

467. Arthur Rosenheim und Wilhelm Stadler:  
Die Thioäpfelsäure und ihre Salze.

[II. Mittheilung: Ueber die Complexsalze von Thiosäuren<sup>1)</sup>].

(Eingegangen am 20. Juli 1905.)

Zahlreiche Versuche, die, wie am Schlusse der ersten Mittheilung angegeben ist, angestellt wurden, um eine Dithioweinsäure darzustellen, verliefen ergebnisslos. Es war erwartet worden, dass eine derartige Säure in hervorragendem Maasse befähigt sein würde, complexe Metallsalze zu bilden, da in ihr die ausgesprochene Neigung der Weinsäure zur Complexbildung durch die beiden Sulphydrylgruppen noch verstärkt sein musste. Alle Versuche jedoch, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und seinen Salzen auf Dibrombernsteinsäure, Acetylendicarbonsäure, Fumarsäure und ihre Derivate zu dieser Verbindung zu gelangen, waren fruchtlos. Aus Dibrombernsteinsäure z. B. wurde durch Einwirkung von Alkalisulphydrat nur Fumarsäure erhalten, und es scheint, als ob überhaupt eine derartige Verbindung mit zwei benachbarten Sulphydrylgruppen nicht beständig sein kann.

Während dieser Versuche beschrieb E. Biilmann<sup>2)</sup> ein ausserordentlich bequemes Darstellungsverfahren für die bisher kaum zugängliche Thioäpfelsäure, und es wurde deswegen zunächst die Neigung dieser Verbindung zur Bildung complexer Metallsalze studirt, in der Hoffnung, dass es eventuell gelingen würde, von hier aus zu der gesuchten Thioweinsäure doch noch zu gelangen.

Die Säure wurde nach den ausgezeichneten Angaben von Biilmann durch Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf Brombernsteinsäure, Behandlung der erhaltenen Xanthogenbernsteinsäure mit alkoholischem Ammoniak und Zersetzen des Ammoniumsalzes der Thioäpfelsäure mit Salzsäure erhalten. Man erzielt so eine fast quantitative Ausbeute der schön krystallisirenden Säure. Sie schmolz bei 150° (uncorr.), statt, wie Biilmann angiebt, bei 148°, und ihre Analyse ergab die folgenden Werthe:



$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$ . Ber. C 32.00, H 4.00, S 21.33.

Gef. » 31.93, » 3.88, » 21.62.

Die Säure wurde aus Wasser umkrystallisirt, und mit Hülfe eines derartigen reinen Präparates wurde die molekulare Leitfähigkeit bei 25° bestimmt und daraus die Affinitätsconstante berechnet.

<sup>1)</sup> I. Mitth.: Zeitschr. für anorgan. Chem. 41, 231.

<sup>2)</sup> Inaug.-Dissert. Kopenhagen 1904. Ann. d. Chem. 339, 351.

In der folgenden Tabelle sind unter  $v$  die molekularen Verdünnungen, unter  $k$  die spezifische Leitfähigkeit, unter  $\mu$  die molekulare Leitfähigkeit, unter  $\alpha = \frac{\mu v}{\mu_\infty}$  der Dissociationsgrad, unter  $K$  die hieraus berechnete Affinitätskonstante nach Ostwald angeführt.

$v$	$k$	$\mu$	$\alpha$	$K$	
32	$0.143 \cdot 10^{-2}$	46.0	0.1211	0.0522	} Mittel: 0.0523.
64	$0.988 \cdot 10^{-3}$	63.2	0.1663	0.0518	
128	0.673 »	87.8	0.2310	0.0541	
256	0.454 »	116.4	0.3063	0.0528	
512	0.294 »	150.4	0.3958	0.0517	
1024	0.196 »	201.0	0.5289	0.0570	
2048	0.133 »	251.2			

Die hier gefundene Affinitätskonstante  $K = 0.0523$  zeigt, dass die Säure wesentlich stärker ist als die Aepfelsäure, für welche Ostwald<sup>1)</sup> die Constante  $K = 0.0395$  ermittelt hat. Es entspricht dies dem allgemeinen Verhalten der Thiosäuren, die, soweit ihre Affinitätskonstanten bekannt sind, immer wesentlich stärker sind als die zugehörigen Oxysäuren.

Um die Basicität der Säuren zu ermitteln, haben wir zunächst einige Titrationsversuche sowohl in alkoholischer, wie in wässriger Lösung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge ausgeführt. Es zeigte sich hierbei, dass die Neutralisation stets eintrat, wenn zwei Moleküle Basis auf ein Molekül Säure verwendet waren, sodass zunächst jedenfalls nur die Carboxylwasserstoffatome reagieren. Nichtsdestoweniger tritt bei der Salzbildung, wie zu erwarten war, auch das Wasserstoffatom der Sulfhydrylgruppe in Reaction.

Weitere Titrationsversuche wurden mit Jodlösung in bicarbonatalkalischer Lösung angestellt. Es war erwartet worden, dass ähnlich wie bei der Thioglykolsäure<sup>2)</sup> aus zwei Molekülen der Säure unter Verbrauch von zwei Atomen Jod durch Fortoxydation der Sulfhydrylwasserstoffatome sich eine Dithiodiäpfelsäure bilden würde. Die Reaction verlief aber hier wesentlich complicirter, indem auf je ein Molekül Thioäpfelsäure ca. fünf Aequivalente Jod verbraucht wurden, woraus man auf eine weitere Oxydation bis etwa zu einer Sulfinsäure schliessen kann. Ebenso führt die Oxydation mit Kaliumpermanganat weiter als bis zu einer Dithiodiäpfelsäure.

Die Ester der Thioäpfelsäure erhält man in üblicher Weise durch Sättigen der alkoholischen Säurelösung mit gasförmiger Salz-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 369.

<sup>2)</sup> Vergl. Zeitschr. für anorgan. Chem. 41, 235.

säure. Der Aethylester ist eine ölige, bei ca. 246° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit von fadem Geruche.



$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ . Ber. S 15.55. Gef. S 15.64, 15.78.

Der Benzylester siedet zwischen 250—280° unter Zersetzung.

#### Salze der Thioäpfelsäure.

Von den Alkalisalzen der Thioäpfelsäure zeichnen sich nur die primären durch Krystallisationsfähigkeit aus, während die secundären nicht krystallisirende Syrupe geben und die tertiären in wässriger Lösung hydrolytisch zerfallen.

Das primäre Natriumthiomalat erhält man durch Eindampfen einer wässrigen Lösung von einem Mol.-Gew. Thioäpfelsäure nach Zusatz von einem Aequivalent Natronhydrat. Es krystallisirt in wohlausgebildeten, zu Warzen vereinigten Nadeln.

$\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{S} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Na 12.73, C 26.52, H 2.76.

Gef. » 12.94, » 26.93, » 2.98.

Das primäre Ammoniumsalz krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in weissen, leicht löslichen Blättchen.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{S}(\text{NH}_4)$ . Ber.  $\text{NH}_4$  10.78. Gef.  $\text{NH}_4$  11.06.

Die secundären Alkalisalze waren, wie schon erwähnt, nicht zur Krystallisation zu bringen. Die unter Zusatz von Phenolphthaleïn neutralisirte Thioäpfelsäure ergab Syrupe, die zu glasigen Massen erstarrten.

Wurde eine Lösung von Thioäpfelsäure in der Hitze mit Baryumcarbonat versetzt, so lange noch Kohlensäureentwicklung stattfand, so krystallisirten aus dem Filtrat kleine weisse Krystallnadeln des secundären Baryumsalzes aus.

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{SBa} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ba 46.62. Gef. Ba 46.49.

Auf analoge Weise erhält man sehr leicht das secundäre Zinksalz, das sich durch ausserordentliche Löslichkeitsabnahme bei steigender Temperatur auszeichnet. Erhitzt man die wässrige Lösung, so fällt es als flockiger Niederschlag aus, um sich bei Abkühlung alstald wieder klar zu lösen. In gut krystallisirter Form konnte dieses Salz ebenso wenig erhalten werden, wie die übrigen Metallsalze der Säure.

Tertiäre Alkalithiomalate erhält man als amorphe flockige Niederschläge, wenn die alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischen Laugen versetzt wird. Das Natriumsalz wurde abfiltrirt, mit Aether nachgewaschen und lufttrocken analysirt.

Die erhaltenen Werthe stimmten auf die Formel:

$\text{Na}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{S} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Na 26.39, S 12.21.

Gef. » 23.76, 26.86, » 11.95.

Versuche, Salze complexer Metallthioäpfelsäuren darzustellen, analog wie sie früher bei der Thioglykolsäure erhalten waren, verliefen insofern ergebnisslos, als es bisher nicht gelang, hier gut charakterisirte Verbindungen zu isoliren, da die geringe Krystallisations-

fähigkeit dieser Verbindungen stets nur die Bildung syrupöser Lösungen oder amorpher, nicht zu reinigender Niederschläge veranlasste. Dagegen zeigten die Farben der Lösungen und ebenso das qualitative Verhalten der Metalle in denselben, dass unzweifelhaft ebenso wie bei der Thioglykolsäure, die Metalle complex gebunden waren. So erhielt man z. B. bei der Auflösung von Kobaltcarbonat in dem secundären thioäpfelsauren Natrium eine tief braunrothe Flüssigkeit und bei der Auflösung von Wismuthcarbonat eine tief gelbe Lösung, die sich genau ebenso wie die entsprechenden Lösungen complexer Metallthioglykolsäuren verhielten. Die Thatsache, dass die secundären Alkalisalze mit den Metallcarbonaten reagiren, spricht schon allein dafür, dass hier ebenso wie bei der Thioglykolsäure die Metallatome den Sulphydrylwasserstoff ersetzen. Die eingedampften Lösungen zersetzten sich jedoch oder lieferten amorphe, sehr hygroskopische Massen.

Etwas eingehender untersucht wurde nur das Zinksalz. Eine wässrige Lösung von secundärem Kaliumthiomalat nahm bei Zusatz von Zinkcarbonat in der Siedehitze reichliche Mengen Zink auf. Die filtrirte Lösung gab eingedampft eine amorphe, sehr hygroskopische Masse. Diese, mit Wasser aufgenommen, liess bei Zusatz von Chlorbaryum einen weissen flockigen Niederschlag ausfallen, der, wie die Analyse zeigte, das Baryumsalz einer complexen Zinkthioäpfelsäure darstellte, ein Beweis dafür, dass das Zink thatsächlich in den Lösungen der Thiomalate complex gebunden ist. Die Analyse der Substanz führte zu der etwas complicirten Formel:



Ber. Ba 37.80, Zn 12.01, S 8.80, C 13.20, H 1.83.  
 Gef. » 38.11, 37.92, 37.60, » 12.06, 12.03, » 9.17, » 13.41, » 2.06.

Diese Formel erinnert ausserordentlich an die Zusammensetzung des früher beschriebenen Baryumsalzes der Zinkthioglykolsäure<sup>1)</sup>  $\text{BaZn}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{S})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Diese Beobachtungen beweisen, dass die Thioäpfelsäure mit Metallen unzweifelhaft starke Complexe bildet, eine Thatsache, die um so mehr für die complexbildende Natur der Sulphydrylgruppe spricht, als von der Aepfelsäure selbst zum Unterschied von der Weinsäure wenige Complexsalze bekannt sind.

Berlin N., Wissenschaftl. Chem. Laboratorium.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 41, 237.