

491. B. Holmberg: Ueber die Dithiocarbaminglykolsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August 1906.)

In einer bisher nur theilweise auf deutsch¹⁾ erschienenen Abhandlung²⁾ habe ich gezeigt, dass man durch Zersetzung der Säure $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$ mit Ammoniak die neue Säure $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ erhält. Ganz analog sollte man nach derselben Methode von der in dem Kohlensäurerest völlig geschwefelten Säure $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$ die Dithiocarbaminglykolsäure, also das Hydrat der alten Rhodaninsäure von Nencki, erhalten. Indessen verlief die Reaction nicht in der gewünschten Richtung, sondern es entstand eine Substanz, die möglicher Weise als ein neues Anhydrid der Dithiocarbaminglykolsäure aufzufassen ist. Da es ziemlich mühsam ist, die Substanz in dieser Weise darzustellen, habe ich eine nähere Untersuchung aufgeschoben, bis ich mir durch eigene Arbeit bessere Kenntniss von der Rhodaninsäure und ihren Hydraten verschafft habe.

Es ist mir dabei gelungen, das Hydrat $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ darzustellen, und zwar in folgender Weise: 32 g Ammoniumdithiocarbamat wurden in Wasser gelöst und mit einer äquivalenten Lösung von chloressigsäurem Natrium versetzt. Die Reaction begann sogleich und wurde von schwacher Wärmeentwicklung begleitet. Kühlung war jedoch nicht nöthig. Nach einigen Stunden wurde die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, wobei die Dithiocarbaminglykolsäure in blendend weissen, dünnen Blättchen ausfiel. Ausbeute 40 g. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Wasser und Aether und beinahe unlöslich in Chloroform. Am besten wird sie gereinigt durch Lösen in Aceton und Fällen mit Chloroform, wobei sie sich in kleinen, breiten Nadelchen oder Blättchen ausscheidet. Die Analysen bestätigen, dass sie das Hydrat ist.

$$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{NS}_2. \text{ Ber. C } 23.8, \text{ H } 3.3, \text{ S } 42.4, \text{ N } 9.3.$$

$$\text{Gef. } \gg 23.9, \gg 3.5, \gg 42.1, \gg 9.3.$$

Aequivalentgewicht durch Titiren mit Barytwasser bestimmt:

$$\text{Ber. } 151.2. \text{ Gef. } 149.8.$$

In fester Form ist die Säure sehr beständig. Sowohl im Exsiccator über Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid, als im Trockenschrank bei 85° erhitzt, bleibt sie unverändert. Bei Versuchen, ihren Schmelzpunkt zu bestimmen, begann sie sich über 100° etwas grau zu

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 71, 264.

²⁾ Om tiokarbonglykolsyrer, Dissertation, Lund 1906.

färben und schmolz ziemlich scharf bei 136—137° zu einer gelben Flüssigkeit. Einige Minuten bei dieser Temperatur gehalten, begann sie, unter Gasentwicklung wieder fest zu werden und schmolz dann von neuem bei 168—169° unter Zersetzung. Sie ist also bei dem Schmelzen in das Anhydrid übergegangen. In Berührung mit Wasser geht sie allmählich, in der Wärme schneller, in dieses Anhydrid über; Wasserstoff-Ionen scheinen den Verlauf sehr zu beschleunigen; die bequemste Methode, das Anhydrid darzustellen ist daher die folgende: Die durch Umsetzen zwischen Dithiocarbamat und Chloracetat erhaltene Lösung von dithiocarbaminglykolsaurem Salz wird mit Essigsäure versetzt. Die Lösung hält sich anfangs völlig klar, aber allmählich setzen sich grosse, dünne, gelbe Blätter des Anhydrids ab, und in etwa 24 Stunden ist Salz der Dithiocarbaminglykolsäure nicht mehr in der Lösung nachweisbar. Ausbeute quantitativ. Schmp. 168—169° unter Zersetzung.

$C_3H_3ONS_2$. Ber. S 48.1. Gef. S 47.8.

Unter solchen Umständen scheint es aussichtslos, gute Bestimmungen des elektrischen Leitvermögens oder der Löslichkeit erhalten zu können. Ein orientirender Versuch lieferte die Löslichkeit 1:37 in Wasser bei Zimmertemperatur.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich das Anhydrid auch nach einer anderen Methode, nämlich gemäss der Gleichung: $HOOC.CH_2.SH + H_2N.CS.NH_2 = CO.CH_2.S.CS.NH + NH_3 + H_2O$ erhalten habe.

Mit der näheren Untersuchung sowohl dieser Condensation, als der Thiocarbaminglykolsäuren überhaupt bin ich soeben beschäftigt.

Lund, Universitätslaboratorium, August 1906.

492. Herman Decker:

Ueber conjugirte Dioniumringsysteme.

(Eingegangen am 15. August 1906; vorgez. in d. Sitzung vom 23. Juli 1906.)

Die hier angeführten drei Beispiele mögen auf ein eigenthümliches und wie es scheint allgemeines Verhalten bestimmter hochmolekularer Ringcomplexe aufmerksam machen, das gelegentlich anderer Untersuchungen zu Tage trat. Es handelt sich hier um ausserordentlich leicht verlaufende reversible Oxydationen und Reductionen, die frei an den entgegengesetzten Stellen des Moleküls stehende Gruppen in Mitleidenschaft ziehen und jedesmal einen vollständigen Bindungswechsel im Innern der Kerne hervorbringen. Die