

Diselen- $\alpha$ -di-isobuttersäure ( $C_8H_{14}O_4Se_2$ ): 0.2015 g Sbst.: 10.66 + 10.62 ccm 0.1144-n. NaOH; ber.  $2 \times 10.64$  ccm.

Nach der Titration wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei die Diselenidsäure zurückgebildet wurde und in leicht erkenntlicher Form krystallisierte.

Cyclotetramethylen-diselenid-dicarbonensäure ( $C_8H_8O_4Se_2$ ): 0.2011 g Sbst.: 11.63 + 11.69 ccm 0.1144-n. NaOH; ber.  $2 \times 11.64$  ccm.

In diesem Falle trat reichlich weiße Fällung auf, welche die Beobachtung des Umschlags erschwerte. Nach der Titration wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei die Fällung in Lösung ging und die zurückgebildete Diselenidsäure krystallisierte.

Dieselbe Säure wurde bei Gegenwart von KBr titriert: 0.2320 g Sbst.: 13.16 + 13.21 ccm 0.1167-n. NaOH; ber.  $2 \times 13.17$  ccm.

Beim Ansäuern fiel die zurückgebildete Diselenidsäure aus.

3) Die polarimetrische Titration wurde in schon früher beschriebenen<sup>1)</sup> Polarimeterrohren ausgeführt. Die Lösung war in beiden Fällen 0.05-mol. in bezug auf (+)-Diselen-dilactylsäure. Da die Gegenwart von Salzen einen Mediumeffekt auf die optische Aktivität ausübt, wurde die Elektrolytkonzentration in den beiden Versuchen annähernd gleich gewählt; in dem einen Falle 0.13-mol.  $HgCl_2$  und 1.85-mol. KBr, in dem anderen 2.0-mol. KBr. Zur Titration wurde 1-n. NaOH, zum Zurücktitrieren 4-n. HCl aus Mikrobüretten zugesetzt. Während der Versuche trat keine Fällung auf, in gewissen Stadien zeigte sich aber eine schwache Trübung, die jedoch die Ablesungen nicht allzu sehr störte

#### 47. Arne Fredga: Stereoisomere $\alpha, \alpha'$ -Dimercapto-adipinsäuren.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität Uppsala.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1937.)

Auf polarimetrischem Wege ist früher gezeigt worden<sup>1)</sup>, daß Thiomilchsäure ( $\alpha$ -Mercapto-propionsäure) und ihr Disulfid in wäßriger Lösung sich gegenseitig kontinuierlich oxydieren und reduzieren derart, daß sich ein gewisses Molekül abwechselnd in beiden Oxydationsstadien befindet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in alkalischer Lösung groß, in saurer hingegen sehr klein. Es wurden auch einige Beobachtungen über die Kinetik der Reaktion mitgeteilt. Zwecks näheren Studiums dieser Frage habe ich nun die stereoisomeren Formen der  $\alpha, \alpha'$ -Dimercapto-adipinsäure (I) dargestellt, bei der die Disulfidbildung unter intramolekularem Ringschluß erfolgt:



Auch hier finden in wäßriger Lösung polarimetrisch verfolgbare Redoxprozesse statt; ich führe derzeit eine Untersuchung über die Reaktionsordnung aus. In diesem Falle kann man vielleicht auch dem u. U. vorhandenen Einfluß sterischer Faktoren nachgehen.

<sup>1)</sup> Fredga, Ark. Kemi, Mineral., Geol. (A) 12, Nr. 13 [1937].

Die Arbeit hat aber noch ein weiteres Ziel. Wie schon H. Fasbender<sup>2)</sup> gezeigt hat, geben Dimercaptane bei der Oxydation in vielen Fällen polymere cyclische Disulfide. Beim Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts zwischen Mercaptan und Disulfid wird ein mögliches Gleichgewicht zwischen verschiedenen Ringsystemen der Beobachtung zugänglich; die Frage kann einerseits polarimetrisch studiert werden, andererseits präparativ bei Fixierung des Gleichgewichts durch Ansäuern oder Entfernung des Mercaptans. Von den verschiedenen Dimercaptanen eignen sich die Dicarbonsäuren am besten für eine derartige Untersuchung, da sie leicht in optisch aktiver Form zu erhalten sind, gut krystallisieren und auch im Disulfidstadium, wenigstens auf der alkalischen Seite, wasserlöslich sind. Soviel ich finden konnte, sind früher keine Dimercapto-dicarbonsäuren beschrieben worden; daher schien auch eine nähere Charakterisierung ihrer Eigenschaften von Interesse zu sein.

Bei der Oxydation von Dimercapto-adipinsäure (mit Jod oder Wasserstoffperoxyd<sup>3)</sup>) erhält man nach meinen bisherigen Befunden keine polymeren Produkte, sondern nur Verbindung II, die geeigneterweise als 1.2-Dithian-dicarbonsäure-(3.6) oder Cyclotetramethylen-disulfid-dicarbonsäure bezeichnet wird. Arbeiten über höhere und niedrigere Homologe sind geplant und teilweise schon in Angriff genommen.

Die Säuren wurden aus den entsprechenden stereoisomeren Dibrom-adipinsäuren nach der Xanthogenat-Methode<sup>4)</sup> zur Synthese von Mercaptosäuren dargestellt. Die leicht zugängliche *meso*-Dibrom-adipinsäure gab eine gut krystallisierende, in Wasser schwerlösliche *meso*-Dimercapto-säure, die leicht rein erhalten werden konnte und bei der Oxydation die *meso(cis)*-Form von II gab; diese ist ungewöhnlicherweise leichter löslich als die Mercaptoverbindung.

*racem.* Dibrom-adipinsäure gab eine leichtlösliche Dimercapto-säure, die nur schwierig ganz rein zu erhalten war. Am vorteilhaftesten war es, das Rohprodukt zur schwerlöslichen, durch Umkrystallisation leicht zu reinigenden *racem(trans)*-Form von II zu oxydieren, aus der dann durch Reduktion sterisch reine Dimercapto-säure gewonnen werden konnte. Da die Reduktion infolge der Schwerlöslichkeit des Disulfids in alkalischer Lösung erfolgen muß, bestand die bequemste Methode darin, die Säure in überschüssigem Ammoniak zu lösen und diese Lösung einigemal durch eine Schicht Zinkstaub zu filtrieren.

Die linksdrehende Dithian-dicarbonsäure(II) wurde durch Umkrystallisieren des Chinidinsalzes aus alkoholhaltigem Aceton leicht erhalten; aus der Säure der Mutterlauge konnte die rechtsdrehende Antipode über das Cinchoninsalz rein dargestellt werden. Bei Reduktion von (—)-Dithian-dicarbonsäure wurde eine ebenfalls linksdrehende Dimercapto-säure erhalten, die geringere Löslichkeit und höheren Schmelzpunkt als die *racemische* besaß. Durch Löslichkeitsbestimmungen konnte gezeigt werden, daß letztere keine echte *racem*-Form, sondern ein Konglomerat der aktiven Formen ist.

Da man bei der Bromierung von Adipinsäure überwiegend das *meso*-Dibrom-Derivat erhält, besaß es für die Untersuchung große praktische

<sup>2)</sup> B. 20, 460 [1887].

<sup>3)</sup> Schöberl, B. 65, 1224 [1932].

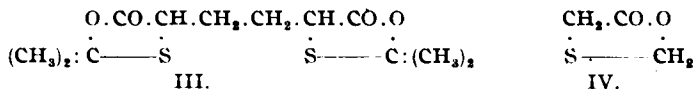
<sup>4)</sup> B. Holmberg, Journ. prakt. Chem. [2] 71, 264 [1905]; Billmann, A. 348, 120 [1906].

Bedeutung, daß die *meso*-Form von II durch sterische Umlagerung in die *racem*-Form übergeführt werden kann. Die *meso*-Form schmilzt nämlich bei 199°; wenn man die Schmelze kurze Zeit bei oder etwas über diese Temperatur erwärmt, erstarrt sie wieder und besteht dann aus *racem*-Form, die erst bei etwa 275° (unt. Zers.) schmilzt.

Bei Umsetzung von I mit organischen Halogenverbindungen in alkalischer Lösung gelangt man zu gut krystallisierenden S-Substitutionsderivaten der allgemeinen Formel  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{SR}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SR}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , die an anderem Ort näher zu beschreiben sein werden. Von Interesse ist, daß die *meso*-Formen ausnahmslos höheren Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit als die *racem*-Formen besitzen; die folgende Tabelle gibt eine Orientierung über diese Verhältnisse. Lösl. = Löslichkeit in Wasser (Mol je l) bei 25°.

R	<i>meso</i> -Form		<i>racem</i> -Form	
	Schmp. °	Lösl.	Schmp. °	Lösl.
H-	188	0.00194	112.5	0.265
CH <sub>3</sub> -	193	0.00127	124	0.0659
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	171	0.00109	109.5	0.0127
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	121	0.00355	102	0.00627
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub> -	169	unlös.	130	unlös.
2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	etwa 275	unlös.	etwa 230	unlös.
HO <sub>2</sub> C·CH <sub>2</sub> -	177	leichtlös.	162.5	leichtlös.
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O·CS-	164.5	0.00021	132	0.00049

Die Kondensation von I mit Carbonylverbindungen ergab hauptsächlich uneinheitliche polymere Produkte; mit Aceton wurde jedoch aus der *meso*-Form leicht eine gut krystallisierende neutrale Verbindung erhalten, die ihrer Zusammensetzung nach aus 1 Mol. Dimercaptosäure und 2 Mol. Aceton unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstanden war und daher als Dilacton nach Formel III zu betrachten ist.



Schon früher ist von Bistrzycki und Brenken<sup>5)</sup> sowie von Jönsson<sup>6)</sup> gezeigt worden, daß durch Kondensation von Mercapto-carbonsäuren mit Carbonylverbindungen Derivate des Stammkörpers 1,3-Oxthiophanon-(5) (IV) erhalten werden können. Mit gewissen Schwierigkeiten ließ sich auch die *racem*-Form von III darstellen. Beide Formen sind sehr schwer löslich in Wasser und auffallend beständig gegen Hydrolyse.

### Beschreibung der Versuche.

Die stereoisomeren  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-adipinsäuren wurden nach B. Holmberg und E. Müller<sup>7)</sup> dargestellt.

#### $\alpha, \alpha'$ -Di-äthylxanthogen-adipinsäuren.

*meso*-Form: 30.5 g *meso*-Dibrom-adipinsäure wurden unter Eiskühlung in etwas mehr als der äquivalenten Menge Sodalösung gelöst und mit 32 g festem Kalium-

<sup>5)</sup> Helv. chim. Acta 3, 447 [1920].

<sup>6)</sup> „Über einige  $\alpha$ -Thionyl-dicarbonensäuren und ihre Umlagerungen“, Dissertat. Lund 1929.

<sup>7)</sup> B. 58, 1601 [1925].

xanthogenat versetzt. Nach 24 Stdn. wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei ein bald erstarrendes Öl ausfiel. Das schwach bräunliche Produkt wurde scharf getrocknet und aus Essigester umkrystallisiert; nach 3-maligem Umkrystallisieren farbloses Produkt mit konstantem Schmelzpunkt. Ausb.: Rohprodukt 34.5 g, nach dem Umkrystallisieren 10 g, Schmp. 163.5—164.5°.

0.3323 g Sbst.: 14.92 ccm 0.1152-*n*. NaOH. — 0.1115 g Sbst.: 0.2690 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>S<sub>4</sub> (386.4). Ber. Äquiv.-Gew. 193.2, S 33.19. Gef. Äquiv.-Gew. 193.3, S 33.14.

*racem*-Form: Diese wurde in analoger Weise aus *racem*. Dibrom-adipinsäure dargestellt. Das Öl krystallisierte in diesem Falle merklich träger; das Reaktionsprodukt wurde abwechselnd aus Essigester + Benzol und Chloroform insgesamt 4-mal umkrystallisiert. Ausb. 35 g, nach dem Umkrystallisieren 9 g. Kleine, in Häufchen gruppierte Prismen. Schmp. 131—132°.

0.3986 g Sbst.: 17.89 ccm 0.1152-*n*. NaOH.

Äquiv.-Gew. ber. 193.2, gef. 193.4.

#### *meso*- $\alpha$ , $\alpha'$ -Dimercapto-adipinsäure.

27 g *meso*-Dixanthogen-adipinsäure (Rohprodukt) wurden in 150 ccm konz. Ammoniak + 100 ccm Methylalkohol gelöst und im gut verschlossenen Kolben stehen gelassen. Nach 48 Stdn. wurde Ammoniak und Methanol bei vermindertem Druck abdestilliert, wobei die Temperatur nicht über 45° steigen durfte. Die jetzt neutrale Lösung wurde mit Soda deutlich alkalisch gemacht und das dabei teilweise ausfallende Xanthogen-amid im Scheidetrichter und durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure fiel Dimercapto-adipinsäure unmittelbar krystallisiert aus; sie wurde aus nicht zu wenig siedendem Wasser (nötigenfalls Tierkohle) umkrystallisiert. Ausb. an Rohprodukt 12 g, nach 2-maligem Umkrystallisieren 9 g = 54%, bezogen auf das ursprüngliche Ausgangsprodukt Dibrom-adipinsäure. Dünne, glänzende, 6-seitige oder unregelmäßige Schuppen, unter geringer Zersetzung bei 188° schmelzend.

Sie kann wie andere Mercapto-carbonsäuren jodometrisch und mercurimetrisch<sup>8)</sup> titriert werden. Bei gewöhnlicher acidimetrischer Titration erhält man infolge der sauren Eigenschaften der Mercapto-Gruppe nur unter gewissen bestimmten Bedingungen deutlichen Umschlag und richtiges Äquivalentgewicht.

0.1794 g Sbst.: 18.06 ccm 0.0946-*n*. Jod. — 0.1004 g Sbst.: 0.2220 g BaSO<sub>4</sub>. — 38.82 mg Sbst.: 49.16 mg CO<sub>2</sub>, 16.58 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (210.2). Ber. Äquiv.-Gew. 105.1, S 30.50, C 34.25, H 4.79.

Gef. „ 105.0, „ 30.37, „ 34.54, „ 4.78.

#### *meso*-1.2-Dithian-dicarbon-säure-(3.6).

Dimercapto-säure wird in der nötigen Menge Bicarbonatlösung gelöst und unter Turbinieren und Kühlung mit kaltem Wasser mit Jod oder mit Wasserstoffperoxyd oxydiert. Im letzteren Falle kann man als Indicator eine Spur Eisenchlorid verwenden, das die Lösung der Mercapto-säure violett färbt; Wasserstoffperoxyd wird in 10-proz. Lösung tropfenweise zugesetzt; bei Beendigung der Oxydation verschwindet die violette Farbe auf Zusatz eines Tropfens momentan. Beim Ansäuern krystallisiert das Reaktionsprodukt teilweise aus; der Rest wird durch Ausschütteln mit Äther gewonnen. Die Ausbeute an Rohprodukt ist fast quantitativ; die Säure wird

<sup>8)</sup> Holmberg, Ingeniörs Vetenskaps Akademien, Handlingar Nr. 76 [1927].

aus Wasser umkrystallisiert. Kurze Prismen, leichtlöslich in siedendem Wasser; bei 25° beträgt die Löslichkeit 0.0675 Mol je  $l = 14.05$  g je  $l$ . Schmp. 199°.

0.1986 g Sbst.: 16.50 ccm 0.1152-*n*. NaOH. — 0.1166 g Sbst.: 0.2601 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3783, 0.5007 g Sbst. in 13.37 g Aceton:  $\Delta = 0.230^\circ, 0.304^\circ$ .

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (208.2). Ber. Äquiv.-Gew. 104.1, S 30.80, Mol.-Gew. 208.2.

Gef. „ 104.5, „ 30.64, „ 210, 211.

*racem.*  $\alpha, \alpha'$ -Dimercapto-adipinsäure.

10.4 g reine *racem.* Disulfidsäure (s. unten) wurden in 100 ccm 4-*n*. Ammoniak gelöst und die Lösung 3-mal durch eine einige Zentimeter hohe Schicht von auf einer gewöhnlichen Filterscheibe dicht gepacktem Zinkstaub filtriert. Der Zinkstaub wurde mit etwas Ammoniak ausgewaschen, das vereinigte Filtrat mit Schwefelsäure lackmusneutral gemacht und die sich abscheidende voluminöse weiße Zinkmercaptid-carbonsäure abfiltriert und gewaschen, in 4-*n*. Schwefelsäure suspendiert und daraus die Dimercaptosäure mit 400 ccm alkoholfreiem Äther in 5 Portionen ausgeschüttelt. Die beim Verdampfen des Äthers im Vak. zurückgebliebene Krystallmasse wurde in 15 ccm heißem Wasser gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzt, wobei die Dimercaptosäure in glänzenden, kurzen Prismen auskrystallisierte. Ausbeute an Rohprodukt 10.1 g, nach dem Umkrystallisieren 9.6 g. Der Schmp. 111.5—112.5° konnte durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht mehr erhöht werden.

0.1490 g Sbst.: 15.01 ccm 0.0946-*n*. Jod. — 0.1091 g Sbst.: 0.2416 g BaSO<sub>4</sub>. — 49.44 mg Sbst.: 62.45 mg CO<sub>2</sub>, 21.16 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. Äquiv.-Gew. 105.1, S 30.50, C 34.25, H 4.79.

Gef. „ 104.9, „ 30.40, „ 34.45, „ 4.79.

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Salzsäure; organische Lösungsmittel eignen sich nicht zum Umkrystallisieren.

3.019 ccm bei 25.00° gesättigte wäßrige Lösung: 16.89 ccm 0.0946-*n*. Jod. Löslichkeit in Wasser: 0.265 Mol je  $l = 55.6$  g je  $l$ . 3.019 ccm bei 25.00° gesättigte Lösung in 4-*n*. HCl: 6.55 ccm 0.0946-*n*. Jod. Löslichkeit in 4-*n*. Salzsäure: 0.102 Mol je  $l = 21.6$  g je  $l$ . Der Rest der gesättigten Lösung in Salzsäure wurde mit krystallisierter (—)-Säure versetzt und weitere 2 Tage im Thermostaten bei 25° geschüttelt; 3.019 ccm der derart behandelten Lösung: 6.52 ccm 0.0946-*n*. Jod. Da somit die Konzentration unverändert war und die Lösung im 1-dm-Rohr keine Drehung zeigte, ist keine aktive Säure in Lösung gegangen; die inaktive Säure muß somit als Konglomerat der beiden Antipoden betrachtet werden.

(—)- $\alpha, \alpha'$ -Dimercapto-adipinsäure.

Linksdrehende 1.2-Dithian-dicarbonensäure (s. unten) wurde, wie oben bei der racemischen beschrieben, reduziert; aus 5.2 g wurden 4.9 g (nach dem Umkrystallisieren 4.7 g) Dimercaptosäure erhalten. Dem Aussehen nach ist sie der racemischen völlig ähnlich, aber schwerer löslich; die Löslichkeit in Wasser bei 25.00° beträgt 0.117 Mol je  $l = 24.6$  g je  $l$ . Schmp. 119.5—120.5°.

0.1313 g Sbst.: 13.21 ccm 0.0946-*n*. Jod.

Äquiv.-Gew. ber. 105.1, gef. 105.1.

0.1204 g Sbst., gelöst in 0.4-*n*. HCl zu 10.00 ccm:  $2\alpha = -1.425^\circ$ .

$[\alpha]_D^{25}$ : —59.2°;  $[M]_D^{25}$ : —125°.

In Alkohol, Essigester und Eisessig ist die Drehung der Säure von derselben Größenordnung wie in verd. Salzsäure, in neutralisierter wäßriger Lösung hingegen bedeutend niedriger. Drehung und Schmelzpunkt änderten sich bei wiederholter Umkrystallisation nicht mehr.

*racem.* 1.2-Dithian-dicarbonsäure-(3.6).

1) In wenig zufriedenstellender Ausbeute wurde die Säure aus *racem.* Dibromadipinsäure und  $K_2S_2$  erhalten. Diese Versuche werden an anderem Ort beschrieben werden.

2) *racem.* Dixanthogen-adipinsäure wurde in derselben Weise wie die *meso*-Form gespalten. Die von Xanthogen-amid befreite und mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung der Dimercaptosäure wurde unter Turbinieren mit pulverisiertem Jod versetzt, bis die Farbe bestehen blieb, dann mit Sulfid entfärbt und einen Tag stehen gelassen, wobei das Reaktionsprodukt vollständig auskrystallisierte. Ausbeute aus reiner Xanthogenverbindung nahezu quantitativ, aus Rohprodukt wechselnd. Die Säure wurde 2—3-mal aus etwa 30-proz. Aceton umkrystallisiert, nötigenfalls mit Tierkohle.

3) 8.0 g *meso*-Dithian-dicarbonsäure wurden in einem schmalen Becher in ein auf  $220^\circ$  erwärmtes Bad aus Woods Legierung eingetaucht und mit einem Glasstab intensiv umgerührt; die Säure schmilzt rasch und erstarrt dann wieder. Nachdem sie nach etwa 7 Min. vollständig erstarrt war, wurde sie aus dem Bade entfernt. Das schwach bräunliche Produkt war nach 2 Umkrystallisationen mit Tierkohle wie oben farblos. Ausb. 6.5 g. Wegen der Gefahr teilweiser Zersetzung ist länger dauernde Erwärmung oder Verarbeitung größerer Mengen zu vermeiden.

Die drei Methoden geben identische Produkte. Die Säure bildet kleine längliche Prismen; mäßig löslich in sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Kohlenwasserstoffen. Löslichkeit in Wasser bei  $25^\circ$ : 0.0026 Mol je  $l = 0.54$  g je  $l$ . Schmp. etwa  $275^\circ$  (Zers.).

0.2102 g Sbst.: 17.63 ccm 0.1144-n. NaOH. — 0.1422 g Sbst.: 0.3195 g  $BaSO_4$ .  $C_6H_8O_4S_2$  (208.2). Ber. Äquiv.-Gew. 104.1, S 30.80. Gef. Äquiv.-Gew. 104.2, S 30.86.

Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde aus praktischen Gründen an der leichter löslichen aktiven Säure ausgeführt.

Optisch aktive 1.2-Dithian-dicarbonsäuren-(3.6).

10.4 g *racem.* Säure und 32.4 g Chinidin wurden einzeln in möglichst wenig siedendem Aceton gelöst (was durch Zusatz von 10% Wasser beträchtlich erleichtert wird); die Lösungen wurden vereinigt, beim Erkalten ergaben sich 19.7 g Salz. Zur Umkrystallisation wurde es im gleichen Gewicht siedendem Alkohol gelöst und mit dem 8—10-fachen Volumen warmen Acetons gefällt, wobei sich das Salz in sehr schön glänzenden Schuppen abschied. Nach 2—3 Umkrystallisationen war es optisch rein; Ausb. 17.2 g.

Die Mutterlauge der ersten Fraktion enthielt zu reichlich 80% rechtsdrehende Säure; diese wurde in Freiheit gesetzt und in das Cinchoninsalz übergeführt, dessen Säureanteil nach vier Umkrystallisationen aus 30-proz. Alkohol seine Drehung nicht mehr änderte.

Die Salze wurden in verd. Schwefelsäure suspendiert, die Säuren mit Äther ausgeschüttelt und 2-mal aus Wasser umkrystallisiert. Sie sind der *racem*-Form ähnlich, aber löslicher als diese.

(+)-1.2-Dithian-dicarbonensäure-(3.6): Aus 11.2 g Cinchoninsalz wurden nach dem Umkrystallisieren 2.25 g Säure erhalten. Schmp. etwa 257° (unmittelbar nach dem Schmelzen tritt Zersetzung ein). Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0.0299 Mol je  $l = 6.22$  g je  $l$ .

0.1899 g Sbst.: 15.79 ccm 0.1161-n. NaOH.

Äquiv.-Gew. ber. 104.1, gef. 104.0.

0.1212 g Sbst., gelöst in verd. Sodalösung zu 10.00 ccm:  $2\alpha = +8.16^\circ$ .

$[\alpha]_D^{25}$ : +336.6°;  $[M]_D^{25}$ : +701°.

In organischen Lösungsmitteln dreht die Säure ebenfalls nach rechts, in verd. Salzsäure hingegen nach links.

(-)-1.2-Dithian-dicarbonensäure-(3.6): 16.9 g Chinidinsalz gaben 3.15 g 2-mal umkrystallisierte Säure. In Schmelzpunkt und Löslichkeit vollständige Übereinstimmung mit der Antipode.

0.1818 g Sbst.: 15.08 ccm 0.1161-n. NaOH. — 0.1300, 0.2440 g Sbst. in 14.40 g Aceton;  $\Delta = 0.068^\circ$ , 0.135°.

$C_6H_8O_4S_2$ . Ber. Äquiv.-Gew. 104.1, Mol.-Gew. 208.2.

Gef. „ 104.3, „ 227, 215.

0.1206 g Sbst., gelöst in verd. Sodalösung zu 10.00 ccm:  $2\alpha = -8.10^\circ$ .

$[\alpha]_D^{25}$ : -335.8°;  $[M]_D^{25}$ : -699°.

#### Kondensation von $\alpha, \alpha'$ -Dimercapto-adipinsäure mit Aceton.

*meso*-Form des Dilactons III: 2.1 g *meso*-Dimercapto-adipinsäure wurden in 50 ccm Aceton suspendiert und trockner Chlorwasserstoff bis zur vollständigen Lösung der Säure (etwa 10 Min.) eingeleitet. Die Lösung wurde im Eisschrank aufbewahrt; am nächsten Tage hatten sich 1.12 g Krystalle abgeschieden, die abgesaugt, gewaschen und 2-mal aus verd. Aceton umkrystallisiert wurden. Ausb. 1.04 g. Farblose Nadeln oder längliche Prismen, unlöslich in Wasser und Sodalösung. Schmp. 138.5—139.5°.

0.1309 g Sbst.: 0.2101 g  $BaSO_4$ . — 35.10 mg Sbst.: 63.95 mg  $CO_2$ , 19.61 mg  $H_2O$ . — 0.1428, 0.2569, 0.3182 g Sbst., gelöst in 12.75 g Aceton:  $\Delta = 0.065^\circ$ , 0.120°, 0.152°.

$C_{12}H_{18}O_4S_2$ . Ber. S 22.09, C 49.60, H 6.25, Mol.-Gew. 290.3.

Gef. „ 22.05, „ 49.69, „ 6.25, „ 296, 289, 282.

*racem*-Form des Dilactons III: In die Lösung von 4.2 g *racem*-Dimercapto-adipinsäure in 50 ccm Aceton wurde 10 Min. Chlorwasserstoff eingeleitet. Am nächsten Tage wurde das Gemisch in eine größere Menge Sodalösung gegossen, wobei ein Öl ungelöst blieb, das in Äther aufgenommen wurde. Beim Verdampfen hinterblieb eine schmierige Krystallmasse, die abgepreßt, getrocknet und 2-mal aus absol. Äther umkrystallisiert wurde. Ausb. 0.61 g. Oktaederähnliche Krystalle, unlöslich in Wasser und Sodalösung. Schmp. 102—103°.

0.1427 g Sbst.: 0.2282 g  $BaSO_4$ . — 40.00 mg Sbst.: 72.32 mg  $CO_2$ , 22.18 mg  $H_2O$ . — 0.2144, 0.3021, 0.3881 g Sbst. in 12.60 g Aceton:  $\Delta = 0.099^\circ$ , 0.140°, 0.177°.

$C_{12}H_{18}O_4S_2$ . Ber. S 22.09, C 49.60, H 6.25, Mol.-Gew. 290.3.

Gef. „ 21.96, „ 49.31, „ 6.20, „ 294, 293, 298.

In beiden Fällen wurden außerdem verschiedene nicht krystallisierende, alkalilösliche, vermutlich hochpolymere Produkte erhalten.