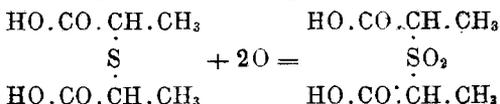


26. J. M. Lovén † und R. Ahlberg:
Über α -Sulfo-dipropionsäure.

(Eingegangen am 4. November 1920.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche lagen schon im Jahre 1917 abgeschlossen vor; da Hr. Prof. Lovén im Juni 1920 verstorben ist, veröffentliche ich nunmehr kurz die von uns gemeinsam ausgeführte Arbeit.

Der eine von uns hat früher durch Oxydation von α -Thio-dilactylsäure eine α -Sulfo-dipropionsäure hergestellt¹⁾:



Seitdem nun die, gemäß der van't Hoff-le Belschen Theorie zu erwartenden, isomeren Formen der α -Thio-dilactylsäure bekannt geworden sind²⁾, war es von Interesse zu sehen, ob bei der Oxydation von jeder Form der Thio-dilactylsäure wirklich die entsprechende Sulfo-dipropionsäure entsteht. Um dies zu untersuchen, wurden nicht nur die Meso- und Racem Form, sondern auch die optisch-aktiven Thio-dilactylsäuren mit Kaliumpermanganat oxydiert. Es zeigte sich aber, daß immer nur eine und dieselbe Sulfo-dipropionsäure erhalten wird. Versuche, diese Säure durch eine optisch-aktive Base in aktive Säuren zu spalten, gaben negative Resultate.

Diese Ergebnisse können entweder so erklärt werden, daß in den Augenblicken der Sauerstoff-Addition³⁾ eine Umlagerung stattfindet, oder auch so, daß bei der Oxydation die den Ausgangsmaterialien entsprechenden Säuren zwar wirklich entstehen; aber unbeständig sind und sich zu einem Gleichgewicht umlagern. Die kristallisierte Säure ist dann entweder die schwerlöslichste, oder das Gleichgewicht ist in Richtung dieser Säure verschoben. Die Annahme einer Umlagerung bis zu einem gewissen Gleichgewicht gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man daran denkt, daß die in dem Ester der Säure an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome mit Natriumalkoholat und Methyljodid reagieren können⁴⁾ und folglich nicht so fest gebunden sind.

¹⁾ Lovén, B. 17, 2818 [1884].

²⁾ Lovén, B. 29, 1133 [1896].

³⁾ Wahrscheinlich geht die Thio-dilactylsäure bei der Oxydation zunächst in Thionyl-dipropionsäure, $\text{SO}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}]_2$, und diese dann durch weitere Oxydation in Sulfo-dipropionsäure über.

⁴⁾ B. 17, 2824 [1884].

Die Oxydation der verschiedenen α -Thio-dilactylsäuren wurde wie folgt ausgeführt: Die betr. Säure wurde zunächst mit Soda neutralisiert und der Lösung des Natriumsalzes dann bei Zimmertemperatur, je nach dem Verbrauch, die berechnete Menge einer 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung zugesetzt. Gleichzeitig wurde ein Strom von CO_2 in die Lösung eingeleitet (um die Wirkung des entstehenden KOH abzuschwächen). Im allgemeinen mußten noch ein paar weitere Prozente der berechneten Menge Permanganat zugefügt werden, bevor die Farbe sich als einige Minuten beständig erwies. Erst dann wurde die Oxydation als beendet angesehen.

Wenn als Ausgangsmaterial die Meso- oder Racem-Form der Thio-dilactylsäure gedient hatte, wurden die Lösungen filtriert und direkt auf dem Wasserbade eingeeengt. Bei der Oxydation von *l*-Thio-dilactylsäure (1.8 g) wurde die Lösung der Oxydationsprodukte nach dem Filtrieren und Waschen (110 ccm) direkt auf ihre optische Aktivität geprüft. In einem 2 dm langen Rohr konnte jedoch (bei einer Genauigkeit von $\pm 2'$) keine Drehung bemerkt werden. Dann wurde auch diese Lösung auf dem Wasserbade eingeeengt. Die konzentrierten Lösungen wurden mit Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgezogen. Die extrahierten Oxydationsprodukte wurden in Wasser gelöst. Die aus der *l*-Thio-dilactylsäure wurden alsdann nochmals auf ihre optische Aktivität geprüft, diesmal bei einer Konzentration der Oxydationsprodukte von ungefähr 20 g in 100 ccm Lösung und in einem Rohre von 0.25 dm Länge, aber auch hier nur mit negativem Resultat. Bei dem Verdunsten krystallisierte aus allen drei Lösungen eine Sulfo-dipropionsäure von demselben Aussehen und mit demselben Schmp. 170—172° aus. Auch eine Mischung der verschiedenen Säuren hatte denselben Schmelzpunkt.

Schon früher ist die elektrolytische Dissoziation der Sulfo-dipropionsäure bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt worden¹⁾. Jetzt wurde dieselbe Größe auch für die Säuren aus der Meso- und Racem-Form der Thio-dilactylsäure gesondert gemessen. Die so gewonnenen Resultate (Tabelle I und II) stimmen sowohl unter einander als mit dem früher gefundenen Werte bis auf die Versuchsfehler gut überein. Ohne Zweifel wird mithin nur eine und dieselbe α -Sulfo-dipropionsäure in allen drei Fällen krystallisiert erhalten.

In I und II sind die für die Säuren aus der Racem- bzw. der Meso-Form der Thio-dilactylsäure gefundenen Werte aufgenommen. v bedeutet das Volum in Litern, in welchem 1 Mol der Säure gelöst ist, μ die beobachtete molekulare Leitfähigkeit, K die mit 100 multiplizierte Dissoziationskonstante, μ_∞ ist gleich 377 ($355 \cdot 1.063$) gesetzt.

¹⁾ Lovén, Ph. Ch. 13, 558 [1894].

I.			II.		
ν	μ	K	ν	μ	K
30	163.1	1.10	30	163.3	1.10
60	205.5	1.09	60	208.0	1.13
120	258.0	1.24	120	257.1	1.22
240	313.9	1.84	240	311.3	1.74

Bei den Versuchen, die α -Sulfo-dipropionsäure aus der *racem.* α -Thio-dilactylsäure in aktive Komponenten zu spalten, wurde die Säure mit optisch-aktivem α -Phenäthylamin¹⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$, zusammengebracht. Das saure Salz war nicht krystallinisch zu erhalten, das neutrale dagegen (aus 2.10 g Säure und 2.42 g Aminbase) krystallisierte sehr leicht in dicken Prismen. 2.2 g Salz wurden abgesaugt und umkrystallisiert.

0.2565 g Sbst.: 0.1283 g BaSO_4 . — 0.2116 g Sbst.: 11.30 ccm N (18° 760 mm).

$(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}, \text{HOOC} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{SO}_2$ ohne Krystallwasser. Ber. S 7.09, N 6.20.
mit H_2O . > > 6.82, » 5.96.
Gef. » 6.87, » 6.12.

Von diesem Salze wurden 0.80 g in Natronlauge gelöst und die abgeschiedene Aminbase mit Äther aufgenommen. Die Wasserphase, die 0.4 g Säure als Na Salz in 8.2 ccm enthielt, zeigte in einem 1 dm langen Rohr keine Drehung. Auch das Natriumsalz der Säure aus der Mutterlauge war inaktiv.

Auch mit der Säure aus *meso*-Thio-dilactylsäure wurden Versuche zur Spaltung in der oben für die Säure aus der *Racem*-Form beschriebenen Art ausgeführt; aber das Resultat war ebenfalls nur ein negatives. Das saure Salz krystallisierte nicht, das neutrale dagegen leicht und in dicken Prismen.

0.2285 g Sbst.: 0.1151 g BaSO_4 . 0.2138 g Sbst.: 11.12 ccm N (19°, 766 mm).

Gef. S 6.92, N 6.00.

Auch hier ist es nicht möglich zu sehen, ob das Salz krystallwasserfrei ist oder nicht; doch zeigt die Analyse mit hinreichender Genauigkeit, daß neutrales und nicht saures Salz vorliegt.

So wie oben beschrieben, wurden dann auch das krystallisierte Salz der *d*-Base und die Mutterlauge in die Natriumsalze übergeführt. Es konnte jedoch wiederum keine Aktivität wahrgenommen werden. Auch die freie Säure aus der Mutterlauge zeigte in 11-proz. Lösung im 0.25-dm-Rohr keine merkbare Drehung.

Zurzeit sind Versuche zur Spaltung von einigen höheren Homologen der α -Sulfo-dipropionsäure im Gange.

¹⁾ Loven, J. pr. [2] 72, 307 [1905].