

## 235. C. Liebermann und A. Lange: Ueber bleithioglykolsaures Blei.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Gelegentlich unserer Untersuchungen über die Constitution des Diphenylsulfhydantoins<sup>1)</sup> haben wir beiläufig eines Bleisalzes der Thioglykolsäure gedacht, welches uns 53.11 pCt. Blei lieferte und danach das Salz  $(C_2H_3SO_2)_2Pb$  zu sein schien. Claësson<sup>2)</sup> hatte indess früher angegeben, dass thioglykolsaures Alkali mit Bleisalzen eine Fällung von bleithioglykolsaurem Blei  $C_2H_2SO_2Pb$ , welches 69.70 pCt. Blei verlangt, liefere, und dass nur unter Umständen bedeutend bleiärmere Niederschläge entstanden. Da es Claësson auch neuerdings<sup>3)</sup> nicht gelang, ein Salz von gleich niederem Bleigehalt wie das unsere zu erhalten, so sahen wir uns zu einer Controlle unseres früheren Versuches veranlasst.

Es zeigte sich dabei, dass in der That, wie Claësson angiebt, meist bleithioglykolsaures Blei entsteht. Solches erhielten wir z. B., als wir die durch Kochen von Phenylsenfölglykolid mit Baryt dargestellte Lösung von thioglykolsaurem Baryum, nach Verjagen des Anilins und Entfernen des überschüssigen Baryts durch Koblenensäure mittelst Bleiacetats ohne (I) und mit (II) Zusatz von wenig Essigsäure fällten. Bei 120° getrocknet ergab das bellgelbe Bleisalz:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	für $C_2H_2SO_2Pb$
Pb	69.35	69.39	69.70 pCt.

Ein unserem früheren in der Zusammensetzung näher kommendes Salz erhielten wir dagegen, als wir wie früher und zwar folgendermaassen verfahren:

Diphenylsulfhydantoïn wurde mit alkoholischem Kali gekocht, mit Wasser gefällt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und die Thioglykolsäure mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten des Aethers wurde die rückständige Thioglykolsäure mit Wasser aufgenommen, mit Baryumcarbonat gekocht und das Baryumsalz im Filtrat durch Alkohol gefällt. Letzteres Salz wurde in Wasser gelöst und wie vorher in das Bleisalz verwandelt.

	Gefunden		
Pb	57.56	57.57	— pCt.
S	—	—	16.34 -

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1588.

<sup>2)</sup> Liebig's Annalen Bd. 187, 128.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 409.

Die Zusammensetzung stimmt nahe zu einem Gemische von 4 Molekülen thioglykolsaurem Blei auf 1 Molekül bleithioglykolsaures Blei, welches 57.4 pCt. Blei und 15.6 pCt. Schwefel verlangt.

Trotz dieser Annäherung an unsere früheren Resultate neigen auch wir uns der Ansicht Claësson's zu, dass das normale Bleisalz der Thioglykolsäure das bleithioglykolsaure Blei ist, und dass die Existenz des reinen Bleisalzes ( $C_2H_3SO_2$ ), Pb der Thioglykolsäure durch unsere Analyse noch nicht als feststehend betrachtet werden kann. Wir haben uns nämlich überzeugt, dass sich die Thioglykolsäure beim Stehen ihrer wässerigen Lösung oder der Lösung ihres Baryumsalzes ziemlich schnell zersetzt und dass hierbei sowohl alkoholfällbares Baryt, als schwerlösliche Bleisalze liefernde Produkte entstehen, die bei dem zuletzt beschriebenen, früher angewendeten Verfahren mit dem Thioglykolat zugleich ausfallen mussten. Eine solche Verunreinigung unseres Bleisalzes erscheint um so wahrscheinlicher, als bei dessen Darstellung auf diese leichte Zersetzlichkeit der Thioglykolsäure wohl nicht genügende Rücksicht genommen war.

### 236. C. Forst und Chr. Böhringer: Ueber Cinchotin und Hydrocinchonidin.

(Eingegangen am 25. Mai.)

In unserer ersten Mittheilung über das Cinchotin<sup>1)</sup> haben wir die Frage nach dem Ursprung desselben unentschieden gelassen, weil es uns vor Allem nothwendig erschien, durch ein eingehendes Studium der Salze dieses noch verhältnissmässig wenig bekannten Alkaloïds diejenige Form ausfindig zu machen, die sich am meisten vom entsprechenden Cinchoninsalz unterscheidet, und daher für eine Trennung beider Alkaloïde am besten eignet. Im weiteren Verfolg dieser Untersuchung hat sich nun das Sulfat unter den 12 bisher von uns in dieser Richtung genauer studirten Salzen als dasjenige erwiesen, was noch am ehesten eine Trennung beider Alkaloïde zulässt; auch haben wir bei künstlich hergestellten Mischungen der beiden Salze eine wenigstens annähernde Trennung durch fraktionirte Krystallisation erreichen können.

An der Hand dieser Erfahrung haben wir dann versucht, das Cinchotinsulfat sowohl aus käuflichem Cinchoninsulfat wie auch aus den allerletzten schwarzen Mutterlaugen seiner fabrikmässigen Dar-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 436.