkeit zuzukommen, wie die Beziehungen zur Ascorbinsäure und anderen Körpern zeigen.

In vielen Arbeiten, welche über die Alkali-Einwirkung auf Zucker erschienen sind, wird bemerkt, daß als erste Etappe dieser Einwirkung die Bildung der Enol-Formen der einfachen Zucker erscheint<sup>1)</sup>. Die Enol-

<sup>1)</sup> Nef, A. **357**, 214 [1907]; Evans, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 486, 2267 [1928]; **52**, 4065 [1930]; Euler, Ark. Kemi, Mineral., Geol. (B) **11**, Nr. 8 [1933]; Ohle, Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse, München 1931.