

556. J. M. Loven: Darstellung der Thiodiglycolsäure.

(Eingegangen am 12. November.)

Vor etwa 10 Jahren habe ich eine Methode zur Darstellung der Thiodiglycolsäure angegeben¹⁾. In dem mir neuerdings zugegangenen II. Band der »Chemischen Präparatenkunde« von A. Bender und H. Erdmann finde ich wesentlich dieselbe Darstellungsweise dieses Körpers beschrieben, nur mit einer von Anschütz und Birnaux²⁾ befürworteten Modification, indem die Thiodiglycolsäure erst nach dem Abdampfen im Vacuum zur Trockne mittelst Aethers ausgezogen werden soll. Mag nun auch dadurch die Säure vom Aether etwas leichter aufgenommen werden, so scheint mir dafür doch diese Veränderung das Verfahren weit zeitraubender und umständlicher zu machen. Uebrigens scheinen Anschütz und Birnaux nur in kleinem Maassstab (mit je 20 g Chloressigsäure) gearbeitet zu haben, während in der Präparatenkunde eine Menge in Arbeit genommen gedacht wird bei der diese Abdampfung recht unbequem sein dürfte. Die in Aussicht gestellte Ausbeute scheint ausserdem dadurch keineswegs erhöht sondern eher verringert worden zu sein.

Im Folgenden theile ich eine Darstellungsmethode der fraglichen Säure mit, auf die ich vor längerer Zeit geführt wurde, und wobei die lästige Extraction mit Aether sogar gänzlich vermieden werden kann.

Zu 95 g krystallisirter Monochloressigsäure, die sich in einem geräumigen Becherglase befindet, wird eine 35° warme Lösung von 145 g krystallisirter Soda in 50 g Wasser gegossen. Andererseits werden 45 g Natronhydrat in Wasser zu 100 ccm gelöst, die Hälfte dieser Lösung mit Schwefelwasserstoff völlig gesättigt und gleichzeitig mit der anderen Hälfte unter Umschwenken in die Natriummonochloracetatlösung gegossen. Die Reaction erfolgt unter starker Wärmeentwicklung und die Lösung geseht zu einem Brei. Nach 3stündigem Stehen fügt man vorsichtig aber ohne Kühlung 110 g concentrirter Schwefelsäure hinzu, wobei die Salze wieder gelöst werden sollen andernfalls muss noch etwas erwärmt werden. Die noch heisse Lösung wird von etwa niedergeschlagenen Flocken von Schwefel, Kieselsäure und Schwefelblei abfiltrirt. Die nunmehr kaum gefärbte Lösung giebt beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von Thiodiglycolsäure.

Nach etwa 6 Stunden wird die Krystallmasse auf einem Saugfilter von der Mutterlauge getrennt und auf Filtrirpapier an der Luft getrocknet.

Erhalten werden ungefähr 70 g etwas feuchter und durch 10–15 pCt. saures Natriumsulfat verunreinigter Thiodiglycolsäure.

¹⁾ Diese Berichte 17, 2818.²⁾ Ann. d. Chem. (1893), 273, 68.

Das Rohproduct wird zur Reinigung in heissem Wasser (auf 70 g rohe Säure 50 g Wasser) gelöst und heiss filtrirt. Beim Abkühlen krystallisirt die Thiodiglycolsäure in schönen Tafeln, die eine Kantenlänge von mehreren Centimetern besitzen können, und welche nach dem Abtropfen und Absaugen mit Filtrirpapier sehr rein sind. Ausbeute an reiner Säure 53 g.

Die von der rohen Säure abgesaugte Mutterlauge wird in einer tarirten Schale auf dem Wasserbade so weit eingeeengt, dass nur noch 270 g zurückbleiben, wobei reichlich Kochsalz und Natriumsulfat ausgeschieden werden. Beim Erkalten scheiden sich noch feine Nadeln von saurem Natriumsulfat aus. Sobald die Masse auf 40° abgekühlt ist, wird die Flüssigkeit von der Salzmasse möglichst schnell mittels der Saugpumpe getrennt, weil bei niedrigerer Temperatur die Thiodiglycolsäure zu krystallisiren beginnt. Wird richtig gearbeitet, so enthält die abgesaugte Salzmasse kaum eine Spur Thiodiglycolsäure. Uebrigens sind in der Flüssigkeit die Schuppen derselben leicht unter den langen Nadeln des sauren Natriumsulfats zu erkennen und können durch gelindes Erwärmen wieder in Lösung gebracht werden.

Die abgesaugte Lauge giebt beim Stehen in der Kälte eine weitere Krystallisation von Thiodiglycolsäure, die jedoch mehr als die erst gewonnene durch anorganisches Salz verunreinigt sein wird. Nach dem Absaugen kann sie zweckmässig aus der Mutterlauge von der Reinigung des ersten Products umkrystallisirt werden. Ausbeute etwa 10 g fast reiner Säure.

Im Ganzen werden also aus 95 g Monochloressigsäure 63 g Thiodiglycolsäure erhalten d. h. 84 pCt. der theoretischen Ausbeute.

In den Mutterlaugen ist noch etwas Thiodiglycolsäure enthalten, deren Gewinnung jedoch kaum der Mühe lohnen wird. Sie kann entweder mit Aether ausgeschüttelt oder durch fortgesetzte fractionirte Krystallisationen nach dem oben angegebenen Princip zum Theil gewonnen werden, doch dürfte die Gewinnung der wenigen Gramme weit mehr Zeit und Mühe in Anspruch nehmen als die der ersten Hauptportion.

Wesentlich für das gute Gelingen dieser Darstellung ist, dass man die angegebenen Mengenverhältnisse recht genau innehält; namentlich sollen die angegebenen Concentrationen der Lösungen nicht erheblich geändert werden.

Auch soll das Schwefelnatrium etwas überschüssig sein, da selbst kleine Mengen unveränderter Chloressigsäure die Krystallisation der Thiodiglycolsäure beeinträchtigen. Ausserdem müssen die Krystallmassen rechtzeitig von den Mutterlaugen getrennt werden.

Lund, Universitätslaboratorium, im November 1894.