

reinigen sind. Die Krystalle schmelzen bei  $82.5^{\circ}$ , sind in kaltem Alkohol wenig, in heissem in jedem Verhältniss löslich. Selbst eine ziemlich verdünnte alkoholische Lösung gesteht beim Erkalten breiartig. In warmem Wasser schmilzt der Ester und löst sich nachher nicht unbeträchtlich; beim Erkalten krystallisiert 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 Mittheilung<sup>1)</sup> gezeigt habe, verhalten sich die Ester der Sulfodiessigsäure und  $\alpha$ -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 Säureradicale binden, so war eine derartige Reaction bei dem  $\beta$ -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  $120^{\circ}$  in zugeschmolzenem Rohre bis zur neutralen Reaction erhitze. Wie vorauszusehen 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.

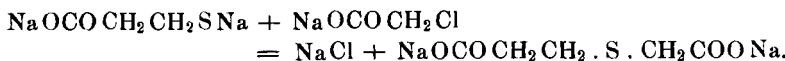
(Eingegangen am 16. April.)

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 thiohydracrylsaurem

---

1) Diese Berichte 17, 2817.

Natrium mit Natriummonochloracetat das Natriumsalz der Thioglycolhydراcylsäure nach der Gleichung:



Derartige Reactionen vollziehen sich in concentrirter wässriger Lösung sehr leicht, gewöhnlich sofort unter Wärmeentwicklung; immerhin dürfte kurzes Digeriren auf dem Wasserbade genügen, um die Umsetzung zu vollenden.

Die entstandene Säure ist dann durch Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure und mehrfaches Ausschütteln mit Aether zu isoliren.

Offenbar ist eine Säure dieser Art auf zwei verschiedenen Wegen darstellbar, z. B. die Thioglycolhydراcylsäure auch aus basisch thioglycolsaurem Natrium und  $\beta$ -iodpropionsaurem Natrium. Bemerkenswerth scheint es mir, dass die auf diese Weise erhaltene Säure mit der obigen in jeder Beziehung identisch ist, so dass auf diesem Wege keine Asymmetrie des zweiwertigen Schwefels nachweisbar ist.

Thioglycolhydراcylsäure (Propansäurethio-3.2-äthansäure),  
 $\text{HOCO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH.}$

Die Lösung von basisch thioglycolhydراcylsaurem Natrium stellt man am bequemsten so dar, dass man eine abgewogene Menge Dithiodhydراcylsäure in wenig Wasser suspendirt und dazu so viel Natriumamalgam von bekanntem Gehalt nach und nach fügt, dass auf ein Molekül Säure vier Moleküle Natrium kommen.

Die Thioglycolhydراcylsäure bildet undeutliche, zu Krusten vereinigte Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Säure ist luftbeständig und schmilzt bei  $94^{\circ}$ . Aus der elektrischen Leitfähigkeit, worüber ich an anderer Stelle<sup>1)</sup> schon berichtet habe, geht deutlich hervor, dass der Essigsäurerest viel stärker saure Eigenschaften hat als der Rest der Propionsäure, offenbar wegen der verschiedenen Stellung des Schwefels zum Carboxyl. Die Affinitätskonstante ist = 0.025, während die der Thiodiglycolsäure 0.049 und die der Thiodihydراcylsäure 0.0078 ist.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_8\text{SO}_4$ .

Procente: C 36.59, H 4.88, S 19.51.

Gef.      »      » 36.73, » 4.87, » 19.50, 19.20.

Thiolactylglycolsäure (Propansäurethio-2.2-äthansäure),  
 $\text{CH}_3$   
 $\text{HOCO} \cdot \text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}^+$

Diese Säure habe ich aus basisch thiomilchsaurem Natrium und Natriummonochloracetat dargestellt. Sie bildet leichtlösliche Blätter,

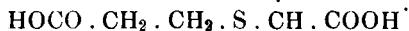
<sup>1)</sup> Zeitschrift für physikalische Chemie 13, 550 und ff.

die an der Luft etwas feucht werden und bei 87—88° schmelzen. Die elektrische Leitfähigkeit ist l. c. mitgetheilt worden. Affinitätsconstante = 0.048, also von der der Thiodiglycolsäure und der Thiodilactylsäure kaum verschieden.

Analyse: Ber. für  $C_5H_8SO_4$ .

Procente: C 36.59, H 4.88, S 19.51.  
Gef. » » 36.39, » 4.59, » 18.96.

**Thiolactylhydacrlylsäure** (Propansäurethio-2.3-propansäure),  
 $CH_3$



Aus basisch thiomilchsaurem Natrium und Natrium- $\beta$ -jodpropionat. Die Säure bildet luftbeständige, ziemlich grosse aber nicht gut ausgebildete Prismen, die bei 72—73° schmelzen. Elektrische Leitfähigkeit l. c. Affinitätsconstante = 0.021, also nur wenig geringer als diejenige der Thioglycolhydacrlylsäure.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}SO_4$ .

Procente: C 40.45, H 5.62, S 17.98.  
Gef. » » 41.09, » 5.40, » 17.38.

#### Oxydation der obigen Säuren.

Gleichwie die symmetrischen Säuren desselben Typus lassen sich die eben beschriebenen durch Kaliumpermanganat zu den um zwei Atome Sauerstoff reicherem oxydiren. Zu diesem Zweck wird die betreffende Säure mit Natriumcarbonat gesättigt und hierauf unter Kühlung und stetigem Umrühren so viel Kaliumpermanganat in etwa zweiprozentiger Lösung langsam hinzugesetzt, dass auf drei Moleküle Säure vier Moleküle Permanganat kommen. Da freies Alkali zuweilen die Ausbeute zu beeinträchtigen scheint<sup>1)</sup>, leitet man zweckmässig, während die Permanganatlösung mit einem Tropftrichter zugesetzt wird, einen kräftigen Strom Kohlensäure durch die Lösung, wodurch sie auch in Bewegung gehalten wird. Auf diese Weise geht die Oxydation im Allgemeinen ziemlich glatt von statten, und das Ende der Oxydation ist an dem Eintreten einer bleibenden Rothfärbung nach dem Zusatz der berechneten Menge Permanganat zu beobachten. Das Mangansuperoxyd wird abfiltrirt und ausgewaschen, das Filtrat auf ein kleines Volumen gebracht, mit Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach der Abdestillation des Aethers krystallisiert die Sulfosäure aus dem Rückstand.

**$\beta$ -Sulfo propionessig säure** (Propansäuresulfon-3.2-äthansäure)  
 $HOCO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

Die Säure krystallisiert in glänzenden, luftbeständigen Blättern, die bei 154—155° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 17, 2817.

leicht löslich sind. Elektrische Leitfähigkeit vergl. l. c. Affinitäts-constante = 0.51. Die Säure ist somit ziemlich stark, aber ihre Affinität röhrt offenbar hauptsächlich von der Carboxylgruppe des Essigsäurerestes her, zu welcher das Sulfuryl in  $\alpha$ -Stellung steht.

Analyse: Ber. für  $C_5H_8SO_6$ .

Procente: S 16.33.

Gef. » » 16.22.

$\alpha$ -Sulfo propionessigsäure (Propansäuresulfon-2.2-äthansäure),  
 $CH_3$



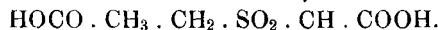
Die Säure bildet kleine, undeutliche, sehr leichtlösliche Blätter, die bei  $129^0$  schmelzen. Elektrische Leitfähigkeit l. c. Affinitäts-constante = 1.24. Die Säure kommt somit der Sulfodiessigsäure an Stärke sehr nahe ( $K = 1.3$ ).

Analyse: Ber. für  $C_5H_8SO_6$ .

Procente: S 16.33.

Gef. » » 16.68.

$\alpha$ - $\beta$ -Sulfodipropionsäure (Propansäuresulfon-2.3-propansäure),  
 $CH_3$



Die Säure krystallisiert in fast mikroskopischen, kreideweissen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln, die sehr leichtlöslich, indessen völlig luftbeständig sind und bei  $131^0$  schmelzen. Die elektrische Leitfähigkeit habe ich noch nicht bestimmt; voraussichtlich wird ihre Affinitätsconstante von derjenigen der  $\beta$ -Sulfo propionessigsäure nicht erheblich verschieden sein.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}SO_6$ .

Procente: S 15.24.

Gef. » » 15.36.

Voraussichtlich werden sich in den Estern der eben beschriebenen Sulfosäuren durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Halogen-alkylen Wasserstoffatome, die an diejenigen Kohlenstoffatome gebunden sind, die zugleich Sulfuryl und Carboxyl binden, durch Alkoholradicale austauschen lassen. Versuche in dieser Richtung habe ich nicht ausgeführt, da sie nur mit ziemlich grossen Substanzmengen irgend welche Aussicht auf Erfolg haben werden, zumal wegen des wenig glatten Verlaufs der meisten von mir versuchten derartigen Reactionen mit Säureestern des obigen Typus<sup>1)</sup> mehrere

<sup>1)</sup> Versuche, Ringschliessung zu bewirken, sind bisher erfolglos geblieben, indem Aethylenbromid und Trimethylenbromid auch bei hoher Temperatur nicht reagirten und Orthoxylylenbromid unerquickliche Schmieren ergab.

Producte, die von einander nicht leicht zu trennen sein dürften, zu erwarten sind. Auf eine andere Weise habe ich mich dagegen von der Beweglichkeit des, wie erwähnt, gebundenen Wasserstoffs der obigen, sowie der früher dargestellten Sulfodifettsäuren überzeugt, worüber ich in einer besonderen Mittheilung berichten werde.

Lund, Universitätslaboratorium.

---

**207. J. Precht: Ueber eine Abänderung der von Babo'schen Wasserquecksilberluftpumpe zur Erzeugung hoher Luftverdünnungen.**

(Eingegangen am 23. März.)

F. Krafft und W. A. Dyes haben kürzlich<sup>1)</sup> die Aufmerksamkeit auf die von v. Babo erfundene, in den »Verh. der naturf. Ges. zu Freiburg i. B. 1878, VII, 350—363« beschriebene Wasserquecksilberpumpe gelenkt. Sie benutzten bei ihren Destillationen ein Vacuum von 0.5 bis 2 mm. Versuche über Kathodenstrahlen, mit denen ich gegenwärtig beschäftigt bin, haben ergeben, dass die Pumpe auch zur Erzielung sehr hoher Luftverdünnungen brauchbar ist. Bei diesen Arbeiten haben sich eine Reihe von Unzuträglichkeiten herausgestellt, die mich veranlassten, gewisse Verbesserungen anzubringen, welche die Wirksamkeit der Pumpe bedeutend erhöhen. Es wird dadurch ermöglicht, auf bequeme Weise und in relativ kurzer Zeit ein beliebig hohes Vacuum zu erzeugen, das auch bei tagelangem Stillstand der Pumpe völlig unverändert erhalten bleibt, sodass sie den besten bisher bekannten Quecksilberpumpen an die Seite gestellt werden kann. Ausser ihrer Verwendbarkeit für physikalische Zwecke, wie z. B. auch zur Evacuirung der Röhren für Röntgen'sche Strahlen, wird die Pumpe zweifellos auch die Arbeit des Chemikers überall da erleichtern, wo es sich um Destillationen unter sehr niedrigem Druck, z. B. unterhalb  $1/10$  mm, handelt.

Die Pumpe fasst 50 ccm Quecksilber und ist, selbst wenn frisch gefüllt, in 2 Minuten so weit luftleer zu machen, dass sich am Manometer mit gewöhnlichen Mitteln keine Niveaudifferenz mehr feststellen lässt. Ein Gefäss von 1 L Inhalt ist in 30 Minuten ebenso weit entleert. Zur näheren Bezeichnung der Aenderungen verweise ich auf die von Krafft und Dyes l. c. reproducirte Abbildung v. Babo's und auf die umstehende. Die Kautschukverbindung F wird durch Verlängerung der äussersten der Glasröhren G in einen Schliff zwischen G und D verwandelt.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2583.