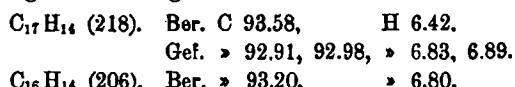


Der Körper ist in Chloroform leicht löslich, ziemlich leicht in Äther, Benzol, warmem Aceton und Ligroin, schwer in heißem Alkohol und Eisessig.

Das Ligroinfiltrat enthielt größere Mengen (0.1—0.2 g) eines anderen Körpers, der durch Umlösen aus warmem Aceton gereinigt wurde. Die so gewonnenen glänzenden Blättchen schmolzen bei 144°.



Der Körper ist in Chloroform und Benzol sehr leicht löslich, in Petroläther ziemlich leicht, in Essigester ziemlich schwer, in Äther, Alkohol und Eisessig schwer löslich.

181. Helmuth Scheibler: Bemerkung über die Darstellung der β -Sulfid-dibuttersäure.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 16. August 1915.)

Eine Mitteilung von J. M. Lovén und Hjalmar Johansson¹⁾ gibt mir die Veranlassung, auch einiges über die Darstellung der β -Sulfid-dibuttersäure zu erwähnen²⁾. Zunächst gewann ich die β -Chlorbuttersäure durch Sättigen einer ätherischen Lösung von Crotonsäure bei 0° mit Salzsäuregas. Die in einer Druckflasche befindliche Lösung blieb 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen, dann wurde nach vorsichtigem Öffnen der Flasche der Äther verdampft und die β -Chlorbuttersäure unter vermindertem Druck fraktioniert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ und die Säure sofort rein. Auf diese Weise lässt sich β -Chlorbuttersäure bequem in größerer Menge darstellen.

20 g β -Chlorbuttersäure (2 Mol.) wurden in der Kälte mit einer konzentrierten Kaliumcarbonatlösung neutralisiert, hierzu wurde gleichfalls unter Eiskühlung eine konzentrierte wäßrige Lösung von 11 g Kaliumsulfid (1.2 Mol.) zugegeben. Die langsam auf Zimmertemperatur gebrachte Flüssigkeit blieb dann 3 Tage bei 37° stehen. Die Chlorabspaltung war alsdann vollendet. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wurde mit Äther extrahiert, der Äther verdampft

¹⁾ B. 48, 1254 [1915].

²⁾ Diese Versuche wurden im Wintersemester 1912/13 ausgeführt und sollten gelegentlich von einem Mitarbeiter vollendet werden. Die Fortführung dieser Versuche wird sich infolge meiner Einberufung zum Heere auch weiterhin verzögern.

und der Rückstand mehrere Stunden der Wasserdampfdestillation unterworfen, um die als Nebenprodukt gebildete Crotonsäure zu entfernen. Nun wurde die wäßrige Lösung unter verminderterem Druck eingedampft, dann der Rückstand mehrmals in Alkohol aufgenommen und dieser verdampft und zum Schluß mit Äther abgedampft. Der dann unter verminderterem Druck bei 50° Badtemperatur getrocknete sirupöse Rückstand wog 11.3 g. Dieser besteht aber nicht nur aus dem Gemisch der beiden von Lovén und Johansson beschriebenen isomeren β -Sulfid-dibuttersäuren, denn nach der Veresterung einer Probe mit Methylalkohol und Schwefelsäure wurden bei der Destillation 2 Fraktionen erhalten, der Vorlauf hatte Sdp., ca. 80°, besaß mercaptanartigen Geruch und gab die Eisenchloridreaktion, bestand also wohl aus β -Mercapto-buttersäureester, die Hauptfraktion vom Sdp., ca. 170° war farb- und geruchlos und siedet ohne Zersetzung.

Auffallend ist, daß bei der Einwirkung von Natriumsulfid auf β -Chlorbuttersäure nur Crotonsäure erhalten wurde.

5 g β -Chlorbuttersäure (2 Mol.) wurden mit etwa 5 g Eis versetzt und die zur Neutralisation erforderliche Menge Natriumbicarbonat langsam zugegeben, hierzu wurde eine konzentrierte Lösung von 14.7 g krystallisiertem Natriumsulfid ($\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$) (1.5 Mol.) unter Kühlung zugesetzt. Die Chlorabspaltung war nach 15-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur vollendet. Zur Entfernung von überschüssigem Natriumsulfid wurde mit Kupfersulfatlösung versetzt, vom Kupfersulfid abfiltriert und die Lösung nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein krystallisierter Rückstand. Dieser bestand aber nur aus Crotonsäure, denn als er mit Wasser mehrmals abgedampft worden war, hinterblieb kein Rückstand.

Eine optisch-aktive β -Sulfid-dibuttersäure wird sich wahrscheinlich aus der d - β -Chlorbuttersäure¹⁾ in der oben geschilderten Weise oder aus dem d - β -Chlorbuttersäureester nach der Vorschrift von Lovén und Johansson darstellen lassen. Ferner wird es interessant sein, zu untersuchen, welche Formen der β -Sulfid-dibuttersäure durch Wasserstoff-Anlagerung aus den isomeren β -Sulfid-dicrotonsäuren²⁾ gebildet werden.

Außer den β -Imino-dibuttersäuren³⁾ und β -Sulfid-dibuttersäuren habe ich auch die Bearbeitung der entsprechenden Äthersäuren begonnen. Di- β -oxybuttersäureester wurde erhalten durch Einwirkung von

¹⁾ E. Fischer und H. Scheibler, A. 383, 358 [1911].

²⁾ vergl. die folgende Mitteilung von H. Scheibler und W. Bube.

³⁾ H. Scheibler, B. 45, 2272 [1912].

Crotonsäure-methylester (1 Mol.) auf *l*- β -Oxybuttersäureester (1 Mol.) unter Vermittlung von Kalium ($\frac{1}{10}$ Atom) durch 5-stündiges Erhitzen auf 120°. Der unter 12 mm bei ca. 145° siedende Ätherester war optisch-aktiv ($\alpha = -18.2^\circ$); doch wird wohl auch hier wie in dem analogen Falle bei der Aulagerung von aktivem β -Aminobuttersäureester an Crotonsäureester¹⁾ außer der aktiven Verbindung auch noch die *meso*-Form gebildet werden.

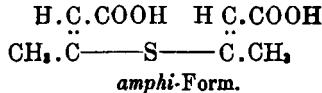
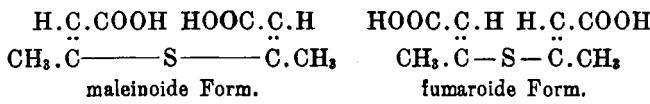
**182. Helmuth Scheibler und Walther Bube:
Über ungesättigte Sulfid-dicarbonsäuren. I. β -Sulfid-dicroton-säuren.**

[Aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.]

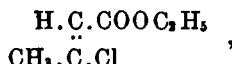
(Eingegangen am 16. August 1915.)

Von ungesättigten Sulfid-dicarbonsäuren ist bisher nur die Sulfid-dimaleinsäure beschrieben worden²⁾. Sie wurde erhalten als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Kaliumhydrosulfid auf Brommaleinsäure, wobei als Hauptprodukt Mercaptomaleinsäure entsteht.

Wir beginnen eine genauere Untersuchung dieser nach verschiedener Richtung hin interessanten Körperklasse mit den β -Sulfid-dicrotonsäuren. Die Theorie lässt 3 geometrisch isomere Formen erwarten: eine maleinoide, eine fumaroide und eine *amphi*-Form:



Da die Einwirkung von Kaliumsulfid auf das Kaliumsalz der β -Chlorcrotonsäure bzw. β -Chlorisocrotonsäure zu keinem günstigen Resultat führte, so wurden die Äthylester in alkoholischer Lösung mit Kaliumsulfid in Reaktion gebracht. Es zeigte sich hierbei, daß der β -Chlor-isocrotonsäure-äthylester vom Sdp. 158°,



¹⁾ H. Scheibler, B. 45, 2295 [1912].

²⁾ Andreasch, M. 18, 86 [1897].