

As a result of these calculations the authors consider that the character of the double bond of the carbonyl bond is strongly diminished by the dative addition of the LEWIS acid. In fact, the force constant $f_{C=O}$ changes from 11.75 mdyn/Å for the carbonyl group of CH_3COCl to 9.05 mdyn/Å for the disturbed carbonyl group of $CH_3COCl, TiCl_4$. If it is admitted that this difference between the two values is characteristic of the perturbation undergone by the carbonyl group, the order of the C=O bond is lowered by about 21%, a value comparable to that of 17% found for $CH_3COCH_3, TiCl_4$.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève

112. Zur Kenntnis der 2,3-Dimercapto-bernsteinsäuren

von M. Gerecke, E. A. H. Friedheim¹⁾ und A. Bossi²⁾

(25. III. 61)

Vor einiger Zeit hat einer von uns (E.A.H.F.) eine neue Antimon(III)-dimercapto-bernsteinsäure-Verbindung entwickelt, die sich bei der weit verbreiteten Tropenkrankheit Bilharziosis oder Schistosomiasis unter der Bezeichnung «TWSb» als gut verträgliches und sehr wirksames Chemotherapeutikum klinisch bewährt hat³⁾ 4).

Zu seiner Herstellung dient die 2,3-Dimercaptobernsteinsäure von OWEN & SULTANBAWA vom Smp. 190–192°⁵⁾, die durch Kondensation von Acetylendicarbonsäure mit zwei Mol. Thioessigsäure und nachträglicher Verseifung erhalten wird. Zwecks Darstellung in technischem Maßstab war es notwendig, diese Synthese zu überarbeiten. Da sich von der 2,3-Dimercaptobernsteinsäure, in Analogie zur Weinsäure, eine *meso*- und eine *rac*-Form ableiten, schien es gleichzeitig von Interesse, die Konfiguration der OWEN'schen Dicarbonsäure zu bestimmen⁶⁾.

Bei der Addition von Thioessigsäure an Acetylendicarbonsäure wird unter den von uns gewählten Bedingungen ein Gemisch erhalten, das aus nahezu gleichen Anteilen zweier stereo-isomerer 2,3-Bis-(acetylthio)-bernsteinsäuren (Ia und Ib) besteht. Es lässt sich durch Umkrystallisieren aus Essigester leicht auftrennen. Wie später gezeigt wird, handelt es sich beim schwerer löslichen und höher schmelzenden Isomeren Ia um die *meso*-2,3-Bis-(acetylthio)-bernsteinsäure.

1) Gegenwärtige Adresse: Dr. ERNST A. H. FRIEDHEIM LABORATORY, 333 West 52nd Street, New York 19, N. Y.

2) Über diese Untersuchungen wurde an der Winterversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft (27. Februar 1960 in Genf) auszugsweise berichtet. Vgl. Referat in der Zeitschrift *Chimia* 14, 174 (1960).

3) E. A. H. FRIEDHEIM, J. R. SILVA & A. V. MARTINS, *Amer. J. trop. Med. Hyg.* 3, 714 (1954). Vgl. auch den Übersichtsartikel von R. CAVIER in *Biol. méd.* 49, 201 (1960).

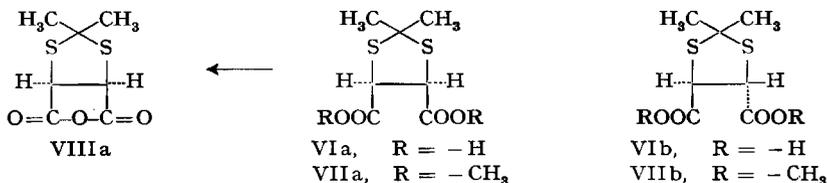
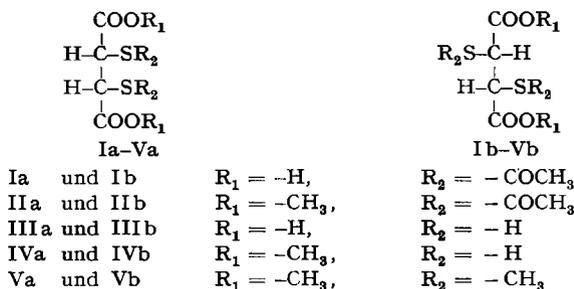
4) Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen handelt es sich bei «TWSb» um das Kalium- (oder Magnesium-)salz eines (*meso*-2,3-Dimercaptobernsteinsäure)-antimon(III)-Komplexes.

5) N. L. OWEN & M. U. S. SULTANBAWA, *J. chem. Soc.* 1949, 3109.

6) A. AGREN & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* 38, 1920 (1955), haben im Verlaufe von Studien über die Komplexbildung von IIIa mit Zink der OWEN'schen Dicarbonsäure die *rac*-Konfiguration zugeordnet.

Ihre Behandlung mit Diazomethan ergibt den kristallinen Dimethylester IIa⁵⁾. Bei der alkalischen Hydrolyse oder bei der Hydrazinolyse von Ia entsteht die gewünschte *meso*-2,3-Dimercaptobernsteinsäure (IIIa) in guter Ausbeute. Diese Behandlungen sind ohne Einfluss auf die Konfiguration, da aus IIIa durch Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Mineralsäure ein kristalliner Dimethylester IVa erhalten wird, der bei nachträglicher Behandlung mit Acetylchlorid wiederum den oben beschriebenen *meso*-2,3-Bis-(acetylthio)-bernsteinsäure-dimethylester (IIa) zurückliefert.

Die in der *meso*-2,3-Dimercaptobernsteinsäure (IIIa) enthaltenen funktionellen Gruppen können leicht quantitativ bestimmt werden: die beiden Carboxylgruppen z.B. durch Titration mit Basen, die beiden Mercaptogruppen jodometrisch. IIIa und IVa lassen sich durch Behandlung mit Diazomethan in den gleichen *meso*-2,3-Bis-(methylthio)-bernsteinsäure-dimethylester (Va) überführen.



Die gleichen Operationen wurden mit der tiefer schmelzenden *rac*.-2,3-Bis-(acetylthio)-bernsteinsäure (Ib) ausgeführt. Ihre alkalische Hydrolyse führt zur bisher nicht beschriebenen *rac*.-2,3-Dimercaptobernsteinsäure (IIIb) vom Smp. 127–128°. Diese ist sowohl in Äther als auch in Wasser leicht löslich; ihre funktionellen Gruppen können wie bei IIIa bestimmt werden. Veresterung von IIIb mit Methanol in Gegenwart von Mineralsäure führt zum öligen Dimethylester IVb, aus dem nach Behandlung mit Acetylchlorid wiederum IIb erhalten werden kann. Methylierung von IIIb oder IVb mit Diazomethan ergibt, in Analogie zur *meso*-Reihe, den kristallinen *rac*.-2,3-Bis-(methylthio)-bernsteinsäure-dimethylester (Vb).

Ein erster Hinweis, der es erlaubte, der a-Reihe die *meso*- und der b-Reihe die *rac*-Konfiguration zuzuordnen, ging aus Versuchen hervor, die wir mit den beiden Dicarbonsäuren IIIa und IIIb ausgeführt haben. Ihre Kondensation mit Aceton in Gegenwart von Mineralsäure ergibt die beiden Dithiolandicarbonensäuren VIa und VIb (Dimethylester VIIa bzw. VIIb). Beim Erhitzen über den Smp. cyclisiert die Dicarbonsäure VIa spontan zu einem cyclischen Anhydrid VIIIa. Bei VIb konnte eine analoge Anhydridisierung nicht beobachtet werden. Die Richtigkeit der getrof-

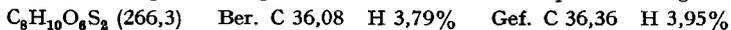
fenen Konfigurationszuordnung konnte schliesslich durch optische Spaltung von III b bewiesen werden. Aus III b und 2 Mol Brucin entsteht in Methanol das Brucinsalz der racemischen Dicarbonsäure III b. Seine fraktionierte Kristallisation aus Wasser führt zum Brucinsalz der (+)-2,3-Dimercaptobernsteinsäure (III b), aus dem die (+)-drehende, ätherlösliche Dicarbonsäure in kristalliner Form gewonnen werden konnte. Sie ist nach Behandlung mit Benzol und Umlösen aus Essigester-Petroläther optisch rein und schmilzt dann bei 124–125°. Zur Gewinnung des (–)-Antipoden von III b eignet sich die *rac.*-Bis-(acetylthio)-bernsteinsäure (I b), die mit einer Mol. Brucin in wäss. Methanol ein Brucinsalz einer opt. akt. Dicarbonsäure liefert. Behandlung mit Natronlauge, Ansäuern und Extrahieren mit Äther führt zu einer kristallinen (–)-drehenden Dicarbonsäure, aus der nach Umlösen aus Benzol und Essigester-Petroläther der optisch reine Antipode (–)-III b vom Smp. 124–125° erhalten wurde.

Die IR.-Spektren von (+)- und (–)-III b sind identisch. Die optische Spaltung gelingt nur mit schlechter Ausbeute, da diese Säuren beim Erwärmen sehr leicht Zersetzung erleiden.

Sterisch reine *meso*-2,3-Dimercaptobernsteinsäure (III a) liefert nach Umsetzung mit Antimon(III)-oxid in Natronlauge und Gefriertrocknung ein Natriumsalz eines Antimonkomplexes⁷⁾, das sich wie das Kalium- oder Magnesiumsalz «TWSb» bei der Behandlung der Schistosomiasis klinisch bewährt hat⁸⁾.

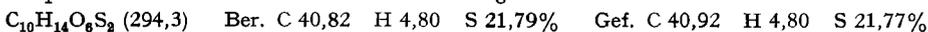
Experimenteller Teil⁹⁾

1. meso-Reihe. – *meso*-2,3-Bis-(acetylthio)-bernsteinsäure (I a): Zu einer auf 35° vorgewärmten Lösung von 570 g Acetylendicarbonsäure in 1,8 l Essigester werden unter Rühren 760 g Thioessigsäure so zugegeben, dass die Temperatur nicht über 35° steigt. Nach 1–2 Std. kristallisiert die Hauptmenge der Reaktionsprodukte, wobei sich die Mischung stark erwärmt. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur, filtriert und wäscht den Rückstand mit 500 ml Essigester und 1000 ml Chloroform. Man erhält so 720 g kristalline Produkte, die durch mehrmaliges Umlösen aus Essigester 150 g der *meso*-Säure I a vom Smp. 183–185° geben.



meso-2,3-Bis-(acetylthio)-bernsteinsäure-dimethylester (II a). – a) *Aus I a*: 1 g I a gibt in methanolischer Lösung nach Versetzen mit ätherischer Diazomethanlösung und üblichem Aufarbeiten 800 mg des Dimethylesters II a vom Smp. 119–120°¹⁰⁾.

b) *Aus IV a*: 1 g *meso*-2,3-Dimercaptobernsteinsäure-dimethylester (IV a) wird mit 10 ml Acetylchlorid 3 Std. bei Raumtemperatur verrührt. Der nach dem üblichen Aufarbeiten erhaltene Neutralteil liefert nach dem Umlösen aus Petroläther 900 mg Kristalle, die nach Smp. und Mischprobe mit der oben beschriebenen Verbindung II a identisch sind.



meso-2,3-Dimercaptobernsteinsäure (III a). – a) *Durch alkalische Hydrolyse von I a*: 26,6 g der Dicarbonsäure I a werden unter kräftigem Rühren in 270 ml 3N Natronlauge eingetragen, wobei die Temperatur 40° nicht übersteigen soll. Man rührt 1 Min., kühlt durch Zugabe von Eis auf 0° und stellt durch Zugabe von konz. HCl kongosauer. Nach einstündigem Stehen wird

⁷⁾ Natriumsalz eines (*meso*-2,3-Dimercaptobernsteinsäure)-antimon(III)-Komplexes. Markenname «Astiban». Das Präparat wurde unter der Bezeichnung «TWSb/6» klinisch geprüft.

⁸⁾ H. F. NAGATY & M. A. RIFAAT, Journ. Egyptian med. Ass. 43, 678 (1960).

⁹⁾ Die Smp. sind korrigiert. Die optischen Drehungen sind im 1-dm-Rohr gemessen worden. Die IR.-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektrophotometer Modell 21, mit NaCl-Optik (in KBr) aufgenommen. Die pKa-Werte wurden potentiometrisch in Wasser bestimmt.

¹⁰⁾ OWEN & SULTANBAWA⁸⁾ geben für die beiden 2,3-Bis-(acetylthio)-bernsteinsäure-dimethylester (II a und II b) die Smp. 119–120° und 71–72° an. Ihre Konfiguration wurde allerdings nicht bestimmt.

filtriert, in 12 ml Wasser suspendiert, durch Zusatz von 2N Sodalösung gelöst und durch Ansäuern mit 6N Salzsäure wieder gefällt. Man erhält 16–17 g der Dicarbonsäure IIIa, Smp. 210–211° (Zers.)¹¹⁾. Das IR.-Spektrum zeigt die SH-Bande bei 3,93 und die CO-Bande bei 5,92 μ . $pK_{a_1} = 3,0$; $pK_{a_2} = 3,9$.

$C_4H_6O_4S_2$	Ber. C 26,38	H 3,32	S 35,19	SH 36,30	COOH 49,42%
(182,2)	Gef. „ 26,64	„ 3,46	„ 35,60	„ 35,97	„ 49,00%

b) *Durch Hydrazinolyse von Ia*: 38 g der Dicarbonsäure Ia werden in 120 ml Wasser suspendiert und innert 30 Min. bei -3° mit 31 ml 100-proz. Hydrazinhydrat tropfenweise versetzt. Man verrührt 10 Min. bei 0° und versetzt sodann mit 70 ml 9N Salzsäure (kongosauer). Nach dem Stehen über Nacht wird filtriert und umgefällt wie unter a) beschrieben. Man erhält 24–25 g der Dicarbonsäure IIIa.

meso-2,3-Dimercaptobernsteinsäure-dimethylester (IVa): 10 g der *meso*-Säure IIIa werden in einer Mischung von 5 ml konz. Schwefelsäure und 75 ml Methanol suspendiert und unter Rühren 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Beim Einengen kristallisieren 11 g des Dimethylesters IVa. Nach dem Umlösen aus Methanol 9,7 g Blättchen vom Smp. 91–92°.

$C_8H_{10}O_4S_2$ (210,3)	Ber. C 34,29	H 4,80	S 30,48%	Gef. C 34,50	H 4,93	S 30,28%
---------------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

meso-2,3-Bis-(methylthio)-bernsteinsäure-dimethylester (Va): Aus IVa und überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung in Methanol bereitet. Smp. nach dem Umlösen aus Methanol 111–112°.

$C_8H_{14}O_4S_2$ (238,3)	Ber. C 40,32	H 5,92%	Gef. C 40,50	H 6,12%
---------------------------	--------------	---------	--------------	---------

2,2-Dimethyl-1,3-dithiolan-4,5-cis-dicarbonsäure (VIa): 10 g der Dicarbonsäure IIIa werden in 200 ml Aceton suspendiert und unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Die klare Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen, dann auf 20 ml eingengt, mit Sodalösung neutralisiert und mit Äther gewaschen. Die Soda-alkalische Lösung liefert nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Extrahieren mit Äther 11,9 g Rohware, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol 9,0 g der Dicarbonsäure VIa vom Smp. 165–166°¹¹⁾ ergibt. $pK_{a_1} = 3,1$; $pK_{a_2} = 4,8$.

$C_7H_{10}O_4S_2$ (222,3)	Ber. C 37,81	H 4,54%	Gef. C 37,91	H 4,35%
---------------------------	--------------	---------	--------------	---------

2,2-Dimethyl-1,3-dithiolan-4,5-cis-dicarbonsäure-dimethylester (VIIa): Aus VIa und ätherischer Diazomethanlösung in Äther bereitet. Kristallisiert aus tiefsiedendem Petroläther in zwei Modifikationen, wobei die eine bei 35–36° und die andere bei 62–63° schmilzt. Ihre IR.-Spektren sind identisch.

$C_9H_{14}O_4S_2$	Ber. C 43,18	H 5,64	S 25,62	OCH ₃ 24,79%
(250,3)	Gef. „ 43,19	„ 5,41	„ 25,69	„ 24,89%

2,2-Dimethyl-1,3-dithiolan-4,5-cis-dicarbonsäureanhydrid (VIIIa) - a): 500 mg der Dicarbonsäure VIa werden 15 Min. auf 165–170° Badtemperatur erhitzt und die Reaktionsprodukte anschliessend im Wasserstrahlvakuum destilliert. Das Destillat kristallisiert spontan. Nach dem Waschen mit Petroläther und Sublimieren im Hochvakuum erhält man 200 mg des Anhydrids VIIIa vom Smp. 140–142°.

$C_7H_8O_3S_2$ (204,3)	Ber. C 41,45	H 3,95%	Gef. C 41,17	H 3,76%
------------------------	--------------	---------	--------------	---------

b): 22,2 g der Dicarbonsäure VIa werden in 50 ml Acetylchlorid suspendiert und unter Rühren 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Petroläther gefällt, filtriert und mit Petroläther gewaschen. Man erhält 18,1 g des oben beschriebenen Anhydrids VIIIa. Beim Stehenlassen von VIIIa in 1N Sodalösung erhält man nach dem Ansäuern und Extrahieren mit Äther wiederum die Dicarbonsäure VIa zurück.

2. rac.-Reihe. – *rac.-2,3-Bis-(acetylthio)-bernsteinsäure (Ib)*: Die vereinigten Mutterlaugen aus der Gewinnung von Ia werden eingengt und der Rückstand wird wiederholt aus Essigester-Petroläther umkristallisiert. Man erhält 150 g der Verbindung Ib vom Smp. 150–151°. Die Lösungen dürfen bei diesen Kristallisationen nur kurze Zeit und nicht über 50° erwärmt werden.

$C_8H_{10}O_6S_2$ (266,3)	Ber. C 36,08	H 3,79%	Gef. C 36,38	H 3,80%
---------------------------	--------------	---------	--------------	---------

rac.-2,3-Bis-(acetylthio)-bernsteinsäure-dimethylester (IIb): 1 g von Ib gibt nach Veresterung mit Diazomethan in Äther und Umlösen aus Petroläther 700 mg farblose Kristalle von IIb vom

¹¹⁾ Smp. vom Erhitzen abhängig.

Smp. 70–71°¹⁰). Die gleiche Verbindung erhält man bei der Behandlung von IVb mit Acetylchlorid.

$C_{10}H_{14}O_6S_2$ (294,3) Ber. C 40,82 H 4,80 S 21,79% Gef. C 40,96 H 4,66 S 21,63%

rac.-2,3-Dimercaptobernsteinsäure (IIIb): Die alkalische Verseifung der Dicarbonsäure Ib wird ausgeführt wie bei der *meso*-Verbindung beschrieben. Die wasserlösliche Säure IIIb wird aus der mineralischen Lösung mit Äther extrahiert. Der nach dem Einengen erhaltene Rückstand liefert nach dem Umlösen aus Äther-Benzol die reine *rac.*-Säure IIIb vom Smp. 127–128°. Die Ausbeute beträgt 90%. Das IR.-Spektrum zeigt die SH-Bande bei 3,90 μ und die CO-Bande bei 5,83 μ . $pK_{a1} = 2,9$; $pK_{a2} = 4,5$.

$C_4H_6O_4S_2$ Ber. C 26,38 H 3,32 S 35,19 SH 36,30%
(182,2) Gef. „ 26,66 „ 3,30 „ 35,16 „ 35,75%

rac.-2,3-Dimercaptobernsteinsäure-dimethylester (IVb): 40 g *rac.*-Säure IIIb werden in einer Mischung von 20 ml konz. Schwefelsäure und 300 ml Methanol gelöst und 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Der nach dem üblichen Aufarbeiten erhaltene Neutralteil ergibt bei der Destillation im Hochvakuum 41 g eines farblosen Öls, das bei 80°/0,01 Torr siedet. $n_D^{20} = 1,5139$. Behandlung von IVb mit Acetylchlorid ergibt IIb.

$C_6H_{10}O_4S_2$ (210,3) Ber. S 30,48 OCH_3 29,51% Gef. S 30,09 OCH_3 29,37%

rac.-2,3-Bis-(methylthio)-bernsteinsäure-dimethylester (Vb): Aus IVb bereitet wie zur Herstellung von Va beschrieben. Smp. nach dem Umlösen aus Isopropyläther 71–72°.

$C_8H_{14}O_4S_2$ (238,3) Ber. C 40,32 H 5,92 S 26,90% Gef. C 40,46 H 5,73 S 26,91%

2,2-Dimethyl-1,3-dithiolan-4,5-trans-dicarbonsäure (VIb): Eine Lösung von 1 g der Säure IIIb in 10 ml Aceton wird bei 10–20° mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach dem Einengen im Wasserstrahlvakuum wird aus Äther-Benzol umgelöst. Man erhält 800 mg der Dicarbonsäure VIb, Smp. 156–157°. Beim Erhitzen auf 200° findet weder Anhydridisierung noch Decarboxylierung statt. $pK_{a1} = 3,1$; $pK_{a2} = 4,2$.

$C_7H_{10}O_4S_2$ (222,3) Ber. C 37,81 H 4,54% Gef. C 37,84 H 4,44%

2,2-Dimethyl-1,3-dithiolan-4,5-trans-dicarbonsäure-dimethylester (VIIb): Aus VIb und ätherischer Diazomethanlösung bereitet. Farbloses Öl, das im Hochvakuum bei 70° (Badtemperatur) siedet.

$C_8H_{14}O_4S_2$ (250,3) Ber. S 25,62% Gef. S 25,34%

3. Spaltung von 2,3-Dimercaptobernsteinsäure (IIIb) in optische Antipoden. –

(+)-2,3-Dimercaptobernsteinsäure (IIIb): 60 g der *rac.*-Dicarbonsäure IIIb werden in 2 l Methanol gelöst und zu einer Lösung von 200 g Brucin in 2 l Methanol gegeben. Nach kurzem Stehenlassen wird filtriert. Man erhält 260 g eines Brucinsalzes von IIIb vom Smp. 156–158° (unter vorherigem Sintern); $[\alpha]_D^{25} = -56^\circ$ ($c = 1$ in Dimethylformamid). 130 g davon werden in 4,3 l heissem Wasser gelöst. Nach 2-stdg. Stehen wird filtriert. Es kristallisieren 43 g eines Salzes, das nach nochmaligem Umlösen aus 1,5 l Wasser und 6-stdg. Stehen 22 g des Brucinsalzes der (+)-drehenden Dicarbonsäure IIIb liefert. Smp. 153–155°; $[\alpha]_D^{25} = -53^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1$ in Dimethylformamid).

$C_4H_6O_4S_2$, 2 $C_{23}H_{26}N_2O_4$, 4 H_2O (1043,18) Ber. N 5,37 S 6,15% Gef. N 5,29 S 6,20%

Zur Gewinnung der freien Säure suspendiert man 21 g des obigen Brucinsalzes in 50 ml Wasser, überschichtet mit Äther und versetzt mit 50 ml 3N Salzsäure. Die Extraktion mit Äther wird dreimal wiederholt. Die vereinigten Ätherextrakte geben nach dem Digerieren mit Benzol 3,1 g einer in Äther (+)-drehenden Säure. Nach dem Auskochen mit Benzol und Umlösen der in Benzol unlöslichen Anteile aus Essigester-Petroläther erhält man 500 mg (+)-2,3-Dimercaptobernsteinsäure (IIIb) als Prismen vom Smp. 124–125°, $[\alpha]_D^{25} = +128^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1$ in Äther). Eine aus Benzol umgelöste Probe kristallisiert in Nadeln, ohne dass sich Smp. und Drehung ändern. Das IR.-Spektrum zeigt die SH-Bande bei 3,92 μ und die CO-Bande bei 5,90 μ .

$C_4H_6O_4S_2$ (182,2) Ber. C 26,38 H 3,32 S 35,19% Gef. C 26,59 H 3,35 S 35,00%

(-)-2,3-Dimercaptobernsteinsäure (IIIb): Zu einer Lösung von 21,5 g Brucin in 300 ml Methanol gibt man eine Lösung von 13,3 g der Dicarbonsäure Ib in 300 ml 90-proz. wässrigem Methanol. Nach 20-minütigem Stehen wird filtriert. Man erhält 12 g eines Brucinsalzes vom Smp. 129–131°, $[\alpha]_D^{25} = -59^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1$ in Dimethylformamid).

$C_8H_{10}O_6S_2$, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, 2 H_2O (696,8) Ber. S 9,20 N 4,02% Gef. S 9,26 N 4,08%

Zur Isolierung der freien Säure löst man in 50 ml Chloroform und schüttelt mit 50 ml 3N Natronlauge. Die Verseifung der Acetylthio-Gruppierungen macht sich durch Temperatursteigerung bemerkbar. Man trennt die natronalkalische Lösung ab, wäscht mit Äther, stellt mit Salzsäure kongosauer und nimmt in Äther auf. Den nach dem Einengen erhaltenen Rückstand kocht man mit Benzol aus. Die unlöslichen Teile werden filtriert. Aus der Benzollösung kristallisieren 150 mg (-)-drehende Dicarbonsäure IIIb, die nach dem Umlösen aus Essigester-Petroläther 60 mg opt. reine (-)-2,3-Dimercaptobernsteinsäure (IIIb) vom Smp. 124–125° in Form feiner Nadeln geben, die sich aber nach einigem Stehen in Prismen umlagern. $[\alpha]_D^{25} = -128^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1$ in Äther). Das IR.-Spektrum ist mit demjenigen von (+)-IIIb identisch, aber verschieden von *rac.*-IIIb.

$C_4H_6O_4S_2$ (182,2) Ber. C 26,38 H 3,32 S 35,19% Gef. C 26,54 H 3,37 S 35,08%

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Dr. A. DIRSCHERL), die Aufnahme der IR.-Spektrn und die potentiometrischen Titrations in unserer physiko-chemischen Abteilung (Leitung Dr. M. KOFLER) von Dr. L. CHOPARD ausgeführt.

SUMMARY

The preparation of *meso*- and *rac.*-2,3-dimercaptosuccinic acid (IIIa resp. IIIb) is described. Their configuration has been established by chemical methods and by isolating both optically active isomers of IIIb.

Chemische Forschungsabteilung der
F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO. AG., Basel,
und ERNST A. H. FRIEDHEIM LABORATORY,
New York

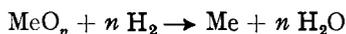
113. Zum Flade-Potential des Nickels

von L. F. Trueb, G. Trümpler und N. Ibi

(27. III. 61)

1. Einleitung. – In einer umfangreichen Arbeit berichtet FLADE¹⁾ als erster über das Verhalten des Anodenpotentials von passivem Eisen beim Abschalten des Stromes. Dieses ist gekennzeichnet durch ein steiles Abfallen auf einen Haltepunkt (ϵ_f) welcher heute den Namen seines Entdeckers trägt. Von dort fällt das Potential sehr rasch bis auf das reversible Potential. Viele Autoren (z. B. ARNOLD & VETTER²⁾) verwenden dieselbe Bezeichnung auch für das Passivierungspotential; die beiden Begriffe sollten jedoch nicht identifiziert werden. Gerade beim Nickel zeigt es sich nämlich, dass die Abschaltkurve beim Passivierungspotential keinen Haltepunkt aufweist; der Begriff «FLADE-Potential» bezieht sich in der vorliegenden Arbeit ausschließlich auf die Zersetzung der Passivschicht nach Stromausschaltung.

Der Gedanke liegt nahe, das FLADE-Potential als Gleichgewichtspotential bei der Reduktion der Passivdeckschicht zu deuten. Da häufig angenommen wird, dass diese aus Oxid besteht, sollte sich ϵ_f für die Zellenbruttoreaktion



oder



¹⁾ F. FLADE, Z. physikal. Chem. 76, 513 (1911).

²⁾ K. ARNOLD & K. J. VETTER, Z. Elektrochem. 64, 407 (1960).