

Es bleibt somit nichts übrig als die zwei fraglichen Säuren für stereoisomer zu erklären. Gemäss der van 't Hoff'schen Theorie ist die eine als eine nur in krystallisirter Form existirende »molekulare Verbindung« von Rechts- und Linkssäure zu betrachten, während die andere die zwei enantiomorphen Kohlenstoffatome vermittelt des Schwefels verknüpft enthalten und somit als solche nicht spaltbar sein soll.

Alle meine Bemühungen, an diesen Säuren eine Spaltung zu bewirken, sind indessen bis jetzt erfolglos geblieben, indem fast alle Salze mit optisch activen Alkaloiden, die ich von diesen Säuren darstellte, entweder gar nicht oder zu schlecht krystallisirten, um eine etwaige Zerlegung zu ermöglichen. Nur das Strychninsalz der asymmetrischen Säure krystallisirte verhältnissmässig gut, zeigte sich aber bis zum letzten auskrystallisirten Rest einheitlich.

Die Lösung des Strychninsalzes der monosymmetrischen Säure giebt bei der Concentration einen Syrup, der nach längerem Stehen schwache Zeichen von Krystallisation zeigt. Es scheint dies dafür zu sprechen, dass die asymmetrische Säure die Mesoform und die monosymmetrische die Paraform darstellt; doch dürfte das Ergebniss noch nicht genügen, um einen sicheren Schluss auf die räumliche Configuration der beiden Thiodilactylsäuren zu ziehen.

Universitätslaboratorium, Lund.

205. J. M. Lovén: Ueber Thiodihydracrylsäure (Propansäurethio-3.3-propansäure) und β -Sulfodipropionsäure (Propansäuresulfon-3.3-propansäure).

(Eingegangen am 16. April.)

Unsere Kenntniss der Schwefelsubstitutionsderivate der Propionsäure ist insofern lückenhaft, als die Thiodihydracrylsäure, $(\text{HOCOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$, sowie die um zwei Atome Sauerstoff reichere Sulfosäure bisher nicht beschrieben worden ist.

Während bei der Einwirkung der Monochloressigsäure oder α -Chlorpropionsäure auf Alkalisulphydrat neben der Mercaptosäure (Thiolsäure) Thiodiglycolsäure resp. Thiodilactylsäure entsteht, gelang es mir zunächst nicht, eine Thiodihydracrylsäure als Product der Einwirkung der β -Jodpropionsäure auf Kaliumsulphydrat nachzuweisen¹⁾.

Dagegen war zu erwarten, dass die Thiodihydracrylsäure als Hauptproduct bei der Einwirkung des Natrium- β -jodpropionats auf

¹⁾ Journ. prakt. Chem., N. F., 29, 376.

Natriummonosulfid zu erhalten wäre. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt.

Eine concentrirte wässrige Lösung von 1 Mol. Natronhydrat wurde unter Luftabschluss mit Schwefelwasserstoff gesättigt, die gleiche Menge Natronhydrat ebenfalls in concentrirter wässriger Lösung hinzugesetzt und hierauf eine concentrirte, frisch bereitete Lösung von 2 Mol. Natrium- β -jodpropionat zugefügt. Die Reaction erfolgte sofort unter Wärmeentwicklung. Um die Einwirkung sicher zu Ende zu führen, wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade digerirt.

Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt die Thiodihydracrylsäure grösstentheils aus und kann durch Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge getrennt werden. Der noch gelöst gebliebene Antheil ist durch Aether auszuziehen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt bildet die Säure längliche perlmutterglänzende Blätter, nach dem Aussehen sowie ihrem optischen Verhalten dem rhombischen System angehörend. In Wasser ist die Säure bedeutend schwerer löslich als die isomere Thiodilactylsäure. Durch Titration einer bei 26.1° gesättigten Lösung wurde 1 Gewichtstheil Säure in 26.9 ccm gefunden. Der Schmelzpunkt liegt bei 128°. Ueber die elektrische Leitfähigkeit ist schon an anderer Stelle berichtet¹⁾. Affinitätsconstante 0.0078, die Säure ist somit beträchtlich schwächer als die isomere Thiodilactylsäure ($K = 0.044 - 0.048$).

Analyse: Ber. Procente: C 40.45, H 5.62, S 17.98.

Gef. » » 40.28, » 5.96, » 18.27.

Da die Säure wie erwähnt in kaltem Wasser etwas schwer löslich ist und in ihrem Aussehen an die Dithiodihydracrylsäure erinnert, so schien es mir nicht unwahrscheinlich, dass sie zugleich mit der Thiohydracrylsäure bei der Einwirkung von β -Jodpropionsäure auf Alkalisulfhydrat als Nebenproduct entsteht und nur wegen der erwähnten äusseren Aehnlichkeit bisher übersehen worden war. Nachdem jetzt ihre Eigenschaften bekannt waren, und namentlich ihre Löslichkeit, wenn auch beträchtlich geringer als diejenige der isomeren Säure, doch sehr viel grösser als die der um 1 Atom Schwefel reicheren Säure gefunden war²⁾, schien ihre Trennung von der letztgenannten keine erheblichen Schwierigkeiten darbieten zu sollen. Thatsächlich konnte ich auch aus den Mutterlaugen von der durch Oxydation der rohen Thiohydracrylsäure entstandenen Dithiodihydracrylsäure Thiodihydracrylsäure in nicht unbeträchtlicher Menge gewinnen.

Besonders charakteristische Salze habe ich nicht von der Säure erhalten. Die Lösung des Baryumsalzes trocknet beim schnellen Ein-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 553.

²⁾ Die Dithiodihydracrylsäure bedarf bei Zimmertemperatur etwa 1000 Theile Wasser zur Lösung

dampfen der Lösung zu einer gummiartigen Masse ein; lässt man die stark eingeeengte Lösung einige Zeit stehen, so setzt sich das Salz in warzenförmigen Aggregaten ab.

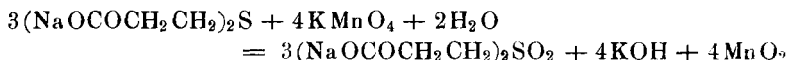
Analyse: Ber. für $\text{Ba}(\text{OCOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$.

Procente: Ba 43.77.

Gef. » » 43.51.

Oxydation der Thiodihydracrylsäure.

Eine Portion der Säure wurde mit Natriumcarbonatlösung gesättigt und Kaliumpermanganat in ungefähr 2 procentiger Lösung hinzugefügt. Die Menge des letzteren wurde nach der Gleichung:



berechnet. Das Mangansuperoxyd wurde abgesaugt und das Filtrat bis zu einem kleinen Volumen eingedampft. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel das Oxydationsproduct als ein schwerlöslicher krystallinischer Niederschlag aus, der mit ein wenig kaltem Wasser gewaschen und aus heissem umkrystallisirt wurde.

Wie ich später fand, lässt sich derselbe Körper noch bequemer durch Einwirkung von Brom in wässriger Lösung auf Thiodihydracrylsäure darstellen.

Man übergiesst zu diesem Zwecke die Säure mit der 10fachen Menge Wasser und setzt unter stetigem Umschütteln Brom bis zur bleibenden Färbung hinzu. Es geht hierbei zunächst die Tbiosäure in Lösung, aber bald fällt das Oxydationsproduct in kleinen glänzenden Schuppen aus.

Auf die eine wie auf die andere Weise dargestellt bildet die β -Sulfodipropionsäure sechseckige glänzende Tafeln, die bei 210° schmelzen. Wie eine Titration der bei 26.8° gesättigten Lösung zeigte, bedarf 1 Theil der Säure 441 Theile Wasser von der angegebenen Temperatur zur Lösung. Auch in Alkohol, selbst heissem, ist die Säure wenig löslich. Elektrische Leitfähigkeit vgl. l. c. Affinitätsconstante 0.024. Die Säure ist somit zwar stärker als die um zwei Atome Sauerstoff ärmere Thiodihydracrylsäure, ist aber der isomeren α -Sulfodipropionsäure ungleich unterlegen. ($K = 1.03$).

Analyse: Ber. für $(\text{HOCOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$.

Procente: C 34.29, H 4.76, S 15.24.

Gef. » » 34.27, » 5.02, » 14.93.

Besonders charakteristisch ist der Aethylester der Säure. Er lässt sich darstellen, wenn man die Säure mit der zehnfachen Menge absolutem Alkohol und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler kocht, bis Alles gelöst ist. Beim Erkalten krystallisirt der Ester in feinen, sehr voluminös gruppirten, seideglänzenden Nadeln, die durch Absaugen und Umkrystallisation aus Alkohol zu

reinigen sind. Die Krystalle schmelzen bei 82.5° , sind in kaltem Alkohol wenig, in heissem in jedem Verhältniss löslich. Selbst eine ziemlich verdünnte alkoholische Lösung geseht beim Erkalten breitartig. In warmem Wasser schmilzt der Ester und löst sich nachher nicht unbeträchtlich; beim Erkalten krystallisirt er in langen biegsamen Nadeln aus.

Analyse: Ber. für $(C_2H_5OCOCH_2CH_2)_2SO_2$.

Procente: S 12.03.

Gef. » » 12.16.

Wie ich in einer früheren Mittheilung¹⁾ gezeigt habe, verhalten sich die Ester der Sulfodiessigsäure und α -Sulfodipropionsäure in der Beziehung dem Acetessigester und Malonsäureester analog, dass sie austauschbare Wasserstoffatome enthalten, so dass durch successive Einwirkung von Natriumalkoholat und Halogenalkylen höhere Homologe erhalten werden können.

Da in diesen Fällen nur solche Wasserstoffatome ausgetauscht werden, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, welche zugleich zwei Säureradiale binden, so war eine derartige Reaction bei dem β -Sulfodipropionsäureester nicht zu erwarten, da dieser Carbonyl und Sulfuryl an verschiedenen Kohlenstoffatomen gebunden enthält. Trotzdem habe ich diesen Ester mit Natriumäthylat und Jodäthyl in alkoholischer Lösung behandelt, indem ich die Mischung auf 120° in zugeschmolzenem Rohre bis zur neutralen Reaction erhitze. Wie vorausszusehen war, hatte der Versuch nur negativen Erfolg, indem der grösste Theil des Esters unverändert zurückgewonnen wurde.

Universitätslaboratorium, Lund, April 1896.

206. J. M. Lovén: Einige in Bezug auf den Schwefel unsymmetrische Homologe der Thiodiglycolsäure und der Sulfodiessigsäure.

(Eingegangen am 16. April.)

An die Thiodiglycolsäure und ihre Homologen schliesst sich eine Reihe von Säuren an, die sich zu jenen verhalten wie die gemischten Aether zu den einfachen. Derartige Säuren lassen sich darstellen durch eine Reaction, die der Bildung der gemischten Aether analog ist, nämlich durch die Einwirkung eines zweibasischen Salzes einer Mercaptosäure auf ein Salz einer halogensubstituirten Fettsäure. Beispielsweise entsteht durch Behandlung von basisch thiohydracrylsäurem

¹⁾ Diese Berichte 17, 2817.