

75. J. Bongartz: Ueber Verbindungen der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren mit der Thioglycolsäure.

(Eingegangen am 30. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie schon früher von mir mitgetheilt (diese Berichte XIX, 1931), vereinigt sich die Thioglycolsäure im Allgemeinen viel leichter und energischer als die Mercaptane mit den Aldehyden.

Mischt man z. B. wasserfreie Thioglycolsäure mit Acetaldehyd vom Siedepunkte 21° C., so kommt letzterer in lebhaftes Sieden. Beim Vermischen von Furfurol mit der Thioglycolsäure tritt in Folge der bedeutenden Temperaturerhöhung eine weitergehende Zersetzung des entstandenen Condensationsproductes ein. Benzaldehyd verbindet sich mit der Thioglycolsäure erst nach einigen Stunden unter allmählicher Wärmeentwicklung, während bei Zimmtaldehyd die Reaction schon nach Verlauf mehrerer Minuten unter beträchtlicher Wärmeentwicklung beendet ist. Die Verbindung von Salicylaldehyd mit der Thioglycolsäure entsteht nur dann leicht, wenn die Reaction durch Zufuhr von trockenem Chlorzink eingeleitet wird, ebenso verhalten sich der Meta- und Paranitrobenzaldehyd, während der Orthonitrobenzaldehyd erst bei längerem Durchleiten von Salzsäuregas in Reaction tritt.

Die hierher gehörigen Körper bilden wohlcharakterisirte, meist gut krystallisirte Verbindungen. Sie sind stark zweibasische Säuren. Mit concentrirter Salzsäure zerfallen sie beim Kochen unter Rückbildung der Thioglycolsäure und des entsprechenden Aldehyds. Durch diese Eigenschaft unterscheiden sie sich von den aus Mercaptanen und Aldehyden gewonnenen Verbindungen, welche durch Salzsäure so wenig wie durch Alkalien zerlegt worden (Baumann, diese Berichte XVIII, 884). In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit braunrother Färbung, beim Erwärmen entwickelt diese Lösung schweflige Säure. Rauchende Salpetersäure bewirkt lebhafte Verpuffung unter Bildung von Schwefelsäure, Essigsäure und der dem Aldehyd entsprechenden Säure. Mit Jodmethyl oder Jodäthyl bilden dieselben keine Additionsproducte. Brom in Chloroform gelöst, wirkt auf die ebenfalls in Chloroform gelösten Verbindungen substituierend ein. Die so resultirenden Producte bilden meist gelblich gefärbte, amorphe oder ölige Körper, welche Gemenge darstellen und nicht weiter zu analysiren sind. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfallen sie unter Abgabe von Kohlensäure und Methylmercaptan, während im Rückstand eine schwarze, schmierige Masse bleibt. Die Verbindungen der Aldehyde der Fettreihe zeichnen sich durch grosse Löslichkeit in Wasser aus, während die aus den aromatischen Aldehyden gebildeten Producte in kaltem Wasser schwer löslich sind,

leichter dagegen in heissem. Alkohol und Aether nehmen schon in der Kälte reichliche Mengen auf, Chloroform nur in der Wärme, während Benzol und Petroläther selbst beim Erwärmen nur wenig zu lösen vermögen.

Die Salze der Alkalien dieser Säuren bilden hygroskopische Massen, die der alkalischen Erden amorphe luftbeständige Pulver, welche in Wasser löslich. Die Lösungen der Salze des Kupfer, Kobalt und Nickel erleiden sehr rasch unter Reduction zu den entsprechenden Oxydulverbindungen mit der Dithiodiglycolsäure, sowie gleichzeitiger Abspaltung freier Dithiodiglycolsäure, Zersetzung.

Die Aethylidendithioglycolsäure, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} : \text{SCH}_2\text{COOH}_2$

entsteht, wie schon vorhin erwähnt, beim Vermischen von Acetaldehyd mit Thidglycolsäure. Das Reactionsproduct erstarrt bald im Vacuum zu einer festen weissen Masse, welche nach dem Abpressen, aus Chloroform umkrystallisirt werden kann. Sie bildet wenig ausgeprägte farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 107—108° C.

Analyse:

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4$		Gefunden	
C	72	34.28	34.22	— pCt.
H	10	4.75	4.94	— »
S	64	30.47	—	30.51 »
O	64	30.47	—	— »
	210	99.98		

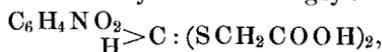
Die Benzylidendithioglycolsäure, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} : (\text{SCH}_2\text{COOH})_2$

krystallisirt aus der 20—30fachen Menge heissen Wassers in wohl ausgebildeten Nadeln vom Schmelzpunkte 123—124° C.

Analyse:

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_4$		Gefunden	
C	132	48.5	48.38	pCt.
H	12	4.4	4.54	»
S	64	23.55	23.44	»
O	64	23.55	—	»
	272	100.00		

Die *o*-Nitrobenzylidendithioglycolsäure



bildet, aus heissem Chloroform gewonnen, farblose Krystalle, welche sich am Lichte allmählich gelb färben. Dieselben sind in heissem Wasser löslich und scheiden sich nach dem Erkalten zum Theil als

Oel ab, welches erst nach längerem Stehen in der Kälte erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 122—123° C.

Analyse:

Ber. für $C_{11}H_{11}S_2NO_6$			Gefunden		
C	132	41.64	41.43	—	— pCt.
H	11	3.47	3.6	—	— »
S	64	20.19	—	20.1	— »
N	14	4.41	—	—	4.4 »
O	96	30.28	—	—	— »
	317	99.99			

Die *m*-Nitrobenzylidendithioglycolsäure

krystallisirt aus 10procentiger Essigsäure in festen, farblosen Nadelaggregaten, aus heissem Wasser in fast weissen mikroskopischen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 129—130° C.

Analyse:

Ber. für $C_{11}H_{11}S_2NO_6$			Gefunden		
C	132	41.64	41.8	—	— pCt.
H	11	3.47	3.7	—	— »
S	64	20.19	—	20.05	— »
N	14	4.41	—	—	4.38 »
O	96	30.28	—	—	— »
	317	99.99			

Die *p*-Nitrobenzylidendithioglycolsäure

ist in heissem Wasser schwerer löslich wie die *m*-Verbindung und krystallisirt aus demselben in glänzenden gelblich gefärbten Blättchen, aus einer heissen Lösung von verdünnter Essigsäure in glänzenden gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkte 161—162° C.

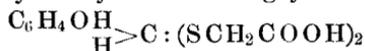
Analyse:

Ber. für $O_{11}H_{11}S_2NO_6$			Gefunden		
C	132	41.63	41.68	—	— pCt.
H	11	3.47	3.62	—	— »
S	64	20.19	—	20.23	— »
N	14	4.41	—	—	4.42 »
O	96	30.28	—	—	— »
	317	99.99			

Beim Vermischen von Salicylaldehyd mit Thioglycolsäure tritt keine Erwärmung ein; das Gemisch bleibt selbst nach tagelangem Stehen flüssig. Beim Durchleiten von Salzsäuregas tritt jedoch unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine energische Reaction ein, jedoch stellt das so erhaltene Product nach der Behandlung mit Wasser

eine amorphe röthlich gefärbte Masse dar, welche sich in Alkalien löst und nach Zusatz von Säuren anscheinend wieder unverändert ausgefällt wird. Versetzt man hingegen das Gemisch der Componenten mit wenig Chlorzink, so bildet sich beim Umrühren schon nach wenigen Minuten unter schwacher Erwärmung eine feste Masse, welche mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. In wenig heissem Wasser gelöst, krystallisirt die Verbindung nach dem Erkalten in wenig ausgeprägten Krystallkrusten. Sie stellt die

o-Oxybenzylidendithioglycolsäure,



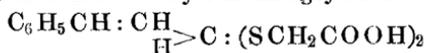
dar, ist leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol, Petroläther und Chloroform.

Der Schmelzpunkt liegt bei 147—148° C.

Analyse:

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_5$		Gefunden		
C	132 45.83	46.00	—	pCt.
H	12 4.16	4.35	—	»
S	64 22.16	—	22.12	»
O	80 27.77	—	—	»
	288 99.92			

Die Zimmtaldehyddithioglycolsäure,

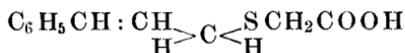


bildet aus heissem Wasser umkrystallisirt, weisse Blättchen vom Schmelzpunkte 142—143° C., welche durch Auswaschen mit warmem Benzol vollkommen geruchlos erhalten werden können.

Analyse:

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4$		Gefunden		
C	156 52.34	52.49	—	pCt.
H	14 4.7	4.93	—	»
S	64 21.48	—	21.4	»
O	64 21.48	—	—	»
	298 100.00			

Behandelt man diese Verbindung mehrere Stunden lang in stark alkalischer Lösung mit Zinkstaub bei gewöhnlicher Temperatur, so geht dieselbe, unter Abspaltung von einem Molekül Thio glycolsäure, in einen Körper von der Formel



über. Derselbe scheidet sich im Filtrate vom Zinkstaub durch Salzsäure anfangs ölig ab, erstarrt jedoch nach einiger Zeit. Die Ver-

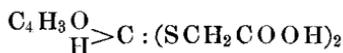
bindung lässt sich aus der alkoholischen Lösung durch Fällen mit vielem Wasser analysenrein erhalten. Sie bildet weisse seideglänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 76—77° C.

Analyse:

Ber. für C ₁₁ H ₁₂ S ₂ O ₂			Gefunden		
C	123	63.44	63.1	63.62	— pCt.
H	12	5.77	6.1	6.12	— »
S	32	15.38	—	—	15.1 »
O	32	15.38	—	—	— »
	208	99.97			

In dem Filtrate von der mit Salzsäure gefällten Verbindung liess sich nach Ausschütteln mit Aether die Thioglycolsäure direct nachweisen. Versuche, aus der Benzylidendithioglycolsäure eine gleiche Abspaltung von Thioglycolsäure zu erzeugen, waren bis jetzt ohne Erfolg.

Die Verbindung des Furfurols konnte trotz wiederholter Fällung aus der Lösung in Chloroform, mit Petroläther, nicht vollständig rein erhalten werden. Das erhaltene Product schmilzt bei 104—105° C. unter gleichzeitiger Zersetzung. Eine Schwefelbestimmung ergab 22.8 pCt. Schwefel, während die Theorie für



24.52 pCt. verlangt.

Ketone und Thioglycolsäure wirken nur bei Gegenwart von Chlorzink oder beim Durchleiten von Salzsäuregas aufeinander ein. Die so erhaltenen Verbindungen bilden ohne Ausnahme gut krystallisierende Körper, welche beim Erhitzen oberhalb der Schmelzpunkte sich unter Abgabe von Kohlensäure und Methylmercaptan zersetzen, auch bezüglich ihrer Löslichkeit, ihres Verhaltens gegen concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure, gegen Kalilauge, sowie in ihren Salzen mit den Aldehydverbindungen übereinstimmen.

Dimethylmethyldithioglycolsäure,
(CH₃)₂:C:(SCH₂COOH)₂.

Dieselbe bildet aus heissem Chloroform krystallisirt, wasserhelle Krystalle vom Schmelzpunkte 126—127° C.

Analyse:

Ber. f. C ₇ H ₁₂ S ₂ O ₄			Gefunden		
C	84	37.55	37.47	—	pCt.
H	12	5.35	5.52	—	»
S	64	28.55	—	28.6	»
O	64	28.55	—	—	»
	224	100.00			

Methylphenylmethyldithioglycolsäure,



Diese Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, aus heissem Chloroform in wasserhellen Krystallen, aus verdünnter heisser Essigsäure in blumenkohllartigen Nadelaggregaten. Schmelzpunkt 135—136° C.

Analyse:

Ber. für C ₁₂ H ₁₄ S ₂ O ₄		Gefunden	
C	144 50.37	50.49	— pCt.
H	14 4.89	4.93	— »
S	64 22.37	—	22.5 »
O	64 22.37	—	— »
	<hr/> 286 99.98		

Diphenylmethyldithioglycolsäure,



Dieselbe entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von Benzophenon mit Thioglycolsäure bei Gegenwart von Chlorzink. Sie krystallisirt aus heisser verdünnter Essigsäure in farblosen derben Nadeln vom Schmelzpunkte 175—176° C. Dieselben erleiden schon beim Schmelzen unter Abgabe von Kohlensäure und Methylmercaptan eine Zersetzung. In heissem Wasser ist die Verbindung unlöslich.

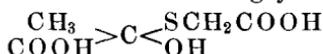
Analyse:

Ber. für C ₁₇ H ₁₆ S ₂ O ₄		Gefunden	
C	204 58.6	58.64	— pCt.
H	16 4.6	4.6	— »
S	64 18.4	—	18.43 »
O	64 18.4	—	— »
	<hr/> 348 100.0		

Das Chinon sowie das Anthrachinon zeigen der Thioglycolsäure gegenüber ein verschiedenes Verhalten wie gegen Hydroxylamin. Schon beim Auflösen von Chinon in wasserfreier Thioglycolsäure tritt eine Umwandlung des Ersteren zu Hydrochinon ein, während die Thioglycolsäure in die Dithiodiglycolsäure übergeht. Das Anthrachinon verwandelt sich beim Erhitzen mit Thioglycolsäure und Chlorzink auf ca. 200° C. zum Theil in Anthrahydrochinon, welches aus dem alkalischen Auszuge, durch Zusatz von Salzsäure in gelben Flocken ausfällt.

Nach einer früheren Mittheilung von mir¹⁾ vereinigt sich die Brenztraubensäure mit der Thioglycolsäure unter Wärmeentwicklung zu dem wenig beständigen Additionsproducte der

Brenztraubensäure-Thioglycolsäure,

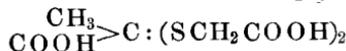


Sie bildet ein in kaltem wasserfreiem Aether nahezu unlösliches krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 109—110° C. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, zerfällt jedoch in diesen Lösungen, besonders beim Erwärmen wieder in ihre Componenten.

Analyse:

	Ber. für C ₅ H ₈ SO ₅		Gefunden	
C	60	33.3	33.0	— pCt.
H	8	4.4	4.7	— »
L	32	17.7	—	17.9 »
O	80	44.6	—	— »
	180	100.0.		

Die Brenztraubensäuredithioglycolsäure,



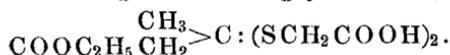
entsteht beim Behandeln eines Gemisches von Brenztraubensäure und Thioglycolsäure mit Salzsäuregas. Das Reactionsproduct lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Aether in farblosen kleinen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 161—162° C. In seinem Verhalten gegen Salzsäure, Kalilauge und concentrirte Schwefelsäure stimmt es mit den oben beschriebenen Aldehyd- und Ketonverbindungen überein, ebenso tritt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abgabe von Methylmercaptan und Kohlensäure, Zerfall ein. Von seinen Salzen sind nur die der Alkalien und alkalischen Erden beständig.

Analyse:

	Ber. für C ₇ H ₁₀ S ₂ O ₆		Gefunden	
C	84	33.07	33.3	— pCt.
H	10	3.93	4.0	— »
S	64	25.2	—	25.0 »
O	96	37.8	—	— »
	254	100.00.		

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1933.

Acetessigesterdithioglycolsäure,



Durch ein Gemisch von reinem Acetessigester und Thioglycolsäure wurde eine Zeit lang trockenes Salzsäuregas geleitet, wobei sich unter Wärmeentwicklung ein dickflüssiges Product bildete, welches nach dem Lösen in Wasser mit Aether extrahirt wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein öliger Rückstand, welcher nach mehrstündigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte. Durch Auflösen in wenig wasserfreiem Aether und Versetzen mit viel Petroläther, scheidet sich die Verbindung als Oel ab, welches sehr bald zu einer Krystallkruste erstarrt. Der Körper bildet ein weisses Krystallpulver, leicht löslich in warmem Wasser, ebenso in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Petroläther.

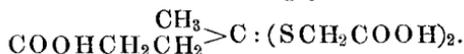
Der Schmelzpunkt liegt bei 95—96° C.

Analyse:

	Ber. für C ₁₀ H ₁₆ S ₂ O ₆		Gefunden	
C	120	40.54	40.4	— pCt.
H	16	5.4	5.65	— »
S	64	21.62	—	21.5 »
O	96	32.43	—	— »
	296	99.99.		

Zum Zwecke der Abspaltung des mit dem Ketoncarboxyl verbundenen Alkylrestes wurde die Verbindung mit überschüssiger Natronlauge auf dem Wasserbade verseift und der Rückstand nach Ansäuern mit Salzsäure durch Aether ausgeschüttelt. In dem Verdunstungsrückstande des ätherischen Auszuges konnte jedoch neben unverändertem Ausgangsproducte nur Thioglycolsäure nachgewiesen werden. Es unterscheidet sich mithin diese Verbindung von der Brenztraubensäuredithioglycolsäure, welche sich durch grosse Beständigkeit gegen Alkalien auszeichnet.

Lävulinsäuredithioglycolsäure,



Dieselbe entsteht bei längerem Stehen einer mit Salzsäuregas gesättigten Lösung von Lävulinsäure in Thioglycolsäure. Das Reactionsproduct lässt sich durch Umkrystallisiren aus der zehnfachen Menge heissen Wassers rein gewinnen. Es bildet Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 153—154° C. und ist im Gegensatze zu der Acetessigesterdithioglycolsäure beim Kochen mit Alkalien sehr beständig.

Analyse:

	Ber. für C ₉ H ₁₄ S ₂ O ₆		Gefunden		
C	108	38.26	38.33	—	pCt.
H	14	4.96	5.28	—	»
S	64	22.69	—	22.4	»
O	96	34.03	—	—	»
	282	99.94.			

Oxydationsversuche.

In einer vorläufigen Mittheilung zeigte ich (diese Berichte XIX, 1935), dass die Verbindungen der Thioglycolsäure mit den Aldehyden, beim Behandeln mit einer Permanganatlösung (1 : 500 — 600), unter Abspaltung von Kohlensäure aus den Carboxylgruppen, zum Theil in das Dimethylsulfon des dem Aldehyd entsprechenden Kohlenwasserstoffs übergehen, zum Theil weitergehende Zersetzung unter Bildung von Essigsäure, schwefeliger Säure, Schwefelsäure und der dem Aldehyd entsprechenden Säure, erleiden.

Letztere Zersetzung ist bei den Verbindungen der Thioglycolsäure mit den Aldehyden der Fettreihe, eine vollständige.

Escales (diese Berichte XIX, 2814), welcher die Phenylmercaptolbrenztraubensäure $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH}) > \text{C} : (\text{C}_6\text{H}_5)_2$ der Oxydation mit Permanganat unterwarf, erhielt ebenfalls unter Kohlensäureabspaltung, das Phenyldisulfon des Aethylidens $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{H}) > \text{C} : (\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Es scheint demnach gleichgültig zu sein, ob sich die Carboxylgruppe an dem Mercaptanrest oder an dem Carbonylkohlenstoffatom befindet, in beiden Fällen wird dieselbe bei der Oxydation abspalten.

Das Dimethylsulfon des Benzylidens $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}) > \text{C} = (\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ entsteht beim Schütteln einer Lösung von 4.0 Permanganat in ca. 1000 ccm. Wasser, mit einer verdünnten wässrigen Lösung von 2.0 Benzylidenedithioglycolsäure. Hierbei tritt lebhaftere Kohlensäureentwicklung ein. Beim Eindampfen des Filtrates vom Manganniederschlag, krystallisirt das Disulfon aus. Es wurden aus 2.0 Säure ca. 0.8 Disulfon erhalten. Dasselbe bildet aus heissem Alkohol krystallisirt, feine Nadeln, welche in heissem Wasser leicht löslich, in warmem Aether dagegen unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 162—163°.

Analyse:

	Ber. für C ₉ H ₁₂ S ₂ O ₄		Gefunden		
C	108	43.5	43.6	—	pCt.
H	12	4.8	4.9	—	»
S	64	25.8	—	25.7	»
O	64	25.8	—	—	»
	248	99.9.			

Dieselbe Verbindung konnte ebenfalls durch Oxydation des Dithiomethylbenzylidens $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} = (\text{SCH}_3)_2$ gewonnen werden. Letzteres wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Benzaldehyd mit überschüssigem Methylmercaptan erhalten. Dasselbe stellt nach dem Waschen mit kalihaltigem Wasser eine farblose, nicht unangenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche die äusseren Eigenschaften dieser von Baumann dargestellten und beschriebenen Körperklasse, besitzt. Das Oxydationsproduct dieser Verbindung wurde durch Schütteln derselben mit 5procentiger Permanganatlösung unter tropfenweisem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure erhalten, und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Dasselbe erwies sich durch seinen Schmelzpunkt, die Unlöslichkeit in Säuren und Alkalien, als vollständig identisch mit dem aus der Benzylidendithioglycolsäure erhaltenen Disulfon.

Aus den entsprechenden Säuren wurden noch dargestellt das Disulfon des *m*- und *p*-Nitrobenzylidens. Ersteres krystallisirt aus heisser verdünnter Essigsäure in feinen etwas gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkte $178\text{--}179^\circ \text{C}$., letzteres aus heissem Wasser in feinen, gelblich gefärbten Nadelchen, vom Schmelzpunkte $247\text{--}248^\circ \text{C}$.

Die Verbindungen der Ketone und Ketonsäuren mit der Thio-glycolsäure werden sowohl durch 5-procentige, als auch durch sehr stark verdünnte Permanganatlösung unter Rückbildung des Ketons, Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure und Bildung von Essigsäure, vollständig zerlegt.

Die vorstehende Arbeit ist zum Theil im Laboratorium des Hrn. Prof. Baumann in Freiburg¹⁾ und im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden.

Aachen, 24. Januar 1888.

Anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

¹⁾ Inaug.-Diss., Erlangen 1877.