

**629. J. M. Lovén: Einwirkung der salpetrigen Säure auf Sulfodiessigsäure.**

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. der Wissensch. zu München.]

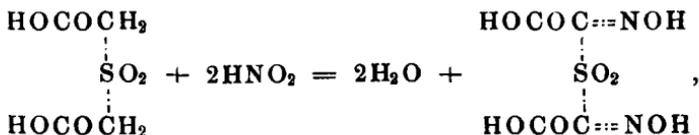
(Eingegangen am 8. December.)

Bei der Analogie, die zwischen der Sulfodiessigsäure<sup>1)</sup> einerseits und der Acetessigsäure andererseits besteht, namentlich durch die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs der Säureradiale, konnte es auch von Interesse scheinen, das Verhalten der erstgenannten, resp. ihres Aethyläthers gegen salpetrige Säure zu untersuchen. Bekanntlich giebt der Acetessigäther so Isonitrosoacetessigäther oder durch Abspalten von Alkohol und Kohlensäure Isonitrosoaceton. Man konnte somit aus der Sulfodiessigsäure Isonitrosoderivate der Säure selbst oder aber des Dimethylsulfons erwarten.

Zu einer abgekühlten, mässig concentrirten Lösung von 2 Molekülen Natriumnitrit wurde allmählich in kleinen Portionen 1 Molekül krystallisirte Sulfodiessigsäure gegeben. Unter Gasentwicklung und Kälteerzeugung löste sich die Säure. Das Gas war hauptsächlich Kohlensäure. Nach dem Aufhören der mehrere Stunden dauernden Entwicklung, enthielt die Lösung keine Sulfodiessigsäure mehr. Statt dessen war ausser Schwefelsäure in reichlicher Menge Blausäure zugegen, die sich sowohl durch den Geruch als ihre Reactionen erkennen liess. Irgend bemerkbare Mengen einer bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtigen Substanz konnten weder direct noch nach dem vorherigen Ansäuern dem Reactionsgemisch mit Aether entzogen werden.

Das Resultat war ganz dasselbe, als statt der Säure ihr Aethyläther genommen wurde, und übrigens möglichst genau wie bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf Acetessigäther nach V. Meyer<sup>2)</sup> verfahren wurde.

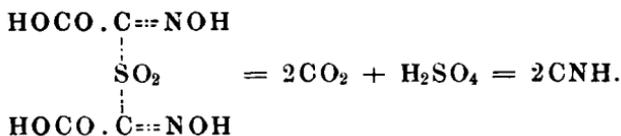
Obige scheinbar anormale Reaction lässt sich leicht erklären unter der Voraussetzung, dass primär Diisonitrososulfodiessigsäure entsteht



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2817.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 2076.

dass sich aber dieses Product sofort in Kohlensäure, Schwefelsäure und Blausäure spaltet:



Vorausgesetzt, dass die Reaction wirklich so verläuft, wie hier angenommen, wäre bei den höheren Homologen der Sulfodiessigsäure ausser Kohlensäure und Schwefelsäure Nitrile resp. ihre Spaltungsproducte zu erwarten. Ich gedenke demnächst darüber zu arbeiten.

### 630. J. M. Lovén: Zur Kenntniss der Perkin'schen Reaction. Synthese einer schwefelsubstituirtten Zimmtsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akad. d. Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 8. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem gefunden war, dass aus Sulfoderivaten der Fettsäuren höhere Homologen sich darstellen lassen, konnte es von Interesse scheinen, zu versuchen, ob derartige Synthesen auch mit den durch zweiwerthigen Schwefel substituirtten Fettsäuren möglich seien. Ein derartiger Versuch mit Thiodiglycolsäureäther, Natriumäthylat und Jodmethyl gab indessen negatives Resultat. Der Schwefel ist offenbar nicht negativ genug, um Ersetzbarkeit des am angrenzenden Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffs herbeizuführen.

Es giebt aber eine andere Synthese, die sich auf die Fettsäuren anwenden lässt, die Perkin'sche, deren Anwendbarkeit auch auf schwefelsubstituirtte aliphatische Säuren zu prüfen jetzt nahe lag. In der That habe ich aus Thiodiglycolsäure und Benzaldehyd auf folgende Weise ein schwefelhaltiges Condensationsproduct bekommen.

Je 15 g Thiodiglycolsäure, 20 g Benzaldehyd und 40 g Essigsäureanhydrid wurden zusammen erwärmt, bis sich die Thiodiglycolsäure gelöst hatte. Es wurden jetzt 5—10 g geschmolzenes, aber nicht gepulvertes (um Zusammenballen vorzubeugen), wasserfreies Natriumacetat hinzugesetzt und am Rückflusskühler  $\frac{3}{4}$ —1 Stunde erhitzt. Das Natriumsalz ändert zunächst sein Aussehen, quillt auf und verwandelt sich in undurchsichtige, undeutlich krystallinische Aggregate. Als ich