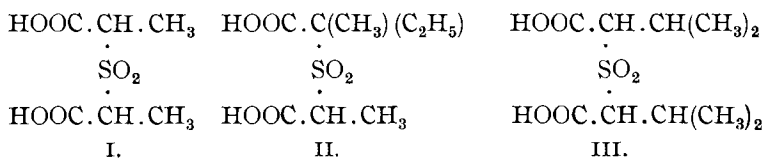


127. R. Ahlberg: Über die α -Äthyl- α,α' -sulfon-di-propionsäure.

(Eingegangen am 24. Januar 1928.)

Vor kurzer Zeit wurde von H. J. Backer¹⁾ die α -Sulfon-dipropionsäure (I) mittels der „kalten Krystallisation“ des Cinchonin-Salzes zerlegt. Da diese Säure das erste Glied der homologen Reihe von α -Sulfon-dicarbonensäuren ist, die unsymmetrische α -Kohlenstoffatome besitzen, war diese Zerlegung von großem Interesse. Von Lovén²⁾ bzw. von Lovén und mir³⁾ ist dieselbe Säure schon früher kurz beschrieben worden. Wie ich später bemerkt habe, waren aber „leider nur wenige Zerlegungsversuche und auch diese nur in wäßriger Lösung gemacht worden“⁴⁾. Die aktiven Säuren sind darum von Interesse, weil in ihrer Racemisierung eine bequeme Methode zur Bestimmung der ungefähren Größe der Enol-Keto-Umlagerungsgeschwindigkeit liegt⁴⁾. Wie ich früher gefunden habe, ist diese Umlagerungs-Geschwindigkeit von der Größe der Alkylgruppen abhängig, die an den α -Kohlenstoffatomen haften⁴⁾. Die Auffassung, daß die aktiven α -Sulfon-dipropionsäuren be-



deutend weniger beständig sein dürften als z. B. die aktiven α -Sulfon-dibuttersäuren, wurde durch die Arbeit von Backer bestätigt. Er fand etwa die doppelte Umlagerungs-Geschwindigkeit in wäßriger Lösung und im übrigen entsprechende Eigenschaften, wie ich sie früher bei der α -Sulfon-dibuttersäure festgestellt hatte.

Im Zusammenhang mit meinen früheren Arbeiten über die α -Sulfon-dibuttersäure und α -Sulfon-diisovaleriansäure (III) wurde die α -Äthyl- α,α' -sulfon-di-propionsäure (II) dargestellt. Diese Säure sollte m. E. für ihren Propionsäure-Rest eine ähnliche Umlagerungs-Geschwindigkeit aufweisen wie die α -Sulfon-dipropionsäure. Die Aktivität des Isovaleriansäure-Restes sollte dagegen konstant sein, da ja hier kein Wasserstoffatom für die Enol-Bildung zur Verfügung steht. Inzwischen wurde im Frühjahr 1924 der komplizierte Isomeriefall bei der dieser Säure entsprechenden Thio-dicarbonensäure entdeckt⁵⁾, was mich veranlaßte, die schon mit meiner Doktorarbeit zur Publikation gegangene Notiz über genannte Säure wegen ihrer Unvollständigkeit zurückzuziehen. Nachdem nun aber die Sulfon-dipropionsäure jetzt von anderer Seite behandelt worden ist, scheint mir der geeignete Zeitpunkt gekommen zu sein, in Zusammenhang mit dem voranstehenden Aufsatz die alte Notiz über die α -Äthyl- α,α' -sulfon-di-propionsäure mitzuteilen, und zwar in der Form, wie sie 1923 geschrieben wurde. Wie bei allen vor dieser Zeit gemachten kinetischen Versuchen, sind leider die Temperatur-Angaben nur ungefähre, weil mir damals ein zuverlässiger Thermostat nicht zugänglich war.

1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 212 [1927].

2) B. **29**, 1132 [1896]; Journ. prakt. Chem. [2] **78**, 70 [1908].

3) B. **54**, 227 [1921].

4) Journ. prakt. Chem. [2] **107**, 317—319 [1924].

5) B. **58**, 1061 [1925].

Durch Oxydation einer Mischung der *racem.* α -Äthyl- α,α' -thio-dilactylsäuren⁶⁾ wurden die entsprechenden α -Sulfonyl-difettsäuren erhalten. Die Reaktion wurde wie bei der Darstellung der α -Sulfonyl-dibuttersäure durchgeführt⁷⁾. Aus dem dabei erhaltenen Gemenge von Äthyl-sulfonyldipropionsäuren läßt sich durch Arbeiten in der Wärme ein mäßig lösliches Bariumsalz abscheiden, das aus seinem 13—15-fachen Gewicht Wasser umkrystallisiert werden kann.

Aus dem 2-mal umkrystallisierten Salz wurde die Säure freigemacht, in Wasser gelöst und für Zerlegungsversuche mit verschiedenen Alkaloiden benutzt. Am besten sind die Versuche mit Brucin gelungen. Diese Base gibt sofort ein leicht krystallisierendes Salz (2 Mol. Base auf 1 Mol. Säure), dessen Aktivität, wenigstens durch eine dritte Umkrystallisation, nicht weiter erhöht werden konnte. Mit Hilfe des Chinin-Salzes (2 Mol. Base auf 1 Mol. Säure) läßt sich eine andere der 4 aktiven Formen abtrennen. Beim Umkrystallisieren aus Wasser wurde dieses Salz aber hydrolytisch gespalten.

Es seien die folgenden beiden kinetischen Versuche angeführt.

I. Aus 1.60 g luft-trocknem, 3-mal umkrystallisiertem Brucin-Salz wurde die Säure so schnell wie möglich hergestellt, der letzte Anteil des Äthers durch Einengen bis zur Sirupdicke im Vakuum abgedampft, Wasser zugesetzt und nochmals im Vakuum Äther und Wasser abgedampft. Die Wasser-Lösung, zu 5.00 ccm verdünnt, zeigte 10 Min. nach ihrer Herstellung bei 18° im 1-dm-Rohr $\alpha_D = 2.50^\circ$. Das Röhrchen wurde in den Thermostaten eingelegt und 20 Min. später die erste Ablesung gemacht (Tabelle I). Nach dem letzten Ablesen verbrauchten 1.985 ccm der Lösung 9.34 ccm 0.0979-n. Barytlauge; die Lösung war also 0.230-molar.

II. Aus dem frisch auskrystallisierten, basischen Chinin-Salz wurde die Säure freigemacht und in wäßriger Lösung bei 25° im 1-dm-Rohr das Drehungsvermögen abgelesen (trotz mehrmaligen Filtrierens wurde die Lösung nicht klar). Von der Lösung verbrauchten 0.492 ccm 6.34 ccm 0.979-n. Barytlauge; die Lösung war also 0.63-molar (Tabelle II).

In den Tabellen bedeutet Z die Zeit in Stdn. nach der ersten Ablesung; v die abgelesene und α die verschwindende Drehung.

Tabelle I.

Z	0	1	2.5	5.5	9.5	26.5
v	2.30°	1.90°	1.51°	1.11°	0.89°	0.81°
α	1.49°	1.09°	0.70°	0.30°	0.08°	0.00°
k		0.313	0.302	0.291	(0.308)	
	0.23-molar. Im Mittel: k = 0.30 (Zeit in Stdn.),					
	k = 0.0050 (Zeit in Min.).					

Tabelle II.

Z	0	1.2	3.1	9.0	28
v	-2.26°	-1.62°	-0.99°	-0.03°	+0.15°
$-\alpha$	2.41°	1.77°	1.14°	0.18°	0.00°
k		0.24	0.24	0.29	
	0.63-molar. Im Mittel: k = 0.26 (Zeit in Stdn.),				
	k = 0.0043 (Zeit in Min.).				

Die Werte von „k“ in den beiden Tabellen können nicht ohne weiteres einander gegenüber gestellt werden, denn sie sind mit zwei verschiedenen

⁶⁾ Die Säure hat zwei ungleichwertig asymmetrische Kohlenstoffatome.

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 107, 241 [1924].

Konfigurationen ohne Spiegelbild-Isomerie erhalten worden, und es ist nichts darüber bekannt, wie sich die Inaktivierungs-Geschwindigkeiten dieser Formen zueinander verhalten.

Die von Backer für die α -Sulfon-dipropionsäure gefundene Konstante der Umlagerungs-Geschwindigkeit beträgt bei ungefähr 20° $k = 0.36$ (Zeit in Stdn.), und würde für 25° vielleicht etwa $0.55-0.60$ sein⁸⁾.

Ich schließe diese kurze Mitteilung mit einer Zusammenstellung der Zeiten ab, die für jede Säure in etwa 0.2-molarer wäßriger Lösung bei etwa 25° nötig sind, um eine Verminderung des Drehungsbetrages bis auf die Hälfte zu bewirken.

	Halbzeit in Stdn.
α -Sulfon-dipropionsäure	1.3
α -Äthyl- α, α' -sulfon-dipropionsäure	2.3
α -Sulfon-di- <i>n</i> -buttersäure	2.75
α -Sulfon-diisovaleriansäure	50

Örebro, Chem. Laborat. d. Techn. Schule, Januar 1928.

128. Stefan Goldschmidt, gemeinsam mit Alfred Sadler, Erich Gelber, Herbert Schüßler und Adolf Vogt: Eine neue Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Chem. Instituts d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 2. März 1928.)

Die Analogie von Äthan und Hydrazin findet einen über die formale Natur hinausgehenden Ausdruck besonders in den aromatischen Substitutionsprodukten dieser Verbindungs-Typen. Es ist das Verdienst von H. Wieland gewesen, zuerst für diese Annahme experimentelle Stützen beigebracht zu haben. Der Dissoziation z. B. des Hexaphenyl-äthans in Triphenyl-methyl entspricht die des Tetraphenyl-hydrazins¹⁾ in Diphenyl-stickstoff. Dem Triphenyl-hydrazyl²⁾ tritt das monomolekulare Pentaphenyl-äthyl³⁾ zur Seite. Qualitativ unterscheiden sich beide Reihen in der durchweg geringeren Dissoziation der Stickstoffverbindungen gegenüber gleichartigen des Kohlenstoffs. Es erschien nun von besonderem Interesse, ob diese Analogie sich in weiteren Verbindungs-Typen würde vertiefen lassen.

Durch die Untersuchungen von Goldschmidt und Mitarbeitern sind die $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetraphenyl- β, β' -diacyl-tetrazane (I)⁴⁾, sowie die isomeren $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -Tetraphenyl- α, α' -diacyl-tetrazane (II)⁵⁾ bekannt ge-

⁸⁾ Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktions-Geschwindigkeit wurde aus einer Angabe der Umlagerungs-Geschwindigkeit bei 0° $k = 0.052$ und der oben angeführten berechnet, doch sind nur ungefähre Temperaturen angegeben worden.

¹⁾ B. **45**, 2600 [1912]. ²⁾ Goldschmidt, B. **53**, 44 [1920].

³⁾ Schlenk und Mark, B. **55**, 2285 [1922].

⁴⁾ B. **55**, 616 [1922]. ⁵⁾ A. **437**, 198 [1924].