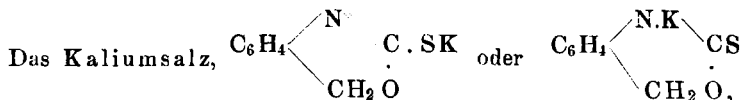


Form weisser Nadeln, die sich in heissem Wasser, noch leichter in Alkohol, Aether, Essigäther, Eisessig und Benzol lösen. Die Substanz ist zugleich Säure und Base. Sie löst sich sowohl in Mineralsäuren, aus denen sie durch Wasser nicht gefällt wird, als auch in Kali- und Natronlauge. Heisses Alkali bewirkt keine Zersetzung. Durch vorsichtigen Zusatz von Säuren wird das Thiocumazon aus erhitzten, alkalischen Lösungen unverändert ausgefällt. Es schmilzt bei  $142^{\circ}$  unter Zersetzung, wobei der Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar wird.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7NSO$
C	58.47	58.18 pCt.
H	4.74	4.24 »
S	18.02	19.39 »

Aus der salzsauren Lösung des Thiocumazons fällt Platinchlorid ein Platindoppelsalz in amorphen, gelben Flocken, die sich weder in Alkohol, noch in Wasser lösen.



erhielten wir auf Zusatz von alkoholischem Kali zu einer concentrirten alkoholischen Lösung des Thiocumazons in Gestalt atlasglänzender weisser Blättchen. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. An der Luft zerfließt es.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_6NSOK$
K	19.49 19.22	19.21 pCt.

Das weitere Studium des Thiocumazons und die Darstellung seiner Homologen behalten wir uns vor.

#### 445. A. Delisle und Aug. Schwalm: Zur Kenntniss organischer Schwefelverbindungen<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe].

(Eingegangen am 1. October, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

$\beta$ -Thio-*p*-tolylpropionsäure,  $CH_2(S.C_6H_4.CH_3).CH_2.COOH$ .

Durch Einwirkung äquimolecularer Mengen von  $\beta$ -Jodpropionsäureäthylester auf *p*-Thiokresolnatrium erhält man in quantitativer

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte XXII, 306.

Ausbeute den Aethylester der  $\beta$ -Thiotoluypropionsäure. Derselbe stellt eine gelb gefärbte, dicke Flüssigkeit dar, welche bei einem Druck von 12 mm und einer Temperatur des Bades von  $200^{\circ}$  bei  $171^{\circ}$  übergeht. Zur Gewinnung der Säure wird der Ester durch die berechnete Menge alkoholischen Kalis verseift und die alkoholfreie Salzlösung mit Salzsäure angesäuert.

Die  $\beta$ -Thiotoluypropionsäure fällt in der Regel als bald erstarrendes Oel aus. Aus heissem Petroläther krystallisirt sie in glänzenden Blättchen, die bei  $70^{\circ}$ — $71^{\circ}$  schmelzen.

Ber. für $C_{10}H_{12}SO_2$	Gefunden
C 61.22	60.76 pCt.
H 6.12	6.21 »

Die Säure ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer löslich in Petroläther. Aus ätherischer Lösung krystallisirt sie in grossen, durchsichtigen monoklin bis triklinen Tafeln. Sie ist durch grosse Neigung zur Esterbildung ausgezeichnet und lässt sich aus dem Grunde aus absolutem Alkohol nur unter grossem Verluste umkrystallisiren. Gegenüber Alkalien ist sie sehr unbeständig.

Das Silbersalz wird als weisser, käsiger Niederschlag gefällt, der aus heisser wässriger Lösung in breiten, durchsichtigen und ziemlich lichtbeständigen Nadeln krystallisirt.

Ber. für $C_{10}H_{11}SO_2Ag$	Gefunden
Ag 35.64	35.56 pCt.

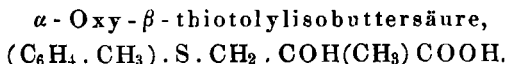
Das Calciumsalz stellt haarfeine, weisse Nadeln dar, die drei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Berechnet für	Gefunden	
$(C_{10}H_{11}SO_2)_2Ca + 3H_2O$	$(C_{10}H_{11}SO_2)_2Ca$	I. II.
Ca 8.26 9.30		8.19 9.23 pCt.

Das Baryumsalz wurde in Form schön glänzender Blättchen von der Zusammensetzung  $(C_{10}H_{11}SO_2)_2Ba + 2H_2O$  erhalten.

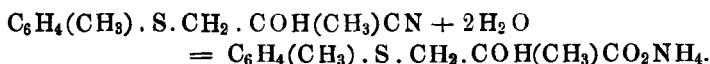
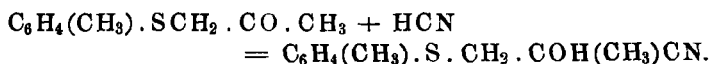
Gleich dem Calciumsalz ist es in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich.

Berechnet für	Gefunden	
$(C_{10}H_{11}SO_2)_2Ba + 2H_2O$	$(C_{10}H_{11}SO_2)_2Ba$	I. II.
Ba 24.33 25.99		24.10 25.83 pCt.



Diese Säure wurde genau auf dem gleichen Wege wie die  $\alpha$ -Oxy-thiophenylisobuttersäure<sup>1)</sup> erhalten:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 260, 250



Sie krystallisirt aus heisser, salzsäurehaltiger Lösung in seidenglänzenden weichen Nadeln vom Schmp.  $101^{\circ}$ — $102^{\circ}$ .

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$		Gefunden
C	58.40	58.83 pCt.
H	6.19	6.52 »

Das Calciumsalz krystallisirt in sternförmig gruppirtten Nadelchen:

Ber. für $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{S})_2\text{Ca}$		Gefunden
Ca	8.16	8.15 pCt.

Das Silbersalz, aus dem Calciumsalze dargestellt, wurde als weisser, käsiger Niederschlag erhalten:

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{SAg}$		Gefunden
Ag	32.43	32.41 pCt.

Das Baryumsalz stellt weisse, mattglänzende Blättchen dar:

Ber. für $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{S})_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$		Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$	2.99	2.53 pCt.
Ba	22.64	22.50 »

Phenylsulfaacetessigester (Thiophenylacetessigester),



Dieser Verbindung wurde wiederholt entgegen den Angaben von Otto und Rössing die Existenz abgesprochen<sup>1)</sup>. Dem Einen von uns war dieselbe schon vor 3 Jahren bekannt. Sie wird leicht durch Wechselwirkung äquimolecularer Mengen von Natriumphenylmercaptid und Chloracetessigester in ätherischer Lösung erhalten und stellt ein schwach gelbgefärbtes Oel dar, das keine Neigung zur Krystallisation besitzt. Beim Erhitzen auf  $60^{\circ}$ — $70^{\circ}$  findet bereits Abscheidung von Phenyldisulfid statt, eine Zersetzung, die übrigens die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur — nach monatelangem Stehen im Exsiccator — erleidet.

Die Analysen ergaben selbstredend nur annähernde Werthe:

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$		Gefunden
C	60.50	57.91 pCt.
H	5.88	5.53 »
S	13.44	14.93 »

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte XIX, 1297; XXIII, 757; XXIV 159 u. 685.



Ber. für $C_{12}H_{14}O_3S$	Gefunden
C 60.50	60.80 pCt.
H 5.88	6.09 »

Das Baryumsalz krystallisirt in weissen, centrisc h gruppirten Nadeln.

Ber. für $(C_{12}H_{13}O_3S)_2Ba$	Gefunden
Ba 22.42	22.10 pCt.

Wegen Mangel an Substanz konnte die Säure bis jetzt nicht näher untersucht werden.

Karlsruhe im September 1892.

#### 446. W. Marckwald und Al. Ellinger: Notiz über den Glycolaldehyd.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Die in dem letzterschienenen Hefte dieser Berichte enthaltene Abhandlung von Emil Fischer und Karl Landsteiner<sup>1)</sup> über den Glycolaldehyd veranlasst uns in Kürze über Versuche zu berichten, die wir zur Darstellung dieses Körpers angestellt haben. Wir gingen von dem leicht zugänglichen Acetal dieses Aldehydes aus, welches wir nach der Pinner'schen<sup>2)</sup> Vorschrift darstellten, wobei wir indessen statt des Bromacetals das leichter erhältliche Chloracetal mit gutem Erfolge als Ausgangsmaterial benutzten. Nun hat Pinner angegeben, dass die Spaltung des Glycolacetals in den Glycolaldehyd und Aethylalkohol durch Mineralsäuren nicht gelänge, da dieselben zerstörend einwirken, und wohl auf Grund dieser Mittheilung halten auch Fischer und Landsteiner diese Zerlegung für unmöglich. Wir haben dagegen gefunden, dass dieselbe bei Anwendung äusserst verdünnter Säuren leicht und glatt gelingt.

Zu dem Zweck kocht man das Acetal mit etwa der gleichen Menge Wasser und einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure, wobei es vortheilhaft ist, einen Theil des entstehenden Alkohols abdestilliren zu lassen. Nach kurzem Kochen vermischen sich die beiden Flüssigkeitsschichten und man erkennt die Beendigung der Reaction daran, dass auf Zusatz von viel Wasser zu einer Probe der Flüssigkeit keine Abscheidung von Oeltröpfchen mehr stattfindet. Destillirt

<sup>1)</sup> S. Seite 2549.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 150.