

## 79. Peter Claësson: Ueber Dithioglycolsäure.

(Eingegangen am 23. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren habe ich <sup>1)</sup> die Thioglycolsäure und ihre salzartigen Derivate näher beschrieben. Sie haben ein ganz besonderes Interesse, weil die doppelte Funktion der Säure als Carbonsäure und Sulphydrat in ihnen so sehr scharf hervortritt.

Es sind nachher von verschiedenen Verfassern mehrere Derivate dieser Säure dargestellt worden, die zwar nicht von Thioglycolsäure erhalten sind, aber von welchen doch durch eine einfache Operation Thioglycolsäure als Spaltungsprodukt zu erhalten ist. Als solche sind zu erwähnen: Cyanthioglycolsäure oder Rhodanessigsäure und Carbaminthioglycolsäure <sup>2)</sup>. Beide gehen leicht in Thioglycolsäure über. So ist es auch der Fall bei Senfölessigsäure, Thiohydantoin, und ihren Substitutionsderivaten. Sämmtliche Verbindungen geben durch geeignete Behandlung als Zersetzungsprodukt Thioglycolsäure, wie ich <sup>3)</sup> für Senfölessigsäure, Andreasch <sup>4)</sup> für Thiohydantoin und Liebermann und Lange <sup>5)</sup> für Diphenylthiohydantoin gezeigt haben <sup>6)</sup>. Nach den letzten Verfassern muss diesem Verhältniss Rechnung getragen werden bei Aufstellung von Constitutionsformeln für diese Verbindungen, weil sonst eine Umlagerung dabei vor sich geben sollte. Diese Auffassung scheint vollständig berechtigt.

Ich werde hier ein anderes Derivat der Thioglycolsäure beschreiben, die intermediäre Verbindung zwischen Thioglycolsäure und Sulfoessigsäure, die Dithioglycolsäure, welcher somit die Formel

$$\begin{array}{c} \text{HOCOCl}_2\text{S} \\ \vdots \\ \text{HOCOCH}_2\text{S} \end{array}$$

zukommt. Diese Säure ist demnach der einfachste

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 187, 113.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1346.

<sup>3)</sup> ibid. X, 1352.

<sup>4)</sup> ibid. XII, 1385.

<sup>5)</sup> ibid. XII, 1588.

<sup>6)</sup> Durch Erwärmen von Diphenylthiohydantoin mit Alkalien haben Liebermann und Lange (l. c.) Thioglycolsäure erhalten, ebenso wie Andreasch (l. c.) vorher in derselben Weise aus Thiohydantoin dieselbe Säure erhalten hatte. Um die Identität dieser Säure festzustellen, haben Liebermann und Lange die Baryum-, Blei- und Quecksilbersalze dargestellt, die alle nach der Formel  $\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_2\text{R}$  zusammengesetzt sind. Baryum- und Quecksilbersalze von dieser Zusammensetzung sind zwar vorher gekannt, aber dies findet nicht bei dem Bleisalz statt, welches die freie Bleithioglycolsäure wäre. Vergebens habe ich die Säure darzustellen versucht. Ich habe immer das Bleisalz dieser Säure erhalten, oder wenigstens ein Gemenge von beiden. Andere Verfasser (vergl. Siemens, diese Berichte VI, 659, und Niatzki, Journal pr. Ch. [2] 16, 1) geben auch dem Salz die Zusammensetzung  $\text{PbO}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{S}_2$ . Es möchte daher wünschenswerth erscheinen, dass die Herren Verfasser näher angeben, wie sie ihr Salz dargestellt haben und seine Eigenschaften.

Repräsentant einer neuen Reihe von Säuren, von welchen sie die einzige bis jetzt gekannte Verbindung ist.

Die Thioglycolsäure geht durch gelinde Oxydationsmittel in Dithioglycolsäure über. Als solche können Jod, Kupfersalze ebenso wie Luft benutzt werden. Man hat hier ein völlig analoges Verhältniss wie bei Mercaptan. Auch Eisenoxydsalze oxydiren Thioglycolsäure in derselben Weise.

Die Darstellung von Dithioglycolsäure ist daher sehr einfach:

1) Eine Lösung von thioglycolsaurem Kali wird mit Jod versetzt, so lange dieses sich farblos löst. Aus der Lösung wird die freie Säure nach Zusatz von Schwefelsäure mit Aether extrahirt. Der Aether muss völlig alkoholfrei sein, sonst wird die Säure als eine bald fest werdende Masse erhalten.

2) Durch Kupfersalze wird die Thioglycolsäure in eine Kupferverbindung übergeführt. Gleichzeitig bildet sich auch Dithioglycolsäure, welche mit Aether extrahirt werden kann.

3) Von der Luft wird die Thioglycolsäure leicht oxydirt, wie ich in meiner Abhandlung über diese Säure schon erwähnt habe. Hierbei wird auch Dithioglycolsäure gebildet. Man verfährt so, dass durch eine Lösung von thioglycolsaurem Kali, zweckmässig mit etwas Eisenchlorid versetzt, ein Strom von Luft durchgeleitet wird, bis die Reaktion der Thioglycolsäure verschwunden ist. Die Dithioglycolsäure kann nachher durch Aether extrahirt werden.

Dithioglycolsäure,  $\begin{matrix} \text{SCH}_2\text{COOH} \\ | \\ \text{SCH}_2\text{COOH} \end{matrix}$ , ist, wie vorher erwähnt,

eine feste, krystallisirbare Säure. Schmelzpunkt  $100^\circ$ . Von Eisensalzen wird sie nicht gefärbt. Nur essigsäures Blei und salpetersaures Silber bringen Niederschläge hervor. Die Bleifällung wird allmählich krystallinisch, die Silberfällung verträgt nicht die geringste Erhitzung, ohne geschwärzt zu werden. Von übermangansaurem Kali wird die Säure quantitativ zu Sulfoessigsäure oxydirt und von reducirenden Mitteln in Thioglycolsäure zurückverwandelt. Die letzte Eigenschaft ist zugleich die beste Reaktion der Säure. Diese wird mit Zink- und verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach einiger Zeit wird mit Aether extrahirt. Nach Verjagung des Aethers wird der Rückstand auf Thioglycolsäure mittelst Eisen- oder Kupferchlorid geprüft.

Die Salze sind im Allgemeinen wenig charakteristisch, sehr leicht löslich in Wasser und schwer krystallisirt zu erhalten. Im krystallisirten Zustande habe ich nur folgende zwei erhalten.

$\text{KOCOCH}_2\text{S}$   
 $\vdots$   
 $\text{KOCOCH}_2\text{S}$

Das saure Kalisalz,  $\vdots + \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus siedendem Alkokol in Nadeln. In Wasser ist es sehr leicht löslich.

K	39.1	16.42	16.53	—
S <sub>2</sub>	64	26.87	26.54	26.20
H <sub>2</sub> O	18	7.57	7.87	—
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	117	49.14	—	—
KS <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	238.1	100.00	—	—

Das neutrale Baryumsalz,  $\text{Ba} \begin{matrix} \text{OCOCH}_2\text{S} \\ \text{OCOCH}_2\text{S} \end{matrix} + 4\text{H}_2\text{O}$ , ist dadurch ausgezeichnet, dass es bei Zusatz einer kleinen Quantität Alkohol aus seiner Lösung gefällt wird. Es wird dabei zuerst amorph, nach einiger Zeit aber krystallinisch erhalten. Ueber Schwefelsäure verliert das Salz 2 Moleküle Wasser, das übrige bei 100°.

Ba	137	35.22	34.51
S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	180	46.28	—
4H <sub>2</sub> O	72	18.50	18.69
Ba S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> + 4H <sub>2</sub> O	389	100.00	—
Ba	137	38.81	38.89
S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	180	50.99	—
2H <sub>2</sub> O	36	10.20	—
Ba S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	353	100.00	—

Der Aethyläther wird aus der Säure und absolutem Alkohol beim Sättigen mit Chlorwasserstoffgas leicht erhalten. Er ist ein dickflüssiges Oel, schwerer als Wasser, mit einem im höchsten Grade unangenehmen und lange anhängenden Geruch. Er destillirt bei etwa 280° unter theilweiser Zersetzung. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Aether setzt sich nach einiger Zeit das Amid in nierenförmigen Krystallaggregaten ab. In siedendem Alkohol ist es leicht, in kaltem schwer löslich. Schmelzpunkt 155°.

### 80. Peter Claësson: Ueber eine charakteristische Farbenreaktion der Sulphydrate.

(Eingegangen am 23. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Andreasch<sup>1)</sup> hat auf die intensive Farbenreaktion aufmerksam gemacht, welche Eisenchlorid in der Lösung von thioglycolsäuren Salzen hervorbringt. Die Lösungen werden nämlich tief roth gefärbt. Er nimmt an, dass sie von der Bildung einer Ferrithioglycolsäure bedingt ist. Ich bin ganz derselben Meinung und diese wird da-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1890.