

ersten Blick befremdlich erscheinen, daß A. Hantzsch diese Formeln als neu¹⁾ bezeichnet. Dies ist rein formell gewiß auch nicht richtig — Hantzsch erwähnt lediglich, daß es die Wernersche Formulierung sei —, aber inhaltlich sind sie doch neu, und zwar dadurch, daß Hantzsch dem Kohlenstoff die Koordinationszahl 3 zuschreibt, das Triphenyl-carbonium-Ion also als gesättigtes Ion auffaßt. Damit tritt er aber nicht allein in scharfen Gegensatz zu A. Werner, der beim Kohlenstoff die Koordinationszahl 4 stets verteidigt hat, sondern es obliegt ihm nunmehr die Aufgabe, zu zeigen, wie seine gesättigten Formeln die Farbe erklären können²⁾.

Im übrigen scheint sich auf dem Gebiete der Farbsalz-Formulierung eine Einigung, den Salzcharakter durch die Wernersche Zonenformel zum Ausdruck zu bringen, anzubahnen, wenn die von Kehrmann neuerdings gebrauchten Formeln in diesem Sinne verstanden werden dürfen. Die auseinander gehenden Ansichten betreffen alsdann nur mehr den Affinitätsausgleich im positiven Ion, den wir vielleicht so lange als von untergeordneter Bedeutung betrachten dürfen, als wir nur unzulängliche Hilfsmittel zu seiner Untersuchung verfügbar haben. Denn auch die Spektroskopie in ihrer heutigen rohen Form wenigstens kann hier die gewünschte Aufklärung nicht geben³⁾.

149. R. Ahlberg:

Sterische Umlagerungen bei α -Sulfon-difettsäuren.

(Eingegangen am 15. März 1922.)

Bei früherer Gelegenheit⁴⁾ wurde mitgeteilt, daß sowohl die Meso- wie die Racem- und die *l*- α -Thio-dilactylsäuren bei der Oxydation mit Permanganat eine und dieselbe α -Sulfon-dipropionsäure geben, und daß Versuche, diese Säure mit Hilfe von optisch-aktiven α -Phenäthylaminen in aktive Komponenten zu spalten, ergebnislos waren. Zum Schluß wurde auch erwähnt, daß Versuche zur Spaltung von einigen höheren Homologen der α -Sulfon-dipropionsäure im Gang seien. Diese Versuche sind zwar noch nicht abgeschlossen, aber die vor kurzem erschienenen Mitteilungen von P. Fitger⁵⁾ veranlassen mich, schon jetzt etwas darüber mitzuteilen, weil gefunden wurde, daß die untersuchten Homologen, nämlich die α -Sulfon-di-

¹⁾ Siehe hierzu auch Fierz, B. 55, 429 [1922].

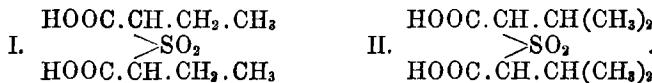
²⁾ Kehrmann, B. 55, 507 [1922].

³⁾ A. v. Weinberg, B. 54, 2168 [1921].

⁴⁾ B. 54, 227 [1921].

⁵⁾ B. 54, 2914, 2952 [1921].

buttersäure (I.) und die α -Sulfon-diisovaleriansäure (II.) wenigstens vorübergehend in stereoisomeren Formen existieren können.



Bei Versuchen, die α -Sulfon-dibuttersäuren in krystallisierten Formen darzustellen, wurde stets dieselbe Säure vom Schmp. 152° erhalten, gleichgültig, ob von der Meso-, der Racem- oder den aktiven α -Thio-dibuttersäuren¹⁾ ausgegangen wurde. Daß aber vorübergehend der sterische Charakter des Ausgangsmaterials erhalten bleibt, zeigt der folgende Versuch: 1.03 g l- α -Thio-dibuttersäure wurden mit Natronlauge neutralisiert, mit 0.8 g Magnesiumsulfat ($MgSO_4 + 7H_2O$, zur Abstumpfung des bei der Reaktion entstehenden Alkalis) und dann unter Kühlung im Laufe von 3 Min. mit einer Lösung von 1.06 g Kaliumpermanganat in 25 ccm Wasser versetzt. Nach 15 Min. wurde die nur schwach gefärbte Lösung mit noch 1 ccm 4-proz. Permanganat-Lösung versetzt und nach weiteren 15 Min. mit Schwefligsäure-Wasser entfärbt. Im 2-dm-Rohr zeigte dann die Lösung, deren ganzes Volumen 52 ccm betrug, $\alpha_D = +18'$. Die Säure wurde nunmehr so schnell als möglich mit Äther extrahiert, der letzte Teil des Äthers im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 8 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung zeigte (1 Stde. nach beendigter Oxydation) im 1-dm-Rohr bei 23° $\alpha_D = -3^{\circ} 55'$. Allmählich wurde indessen die Drehung kleiner; den Zusammenhang zwischen Zeit (in Stunden) und Drehung zeigt die folgende kleine Tabelle, in welcher z die Zeit, α die durch das (wahrscheinlich auf vorhandene, nicht oxydierte Thio-dibuttersäure beruhende) verbleibende Drehungsvermögen von $-14'$ verminderte Drehung und k die Geschwindigkeitskonstante der Inaktivierung, nämlich

$k = \frac{1}{0.4313 z} \log \frac{\alpha_0}{\alpha_s}$.							
z	0	2	4	8.5	19.5	33	50
$-\alpha$	3°, 35	2°, 55	1°, 95	1°, 02	0°, 25	0°, 00	0°, 00
k	—	0.136	0.135	0.140	0.183	—	—

Nach den Drehungsbestimmungen verbrauchte 1.00 ccm der Lösung zur Neutralisation 8.00 ccm 0.104-*n*. Baryt, der Konzentration 0.4 Mol. Säure im Liter entsprechend.

Daß sich auch aktive Formen der α -Sulfon-dibuttersäure durch Spaltung der inaktiven Modifikation herstellen lassen, zeigt der

¹⁾ Über die Darstellung dieser Säuren siehe R. Ahlberg, Kemisk-meteorologiska Föreningens i Lund festskrift, Lund 1918.

folgende Versuch: Zu einer mit Natron neutralisierten Lösung von 1.19 g α -Sulfon-dibuttersäure vom Schmp. 144–146° (Volumen der Lösung 15 ccm) wurde eine Lösung von 4.66 g Brucin und der äquivalenten Menge Chlorwasserstoff in 25 ccm Wasser gesetzt, wonach nach Impfen¹⁾ und beim Umrühren während 10–12 Min. 2.4 g eines neutralen Brucin-Salzes auskristallisierten. Die dann abgesaugte Mutterlauge wurde mit Salzsäure versetzt und mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers im Vakuum krystallisierte eine Säure vom Schmp. 143–145° aus, welche in 8.5 ccm Wasser gelöst wurde, wonach die Lösung im 1-dm-Rohr bei 16° $\alpha_D = -1^{\circ}30'$ zeigte.

Bestimmungen der Drehungsänderungen bei 23° gaben die in der folgenden Tabelle angeführten Werte:

z	0	1	2	3.5	5	8	28	70
$-\alpha$	1°, 32	1°, 17	1°, 03	0°, 77	0°, 60	0°, 43	0°, 05	0°, 00
k	—	0.142	0.135	0.154	0.162	0.143	—	—
im Mittel $k = 0.147$.								

1.00 ccm der Lösung verbrauchte zur Neutralisierung 5.24 ccm 0.103-n. Baryt, einer Konzentration von 0.27 Mol. Säure im Liter entsprechend. Bei der etwas höheren Konzentration oben wurde eine merkbar kleinere Konstante erhalten, während eine ähnliche Messung mit sehr schwach alkalischer Lösung, in welcher dieselbe Form der Säure rechtsdrehend war, eine etwa 5-mal größere Geschwindigkeitskonstante der Inaktivierung gab, woraus sich folgern läßt, daß die undissozierte Säure sich langsamer als ihre Ionen umlagert.

Schließlich sei bemerkt, daß die Abscheidung des Brucin-Salzes oben in viel kürzerer Zeit vor sich ging, als zu einer nennenswerten Umlagerung (gemäß den angeführten Messungen) erforderlich ist; dementsprechend muß die α -Sulfon-dibuttersäure vom Schmp. 152° als Racem-Form aufgefaßt werden.

Mit den α -Sulfon-diisovaleriansäuren wurden ganz ähnliche Resultate erhalten. Nur waren die stereoisomeren Formen hier beständiger als bei den niedrigeren Homologen, da z. B. die Halbierungszeit der Inaktivierung der aktiven Formen in eigenen, wäßrigen Lösungen bei 25° etwa 80 Stdn. betrug, während sie bei den aktiven α -Sulfon-dibuttersäuren bei 23° gleich 5 Stdn. und bei den α -Sulfon-dipropionsäuren praktisch gleich Null ist.

¹⁾ Impfkristalle von einem Vorversuche.