

N-[Phenylureido-acetyl]-glycyl-*p*-amino-benzoesäure (IX).

2,5 g Diglycyl-*p*-amino-benzoesäure (Darstellung s. u.) = $\frac{1}{100}$ Mol. werden in 10 ccm *n*-NaOH gelöst und mit etwas Wasser verdünnt. Nach Überschichtung von Äther wurden zu der stark gekühlten Lösung langsam 1,2 g Phenylisocyanat gegeben und unter kräftigem Schütteln mit der weiteren Zugabe immer so lange gewartet, bis der Geruch verschwunden war. Das Phenylisocyanat wurde auch hier mit ca. 20 ccm Äther verdünnt. Nachdem alles zugegeben ist, wird vom Äther abgetrennt und mit verd. Salzsäure schwach angesäuert, worauf der erwartete Harnstoff schon sehr rein ausfällt. In Wasser und Alkohol ist diese Verbindung sehr schwer löslich, doch läßt sie sich aus verd. Alkohol, wenn auch sehr langsam, in Form von Krystall-Spießen, die zu Drusen vereinigt, öfter aber auch allein und dann gut ausgebildet sind, erhalten. Ausbeute 2,7 g = 73% d. Th. Schmp. 242° (unkorr.).

0,1644 g Sbst.: 21,8 ccm N (23°, 767 mm).

$C_{18}H_{18}O_5N_4$. Ber. N 15,15. Gef. N 15,29.

Diglycyl-*p*-amino-benzoesäure (X).

8 g Chloracetyl-glycyl-*p*-amino-benzoesäure werden mit 80 ccm konz. Ammoniak versetzt; nachdem das Gemisch über Nacht im Brutschrank gestanden hat, wird unter stark vermindertem Druck eingedampft, bis sich reichlich Krystalle abscheiden. Das Produkt wird mit wenig Wasser abgeschlemmt und bis zur eben deutlichen Kongopapier-Reaktion mit verd. Salzsäure versetzt. Der weitaus größte Teil löst sich auf, und nur eine ganz geringe Menge (Imino-säure?) bleibt zurück. Das Filtrat wird mit Natriumacetat im Überschuß versetzt. Erst nach längerem Stehen und Reiben der Gefäßwandung mit einem Glasstab fallen Krystalle aus. Am besten läßt man die Ausscheidung durch Stehen über Nacht im Eisschrank sich vervollständigen. Die Rohausbeute betrug ca. 5 g. Zur Reinigung wurde das Produkt in der ca. 100-fachen Menge heißen Wassers gelöst, mit Tierkohle aufgekocht und filtriert. Im Eis scheiden sich schöne, reinweiße Nadeln vom Schmp. 233° (unkorr.) ab.

0,1896 g Sbst.: 27,3 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{11}H_{13}O_4N_3$. Ber. N 16,70. Gef. N 16,89.

Hamburg, Chem. Abtlg. d. Instituts für Schiffs- u. Tropen-Krankheiten.

217. Erik Larsson:

Die elektrolytische Reduktion der Dithio-diglykolsäure.

(Eingegangen am 10. Mai 1928.)

Die Thio-glykolsäure wird in größeren Mengen am einfachsten und besten durch Reduktion der Dithio-diglykolsäure dargestellt. Als Reduktionsmittel verwendet man Eisen, Zink oder Natrium-amalgam und arbeitet in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung. Eine elektrolytische Reduktion der Dithio-diglykolsäure scheint noch nicht in der Literatur beschrieben zu sein. Eine solche dürfte jedoch nicht ohne Interesse sein und neben den übrigen Reduktions-Methoden auch präparative Bedeutung haben.

Um die Möglichkeiten für die elektrolytische Reduktion der Dithio-diglykolsäure zu Thio-glykolsäure kennen zu lernen, habe ich einige Polarisations-Versuche an Platin- und Blei-Kathoden in 2-*n*. Schwefelsäure ausgeführt, wobei als Depolarisator Dithio-diglykolsäure verwendet wurde. Danach habe ich einige schwefelsaure Dithio-diglykolsäure-Lösungen unter verschiedenen Bedingungen reduziert und die Strom-Ausbeuten bestimmt. Über diese Versuche werde ich im Folgenden berichten.

Polarisations-Versuche.

Der Zusammenhang zwischen Kathoden-Potential und Strom-Dichte wurde mit einem Apparat studiert, der dem ähnlich war, den Ruß¹⁾ beschrieben hat.

Die Elektroden waren 1.5 qcm große Bleche aus Platin bzw. Blei. Ihre Rückseiten waren mit Paraffin überzogen. Die Platin-Kathode wurde vor der Verwendung in Bichromat und Schwefelsäure sorgfältig gereinigt, danach mit Wasser abgespült und mittels eines Gebläses ausgeglüht. Die Bleikathode wurde, damit sie zuverlässigere Resultate gab, durch anodische und kathodische Polarisation formiert.

Die Kathoden-Potentiale wurden gegen eine 3.5-*n*. Chlorkalium-Kalomel-Elektrode gemessen. Die Verbindung zwischen den Elektroden wurde mit Hilfe eines Hebers, mit geschlossenem Hahn, hergestellt. Der eine Schenkel des Hebers war zu einer feinen Spitze ausgezogen, die dicht an die Kathode gedrückt wurde. Der andere Schenkel, sowie der Heber der Kalomel-Elektrode reichten beide bis zum Boden eines kleinen Gefäßes, das eine Schicht Seesand enthielt. Dieses Gefäß, sowie der Heber von der Kathode waren mit 2-*n*. Schwefelsäure gefüllt. Für das Diffusions-Potential in der Grenzschicht zwischen Schwefelsäure und Chlorkalium wurde nicht korrigiert. Die Spannungs-Messungen wurden nach der gewöhnlichen Kompensationsmethode ausgeführt. Als Null-Instrument verwendete ich ein Capillar-Elektrometer. Die Versuche wurden teils bei Zimmer-Temperatur, etwa 16°, teils bei 40° ausgeführt. Bei der letzteren Temperatur hatte jedoch die Vergleichs-Elektrode Zimmer-Temperatur. Die Potentiale wurden unter dem Bereich der Wasserstoff-Entwicklung nach eingetretener Konstanz abgelesen. Dafür waren 1—2 Min. erforderlich. In dem Gebiete der Wasserstoff-Entwicklung wurden die Potentiale sofort abgelesen. In allen Versuchen wurden die Potentiale in der Richtung steigender Stromdichte aufgenommen.

Als Katholyt wurde in allen Versuchen 2-*n*. Schwefelsäure verwendet.

Mit einer Platin-Kathode mit 0.05-*m*. Dithio-diglykolsäure als Depolarisator wurden bei Zimmer-Temperatur die Zahlen in Tabelle 1 erhalten. In Tabelle 2 wurde als Depolarisator 0.05-*m*. Dithio-diglykolsäure + 0.05-*m*. Thio-glykolsäure verwendet. Die Wasserstoff-Entwicklung an der Kathode wurde bei diesen Versuchen bei etwa 0.4 Volt wahrnehmbar. Aus den gefundenen Zahlen geht hervor, daß wir schon bei kleinen Strom-Dichten mit beträchtlicher kathodischer Polarisation zu rechnen haben. Diese Polarisation ist nicht ausschließlich eine Konzentrations-Polarisation, sondern es handelt sich auch um eine chemische Polarisation, die ihre Ursache in einem verzögerten Verlauf der Reduktion der Dithio-diglykolsäure hat. Im Einklang mit dieser Anschauung steht die Tatsache, daß die Polarisation bei 40° (Versuche in Tabelle 3) etwas kleiner als bei Zimmer-Temperatur ist.

Mit Blei-Kathoden wurden die beiden Versuche in den Tabellen 4 und 5 ausgeführt. Die Wasserstoff-Entwicklung trat bei etwa 0.7 Volt ein. Vor dem Erreichen dieses Gebietes haben wir eine Zone, in welcher selbst eine große Änderung der Stärke des polarisierenden Stromes nur eine geringe Änderung des Kathoden-Potentials verursacht.

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 44, 659 [1903].

Tabelle 1.

Platin-Kathode bei etwa 16° in 2-n. H_2SO_4 . Depolarisator: 0.05-m. Dithio-diglykolsäure.

D_K in Mikro-amp. ²⁾	13	19	66	80	150	440	820	1600	3100	8200	
π in Volt ³⁾	—0.110	—0.042	0.166	0.235	0.291	0.368	0.401	0.439	0.460	0.512

Tabelle 2.

Platin-Kathode bei etwa 16° in 2-n. H_2SO_4 . Depolarisator: 0.05-m. Dithio-diglykolsäure + 0.05-m. Thio-glykolsäure.

D_K in Mikro-amp.	0	19	70	140	340	820	1600	8000	16000	
π in Volt	—0.156	0.214	0.300	0.343	0.376	0.406	0.426	0.472	0.505

Tabelle 3.

Platin-Kathode bei 40° in 2-n. H_2SO_4 . Depolarisator: 0.05-m. Dithio-diglykolsäure + 0.05-m. Thio-glykolsäure.

D_K in Mikro-amp....	0	20	44	93	510	1290	2400	5200	
π in Volt	—0.083	0.001	0.139	0.229	0.343	0.381	0.410	0.435

Tabelle 4.

Blei-Kathode bei etwa 16° in 2-n. H_2SO_4 . Depolarisator: 0.05-m. Dithio-diglykolsäure + 0.05-m. Thio-glykolsäure.

D_K in Mikro-amp.	14	36	66	154	260	580	
π in Volt	0.368	0.389	0.416	0.458	0.478	0.514
D_K in Mikro-amp.	1600	6400	14000	20000	23500	27000	
π in Volt	0.541	0.547	0.582	0.749	0.770	0.811

Tabelle 5.

Blei-Kathode bei 40° in 2-n. H_2SO_4 . Depolarisator: 0.05-m. Dithio-diglykolsäure + 0.05-m. Thio-glykolsäure.

D_K in Mikro-amp..	18	46	77	240	2500	8000	20000	33000	40000	47000	
π in Volt	0.437	0.462	0.472	0.493	0.541	0.544	0.553	0.603	0.728	0.811

Reduktionsversuche an Platin-Kathoden.

Aus den Polarisations-Versuchen an Platin-Kathoden geht hervor, daß die Reduktion der Dithio-diglykolsäure an solchen wenig aussichtsvoll ist, wenigstens wenn es gilt, größere Mengen der Säure zu reduzieren, und wenn man eine gute Strom-Ausbeute wünscht und keine großen Platin-Bleche zur Verfügung hat. Ich habe nur zwei Reduktionsversuche an Platin-Kathoden gemacht. Bei keinem von ihnen wurde mit der gewählten Strom-Dichte und der verwendeten Zeit eine vollständige Reduktion erreicht. Bei diesen Reduktionen wurde ein Platin-Blech von der Größe 2×3 cm verwendet. Die Kathoden-Lösung befand sich in einem Zylinder aus porösem Ton, der in die Anoden-Flüssigkeit, 2-n. Schwefelsäure, eingesenkt war. Die Anode war ein Platin-Blech von derselben Form und Größe wie die Kathode. Die Kathoden-Flüssigkeit wurde während des Versuches mit einem Spiralführer gerührt.

2) Kathodische Stromdichte.

3) Gegen die 3.5-n. KCl, HgCl-Elektrode gemessen.

Zuerst wurde eine Lösung von 5 Milliäquiv. Dithio-diglykolsäure in 50 ccm 2-n. Schwefelsäure elektrolysiert. Die Stromstärke war 5 Milliampere, der Versuch dauerte 23 Stdn. Nach dem Abschluß des Versuches wurde die Kathoden-Flüssigkeit analysiert⁴⁾. Sie enthielt 1.83 Milliäquiv. Mercaptosäure und 2.95 Milliäquiv. Mercaptosäure + unreduzierter Dithio-diglykolsäure. Die zugeführte Elektrizitätsmenge, die mit einem Kupfer-Coulometer bestimmt wurde, könnte 3.73 Milliäquiv. Säure reduzieren, wenn keine Wasserstoff-Entwicklung stattfände. Die gefundene Mercaptosäure erreichte somit nur 49% der möglichen Menge. Während des Versuches war eine bedeutende Menge des Gelösten aus der Kathoden-Flüssigkeit hinausdiffundiert, denn es wurden ja nur 2.95 Milliäquiv. statt 5.00 wiedergefunden. In Anbetracht der langen Versuchsdauer ist dies nicht besonders auffällig.

Bei einem zweiten Versuch wurden wieder 5.00 Milliäquiv. Dithio-diglykolsäure in 50 ccm 2-n. Schwefelsäure elektrolysiert. Die Stromstärke war etwa 0.02 Ampere, die Versuchsdauer 6 Stdn. Am Schluß des Versuches enthielt die Kathoden-Flüssigkeit 1.73 Milliäquiv. Mercaptosäure und 4.90 Milliäquiv. Mercaptosäure + Dithio-diglykolsäure. Von der zugeführten Elektrizitätsmenge waren 42% für die Reduktion verbraucht worden.

Reduktionsversuche an Blei-Kathoden.

Für die präparative Darstellung der Thio-glykolsäure durch Elektro-reduktion eignen sich, wie wir gesehen haben, die Platin-Kathoden nicht; vielmehr dürfte es besser sein, Blei-Kathoden zu verwenden. Ich habe einige solche Reduktionen ausgeführt, die durch Aufnahme von Strom-Ausbeuten und Kathoden-Potentialen in verschiedenen Stadien des Prozesses verfolgt wurden. Die während der Reduktionen zugeführten Elektrizitätsmengen wurden mittels eines Kupfer-Coulometers bestimmt. Nach Beendigung der Reduktion wurde die Kathoden-Flüssigkeit analysiert. Die bei den Versuchen verwendete Apparatur war im großen und ganzen der von verschiedenen Forschern für solche Untersuchungen verwendeten ähnlich. Die Kathode war ein Blei-Blech von der Größe 4×5 cm. Die Rückseite war paraffiniert. Die Anode war ein Kohlenstab. Die Kathoden-Flüssigkeit war eine Lösung von Dithio-diglykolsäure in 50 ccm 2-n. Schwefelsäure, die Anoden-Flüssigkeit eine Schwefelsäure von derselben Konzentration.

Die Resultate der verschiedenen Versuche ergeben sich aus den Tabellen 6 und 7.

In diesen Tabellen bedeuten:

- a Milliäquiv. Dithio-diglykolsäure, die im Kathodenraum vor der Reduktion vorhanden war,
- b Milliäquiv. Thio-glykolsäure im Kathodenraum nach der Reduktion,
- c Milliäquiv. Thio-glykolsäure + Dithio-diglykolsäure im Kathodenraum nach der Reduktion,
- D_K Stromdichte in Amp./qcm,
- S_1 Stromausbeute in %, aus der gefundenen Menge Thio-glykolsäure und der zugeführten Elektrizitätsmenge berechnet,

⁴⁾ In einem bekannten Teil der Lösung wurde die Mercaptosäure durch Titration mit Jodlösung bestimmt. Ein anderer Teil der Lösung wurde mit Cadmium in einem Cadmium-Reduktor behandelt. Dabei wurde die vorhandene Dithio-diglykolsäure reduziert. In der so erhaltenen Lösung wurde die Thio-glykolsäure bestimmt; hieraus ergibt sich dann die Summe Dithio-diglykolsäure + Thio-glykolsäure in der ursprünglichen Lösung.

S₂ Die ungefähre Menge (in %) der Dithio-diglykolsäure, die ohne Wasserstoff-Entwicklung, also mit 100-proz. Stromausbeute, reduziert wurde,
 Z Der Versuchsdauer in Stunden.

In Tabelle 6 habe ich die Strom-Dichte während der ganzen Reduktion konstant gehalten. Die Strom-Dichten sind so hoch, daß das Kathoden-Potential, gegen die Vergleichs-Elektrode gemessen, bei Beginn der Versuche etwa 0.5 Volt war. Es stieg dann langsam auf etwa 0.6 Volt, wonach die Steigerung plötzlich ein paar Zehntel Volt betrug und die Wasserstoff-Entwicklung eintrat. Danach wurde wieder ein langsames Steigen des Potentials beobachtet, bis die Reduktion beendet war. Die Reduktionen wurden abgebrochen, wenn die Gas-Analysen zeigten, daß sie beendet waren.

Tabelle 6.
 Reduktion von Dithio-diglykolsäure bei konstanter Stromdichte.

a	b	c	D _k	S ₁	S ₂	Z
5.00	4.98	4.96	0.005	72	10	2
5.00	4.89	4.90	0.005	72	10	2
15.0	13.49	14.95	0.010	71	80	2.5
25.0	22.9	23.2	0.005	81	90	7
25.0	24.2	24.0	0.010	72	90	4.5
100.0	97.0	—	0.020	79	90	8

Tabelle 7.
 Reduktion von Dithio-diglykolsäure bei konstantem Kathoden-Potential.

a	b	S ₁	Z
25.0	23.5	93	7
50.0	47.3	94	7
100.0	98.0	98	8

Die Versuche in Tabelle 7 wurden mit einem konstanten Kathoden-Potential von 0.55 ± 0.01 Volt ausgeführt. Sie wurden beendet, wenn das Coulometer zeigte, daß die theoretische Elektrizitätsmenge zugeführt worden war.

Aus sämtlichen Versuchen ersehen wir, daß die Dithio-diglykolsäure praktisch vollständig zu Thio-glykolsäure reduziert werden kann, wenn man Blei als Kathode benutzt. Die Reduktion kann entweder mit konstantem Kathoden-Potential oder mit konstanter Strom-Dichte ausgeführt werden. Die Strom-Ausbeuten sind im allgemeinen bei Reduktionen mit konstantem Kathoden-Potential etwas größer. Jedoch kann man gleich hohe Strom-Ausbeuten erhalten, wenn man mit genügend kleinen Strom-Dichten reduziert; der Versuch dauert dann aber länger.

Zusammenfassung.

Die Reduktion von Dithio-diglykolsäure an Platin- und Blei-Kathoden in 2-n. Schwefelsäure wurde mit Hilfe von Polarisations-Versuchen und direkten Reduktions-Versuchen studiert. Hierbei zeigte sich, daß für die elektrolytische Reduktion der Dithio-diglykolsäure die Blei-Kathode die geeignetere ist. Die Reduktion kann unter passenden Bedingungen mit den theoretischen Strom- und Material-Ausbeuten durchgeführt werden.

Lund, Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität.