

in feinen Nadelchen vom Schmp. 93 — 95° krystallisirt und in allen übrigen organischen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich ist. Die Verbindung ist aus dem Pentabromderivat durch Ersatz zweier Bromatome gegen zwei Methoxylgruppen entstanden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}Br_3O_3$.

Procente: C 28.64, H 2.63, Br 57.28.

Ber. für $C_{10}H_{13}Br_3O_3$.

Procente: C 28.50, H 3.09, Br 57.01.

Gef. » » 28.96, » 3.18, » 56.82.

Diäthoxytribromxylenol, $C_6H_3Br_3(OH)OC_2H_5.CH_2.OC_2H_5(?)$.

Das Diäthoxylderivat gleicht der Methylverbindungen in allen Stücken. Es bildet derbe, weisse Nadeln (aus Ligroin), die bei 62° bis 64° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}Br_3O_3$.

Procente: C 32.22, H 3.36, Br 53.69.

Ber. für $C_{12}H_{17}Br_3O_3$.

Procente: C 32.07, H 3.79, Br 53.46.

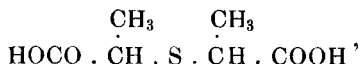
Gef. » » 33.29, 32.70, » 4.19, 4.11, » 54.05.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

204. J. M. Lovén: Stereoisomere Thiodilactylsäuren.

(Eingegangen am 16. April.)

Die Thiodilactylsäure (Propansäurethio - 2 . 2 - propansäure),



enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül; gemäss der van't Hoff'sche Theorie sind somit zwei räumlich isomere, inactive Formen davon voranzusehen, nämlich eine Paraform, die ähnlich wie die Traubensäure in zwei enantiomorphe (wahrscheinlich optisch entgegengesetzt active) Formen zerlegbar sein soll, und eine Mesoform, die zwei entgegengesetzt asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül enthält.

Anzeichen für die Existenz verschiedener Thiodilactylsäuren habe ich zwar schon bei meiner ersten Arbeit mit diesem Körper bemerkt und in meiner Dissertation erwähnt¹⁾; da ich indessen nur eine Form der Thiolactylsäure in zuverlässig reinem Zustande in Händen hatte, habe ich nur diese in dem deutschen Auszug²⁾ angeführt.

¹⁾ Lund's Univ. Arsskrift 18, 18.

²⁾ Journ. prakt. Chem., N. F. 29, 373.

Die Frage über die etwa vorhandene Stereoisomerie des genannten Körpers ist wegen verschiedener äusserer Umstände längere Zeit liegen geblieben. Später habe ich sie gelegentlich wieder in Angriff genommen und gestatte ich mir, hiermit die erlangten Resultate mitzutheilen.

Die durch Zersetzung des Baryumsalzes durch Schwefelsäure erhaltene Lösung erstarrt nach genügender Concentration auf dem Wasserbade zu einer Krystallmasse, die auf einem Saugfilter von der schwefelsäurehaltigen Mutterlauge möglichst befreit wird. Uebergiesst man diese Krystallmasse mit der etwa doppelten Menge Wasser und erwärmt bis zur Lösung, so krystallisiren nach dem Erkalten monosymmetrische, wohl ausgebildete Prismen, die bei 125° schmelzen. Diese bilden diejenige Form der Thiodilactylsäure, worauf sich meine bisherigen Angaben beziehen.

Die davon abgegoessene Mutterlauge erstarrt nach weiterer Concentration meist zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Durch Innehaltung gewisser Handgriffe gelingt es indessen, diese in die bei 125° schmelzende und eine noch leichter schmelzende und lösliche isomere Säure zu zerlegen.

Am besten verfährt man so, dass man die Krystallmasse nach und nach mit so viel kaltem Wasser übergiesst, dass auch nach längerem Umschütteln ungefähr die Hälfte noch ungelöst bleibt, durch Erwärmen Alles in Lösung bringt und dann zur Krystallisation hinstellt. Zur Vermeidung der leicht eintretenden Efflorescenz verwendet man als Gefäss ein Becherglas, dass man während der Lösung und des Erkaltes mit einem Uhrglase bedeckt. Hat man die richtige Concentration getroffen, so krystallisiren zunächst feine, besen- oder fächerförmig gruppirte Nadeln aus. Nachdem eine gewisse Menge sich abgeschieden hat, krystallisiren gewöhnlich dickere Prismen von der bei 125° schmelzenden Säure aus. Die Mutterlauge wird von der Krystallmasse abgesaugt und wie die zuerst erwähnte behandelt; die beiden Arten Krystalle können durch Auslesen, auch durch fractionirte Lösung in kaltem Wasser, worin sich die Nadeln viel leichter und schneller lösen als die Prismen, getrennt werden.

Durch wiederholte Umkrystallisation in Verbindung mit Auslesen oder fractionirter Lösung gelingt es schliesslich, die leicht lösliche Form der Thiodilactylsäure von der anderen zu befreien.

Das Verfahren ist sehr zeitraubend, erfordert viel Geduld und ist nur mit ziemlich grossen Substanzmengen gut ausführbar; doch ist es mir nicht gelungen, eine bessere Trennungsmethode ausfindig zu machen. Nicht unwesentlich erschwerend wirken die Leichtlöslichkeit, die anfangs sehr voluminöse Krystallgruppierung, sowie die Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden.

Die leichter lösliche Form der Thiodilactylsäure verändert durch die Umkrystallisation ihr Aussehen, so dass man sie schliesslich in ziemlich dicken Prismen erhält. Meine bisherigen Angaben betreffs der Thiodilactylsäure beziehen sich auf die weniger leicht lösliche Form. Des besseren Vergleichs halber seien sie mit einigen Ergänzungen hier nochmals angeführt.

Die Säure krystallisirt in oft sehr grossen und wohl ausgebildeten Prismen, die durch Pyramiden- und Domaflächen abgeschlossen sind.

An den Krystallen habe ich Messungen ausgeführt, deren Ergebniss hier mitgetheilt werden möge.

Krystallsystem monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.4288 : 1 : 1.0105; \beta = 75^{\circ} 49' 45''.$$

Gemessen

Berechnet

$p : p = (210) : (2\bar{1}0) = 69^{\circ} 25'$	—
$a : a = (111) : (1\bar{1}0) = 84^{\circ} 44'$	—
$b : b = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) = 71^{\circ} 35'$	—
$a : b = (111) : (\bar{1}11) = 52^{\circ} 59'$	$53^{\circ} 13'.5$

Häufig kommen auch die Flächen (101) und $(\bar{1}01)$ vor, sind aber wenig glänzend und geben daher schlechte Messungen.

Die Säure schmilzt bei 125° . Ihre bei 14° gesättigte Lösung hat ein spec. Gewicht von 1.033 und enthält 1 Th. Säure auf 6.67 Thl. Wasser. In heissem Wasser ist sie in allen Verhältnissen löslich.

Die elektrische Leitfähigkeit ist an anderer Stelle ¹⁾ mitgetheilt worden. Die Affinitätsconstante ist = 0.049.

Beim Zusammenreiben mit Phosphorpentachlorid verflüssigt sich die Thiodilactylsäure unter Chlorwasserstoffentwicklung und giebt ein Gemenge von Phosphoroxychlorid und Thiodilactylchlorid. Ersteres kann durch Behandlung mit eiskaltem Wasser, das das organische Chlorid nur langsam angreift, entfernt werden. Durch Schütteln mit concentrirtem wässrigen Ammoniak löst sich das Chlorid auf, und aus der Lösung krystallisirt beim Stehen an der Luft das Amid der Säure.

Das Amid bildet lange, asbestartige Nadeln, die bei 18° das 19.46fache Gewicht Wasser zur Lösung brauchen.

Analyse: Ber. für $(\text{H}_2\text{NCOOC}_2\text{H}_4)_2\text{S}$.

Procente: S 18.18, N 15.91.

Gef. » » 17.86, » 16.05.

Die leichter lösliche Säure bildet in reinem Zustande glasglänzende Prismen mit häufig gekrümmten Flächen. Der Messung zugänglich waren nur Flächen der Prismazone, nämlich das Prisma selbst mit einem Winkel von $108^{\circ} 19'$ und ein Flächenpaar, das die spitzwink-

¹⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 13, 552.

ligen Kanten des Prismas abstumpft und mit den Prismflächen die Winkel $55^{\circ} 7'$ resp. $55^{\circ} 3'$ bildet. Das Prisma hat somit keine Symmetrieebene. Durch das Vorwalten des Flächenpaares werden die Krystalle häufig tafelförmig. An den Krystallen habe ich ausserdem nur noch Endflächen beobachtet, die aber stets matt und derart gekrümmt waren, dass sie keine Messungen gestatteten. Doch gehen sie anscheinend nicht zur Prismazone senkrecht, wonach die Krystalle mit ziemlich grosser Sicherheit als asymmetrisch angesprochen werden können.

Der Schmelzpunkt liegt bei 109° . Die bei 14° gesättigte Lösung hat ein spec. Gew. von 1.082 und enthält auf 1 Th. Säure 2.438 Th. Wasser. Die elektrische Leitfähigkeit ist l. c. angeführt worden. Affinitätsconstante 0.044. Die Säure ist somit merklich, wenn auch unbedeutend, schwächer als die isomere Form.

Das Amid wurde wie bei der monosymmetrischen Säure dargestellt. Es bildet kurze, durchsichtige Prismen mit stark gekrümmten Flächen. Die Löslichkeit ist geringer als die des isomeren Amids, indem 1 Th. 47.08 Th. Wasser von 18° zur Lösung bedarf.

Analyse: Ber. für $(\text{H}_2\text{N}.\text{COC}_2\text{H}_4)_2\text{S}$.

Procente: C 18.18, H 15.91,

Gef. » » 17.71, » 16.13.

Die Verschiedenheit der oben beschriebenen Säuren kann unmöglich bezweifelt werden. Sie scheinen stets neben einander zu entstehen, sei es dass man von Chlorpropionsäure aus milchsaurem Calcium oder von Brompropionsäure, die nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode aus Propionsäure dargestellt worden war, ausgeht. Auch bei der Darstellung der Säure aus Dinatriumthiolactat (Thiomilchsäure aus Brenztraubensäure gewonnen) und Natriumchlorpropionat war das Resultat dasselbe.

Um dem Einwande zu begegnen, dass die oben beschriebenen Säuren strukturverschieden sein können, indem die benutzte halogensubstituirte Propionsäure etwas β -Derivat hätte erhalten können und demnach die eine von diesen Säuren entweder Thiodihydracrylsäure oder Thiolactylhydracrylsäure sein sollte, habe ich die letztgenannten Säuren dargestellt¹⁾ und sie von den eben beschriebenen so verschieden gefunden, dass von einer Identität mit irgend einer von diesen keine Rede sein kann. Besonders deutlich ist der Einfluss der Stellung des Schwefels zum Carboxyl auf die Affinitätsconstanten, indem die Thiodihydracrylsäure die Constante 0.0078, die Thiolactylhydracrylsäure 0.021 und die beiden eben beschriebenen Isomeren 0.044 und 0.049 haben.

¹⁾ Vergl. die Mittheilungen in diesem Heft.

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.