

Über Arylthioglykolsäuren

von

P. Friedlaender und A. Chwala.

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums
in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1907.)

Anlässlich synthetischer Untersuchungen über schwefelhaltige Farbstoffe, über die zum Teil schon an anderer Stelle berichtet wurde,¹ stellte sich das Bedürfnis heraus, beliebig substituierte aromatische Merkaptane, respektive die daraus leicht erhältlichen entsprechenden Arylthioglykolsäuren, $X-S.CH_2COOH$ in präparativ bequemer Weise darzustellen.

Bei einer Durchsicht der einschlägigen Literatur sollte es allerdings scheinen, als ob an brauchbaren Methoden kein Mangel herrsche. Aromatische Merkaptane können erhalten werden:

1. Durch Reduktion aromatischer Sulfochloride. Die Reaktion verläuft in den meisten Fällen bei Einhaltung einiger Vorsichtsmaßregeln sehr glatt und ist bequem durchführbar, setzt aber die Darstellung der Sulfochloride voraus, die sich aus den entsprechenden Sulfosäuren bei zahlreichen Substitutionsderivaten gar nicht oder nur auf unbequemen Umwegen erhalten lassen. Sie versagt natürlich für Nitromerkaptane oder leicht reduzierbare Halogenderivate.

Das gleiche gilt für die Darstellung von Merkaptanen aus aromatischen Sulfoinsäuren, die bei obiger Reduktion als

¹ P. Friedlaender und F. Mauthner, *Zeitschr. für Farben- und Textilindustrie*, III, 333; P. Friedlaender, *Ber. der Deutschen chem. Ges.*, 39, 1060; P. Friedlaender, *Liebig's Annalen* 251, 390.

Zwischenprodukte auftreten, nach L. Gattermann¹ aber auch durch Zersetzung von Diazoverbindungen mit schwefliger Säure bei Gegenwart von Kupferpulver erhalten werden können. Diese Methode erfordert die Anwendung eines außerordentlich großen Überschusses von schwefliger Säure zur Erzielung guter Ausbeuten und die Isolierung der Sulfinensäuren (meist durch Ausschütteln) und ist für präparative Zwecke in einigermaßen größerem Maßstabe nicht bequem.

2. Das am häufigsten angewandte Verfahren basiert auf der von Leuckart beschriebenen Umsetzung von Diazoverbindungen mit xanthogensauren Salzen; die zunächst entstehenden sehr explosiven Xanthogendiazoniumverbindungen $X-N_2-S.CS.OC_2H_5$ zersetzen sich bekanntlich in der Hitze unter Stickstoffentwicklung zu den entsprechenden Xanthogenaten $X-S.CS.OC_2H_5$, die sich durch andauerndes Kochen mit konzentrierten Alkalien zu Merkaptanen verseifen lassen.

Der Methode haften präparativ zwei Mängel an. Die Zersetzung der Diazoverbindung verläuft durchaus nicht immer sehr glatt und bei etwas komplizierteren Derivaten erhält man meist sehr ungenügende Ausbeute an Xanthogenaten und die Verseifung der letzteren erfordert andauerndes Erhitzen mit konzentrierten (alkoholischen) Alkalien und ist deshalb bei alkaliempfindlichen Verbindungen nicht durchführbar.

Die Einwirkung aliphatischer wie aromatischer SH-Derivate auf Diazoniumverbindungen ist schon wiederholt und eingehend studiert worden und es ist sehr auffallend, wie leicht hierbei eine Bindung von Schwefel und Stickstoff zu $-N_2-S-$ eintritt.

Schon beim Behandeln von Diazoniumlösungen mit Schwefelwasserstoff entstehen Diazosulfide verschiedener Zusammensetzung,² $X-N_2.SHS_2$, $(X-N_2)_2S$ und $(X-N_2)_2S_2$, und bei Einwirkung von Äthyl-³ oder Phenylmerkaptan⁴

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 32, 1137.

² E. Bamberger und Kraus, Ber. der Deutschen chem. Ges., 29, 272; A. Hantzsch und Freese, *ibid.*, 28, 3237; C. Graebe und W. Mann, *ibid.*, 15, 1683; D. R. P. 69073; *Frld.*, III, 903.

³ Stadler, *ibid.*, 17, 2075; C. Graebe und Schultess, *Ann.*, 263, 1; J. Ziegler, Ber. der Deutschen chem. Ges., 23, 2471.

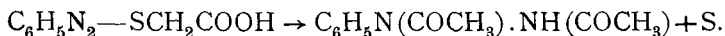
⁴ *Ibid.*, 28, 1205.

bilden sich die entsprechenden Derivate $X-N_2-SC_2H_5$, $X-N_2-SC_6H_5$ in anscheinend quantitativer Ausbeute. Die Zersetzung dieser zum Teil gefährlich explosiven Verbindungen verläuft aber gerade bei den einfacheren sehr komplex und scheint sich nur für die Gewinnung von Diphenylsulfiden aus Diazoverbindungen und Phenylmerkaptanen zu eignen.

Trotz dieser nicht sehr ermutigenden Erfahrungen haben wir noch einige weitere HS-Verbindungen mit Diazoniumsalzen zur Umsetzung gebracht, in der Hoffnung, glattere Zersetzungen zu erhalten.

Zunächst die nach den Angaben von R. Schiff¹ leicht in beliebiger Menge erhältliche Thioessigsäure $CH_3.COSH$. Die Umsetzung mit Diazoniumsalzen verläuft auch hier fast quantitativ. Die entstehenden Thioacetate von der Zusammensetzung $X-N_2-SCOCH_3$ sind meist gut charakterisierte, schön kristallisierende Verbindungen, die, wenn auch leicht zersetzlich und nur wenige Tage haltbar, doch die entsprechenden Schwefelwasserstoff- und Äthylmerkaptanderivate an Beständigkeit weit übertreffen.

Leider verläuft die Zersetzung derselben in den verschiedensten Lösungsmitteln stets sehr komplex (wie bei den Schwefelwasserstoffderivaten) und unsere Erwartung, zu leicht verseifbaren Acetylmerkaptanen $X-S.COCH_3$ zu gelangen, erfüllte sich nicht. Eine leidlich glatte Umsetzung erhielten wir nur beim Erwärmen mit Thioessigsäure selbst. Aber das gewünschte Resultat tritt hier nicht ein: unter Abscheidung von Schwefel bilden sich acetylierte Phenylhydrazine, so daß also die Thioessigsäure hier gleichzeitig reduzierend und acetylierend einwirkt:

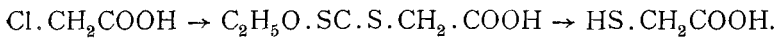


Wesentlich bessere Ergebnisse erhielten wir bei Verwendung von Thioglykolsäure $HS.CH_2COOH$. Für die Darstellung dieser Säure lag eine neuere Arbeit von B. Holmberg² vor, welcher Chloressigsäure mit Xanthogenaten in glatter

¹ Ibid., 28, 1205.

² Journal für prakt. Chemie [2], 71, 264.

Reaktion zu Xanthogenessigsäure umsetzte und letztere durch Alkalien oder Ammoniak zu Thioglykolsäure verseifte:



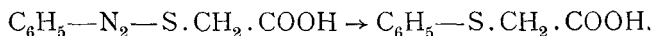
Nach Abschluß unserer Untersuchung veröffentlichten dann P. Clason und T. Carlsen¹ ein wesentlich einfacheres Verfahren, nach welchem es gelingt, bei Einhaltung bestimmter Konzentrationen, Chloressigsäure mit Kaliumsulfhydrat in wässriger Lösung fast quantitativ zu Thioglykolsäure umzusetzen und die Bildung von Thiodiglykolsäure $\text{S}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ zu vermeiden.

Wir hatten mit dem gleichen Endresultat eine Methode ausgearbeitet, welche, mindestens ebenso einfach durchführbar, hier kurz wiedergegeben sei. 48 g technisches Schwefelnatrium ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$) werden in einer Porzellanschale zum Schmelzen erwärmt und darin 6 g Schwefelblumen gelöst. In die noch warme Lösung des Natriumdisulfids gibt man eine konzentrierte Lösung von 40 g Chloressigsäure, die mit Soda genau neutralisiert war. Die Umsetzung erfolgt unter starker Wärmeentwicklung und ist nach wenigen Minuten (bei zirka 100°) beendet, wenn eine Probe beim Ansäuern weder Schwefel- noch Schwefelwasserstoffabscheidung zeigt. Die Lösung enthält nun in fast quantitativer Ausbeute das Natronsalz der Dithioglykolsäure $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, die man nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure durch Ausäthern als farblosen, im Vakuum erstarrenden Sirup isolieren kann. Für die Gewinnung von Thioglykolsäure ist die Abscheidung indes nicht erforderlich; man säuert vielmehr an und trägt etwas mehr als die berechnete Menge Zinkstaub bis zur deutlichen Wasserstoffentwicklung ein, wodurch die Dithiosäure glatt zu Thioglykolsäure reduziert wird. Zu unseren Versuchen benutzten wir meist diese Lösung, da der Gehalt an Zinksalzen nicht störend wirkte. Bedarf man reiner konzentrierter Säure, so schüttelt man dieselbe aus der sauren Lösung mit Äther aus und destilliert einmal im Vakuum. Als festes kristallinisches Zinknatriumsalz läßt sich die Säure auch durch Aussalzen

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 39, 702.

ihrer fast neutralisierten Lösung mit Kochsalz gewinnen. Das in Kochsalzlösung fast unlösliche, in Wasser schwer lösliche Salz läßt sich trocken sehr lange ohne merkliche Oxydation (zu Dithiosäure) aufheben und sein Gehalt an Thioglykolsäure wird zweckmäßig durch Titration mit $\frac{1}{10}$ normaler Jödlösung bestimmt.

Die wässerige Lösung der so leicht und in beliebiger Menge erhältlichen Thioglykolsäure setzt sich mit Lösungen von Diazoniumsalzen glatt und quantitativ um unter Bildung von gut charakterisierten Thioglykolaten der Formel $X-N_2-SCH_2COOH$, die in Wasser fast durchgängig schwer löslich sind und sich meist in kristallinischer Form abscheiden. Im Gegensatz zu den Diazothioacetaten sind diese Verbindungen starke Säuren, die mit Alkalien meist gut kristallisierende, leicht lösliche Salze bilden. Die freien Säuren wie ihre Salze sind von einer auffallenden Beständigkeit und lassen sich in reinem Zustande anscheinend unbegrenzt lange ohne Zersetzung aufheben. Diese tritt erst bei höherer Temperatur ein. Beim trockenen Erhitzen verpuffen sie in ungefährlicher Weise; beim Erhitzen ihrer Lösungen in Wasser oder indifferenten Lösungsmitteln verlieren sie Stickstoff und gehen in die entsprechenden Arylthioglykolsäuren über:



Diese Zersetzung erfolgt in vielen Fällen, anscheinend namentlich dann, wenn der Benzolkern noch andere saure Gruppen (OH, COOH) enthält, fast quantitativ, fast stets aber mit einer solchen Ausbeute, daß die Darstellung der aromatischen Thioglykolsäuren auf diesem Wege zu einer präparativ bequemen und schnell durchführbaren Operation wird und vor der Verwendung der entsprechenden Merkaptane bedeutende Vorzüge bietet.

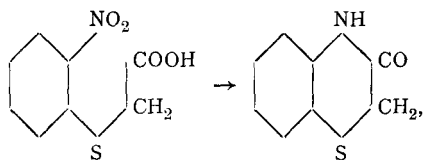
Im experimentellen Teile sind eine Reihe neuer, nach dieser Methode dargestellter Säuren eingehend beschrieben.

Nur für eine spezielle Gruppe substituierter Arylthioglykolsäuren fanden wir einen noch wesentlich bequemeren Weg. Es zeigte sich nämlich, daß diejenigen Chlornitro- und Chlor-dinitrobenzole, deren Reaktionsfähigkeit gegen Alkalien,

Ammoniak und Basen schon lange bekannt und technisch ausgenutzt wird — in erster Linie *o*- und *p*-Chlornitrobenzol und 2,4-Dinitrochlorbenzol — auch mit Thioglykolsäure sehr leicht reagieren unter Bildung von *o*- und *p*-Nitro-, respektive 2,4-Dinitrophenylthioglykolsäure. Im Hinblick auf die stark reduzierenden Eigenschaften der Thioglykolsäure war dieser Reaktionsverlauf nicht mit Sicherheit vorauszusehen und in der Tat bilden sich bei unvorsichtigem Arbeiten leicht größere Mengen von Azo- und Azoxyverbindungen durch Reduktion der Nitrogruppen.

Ebenso leicht reagiert *o*-Dinitrobenzol mit Thioglykolsäure.

Durch Reduktion dieser Nitrothioglykolsäuren erhielten wir die entsprechenden Amidoarylthioglykolsäuren, von denen die *o*-Derivate außerordentlich leicht unter Wasserabspaltung in ihre inneren ringförmigen Anhydride übergehen; so entsteht aus *o*-Nitrophenylthioglykolsäure das innere Anhydrid der *o*-Amidophenylthioglykolsäure:



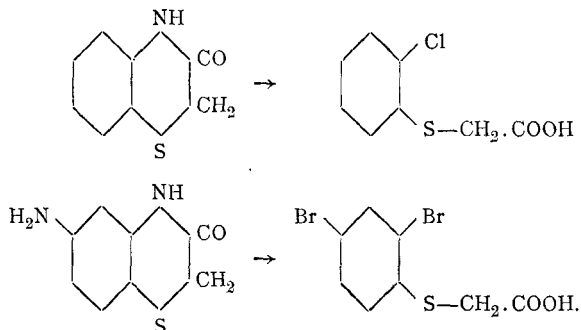
das bereits vor längerer Zeit von A. W. Hofmann¹ aus *o*-Amidophenylmerkaptan und Chloressigsäure erhalten wurde, und speziell für diese Verbindung ist der letztere Weg vorzuziehen, da sich *o*-Amidophenylmerkaptan, respektive dessen Disulfid, aus Anilin und Schwefel sehr leicht darstellen läßt und die Reaktion mit Chloressigsäure bedeutend vereinfacht werden konnte.²

Wie bereits gezeigt wurde, läßt sich das Amidoanhydrid als substituiertes Acetanilid leicht wieder aufspalten und die freie Amidogruppe dann unter bestimmten, bereits präzisieren Bedingungen diazotieren. Die *o*-Cyanphenylthioglykol-

¹ Berl. Ber., 13, 1234.

² P. Friedlaender und V. Laske, Lieb. Ann. 251, 412.

säure¹ wurde bereits an anderer Stelle beschrieben. In analoger Weise gewinnt man mittels der Sandmeyer'schen Reaktion die *o*-Halogenthioglykolsäuren und durch zweimalige Anwendung derselben auf 2,4-Diamidophenylthioglykolsäuren lassen sich, wie vorauszusehen, beide Amidgruppen durch anderweitige Substituenten ersetzen:



Die Darstellung der Nitro- und Amidothioglykolsäure aus Nitrochlorbenzolen wurde zum großen Teil von Herrn Z. Slubek² durchgeführt, dessen Anteil an den Untersuchungen nachstehend im experimentellen Teile angemerkt ist (Sl.).

Diazothioacetverbindungen.

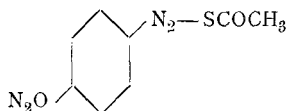
Versetzt man eine nicht zu verdünnte wässrige Lösung von Benzoldiazoniumchlorid in der Kälte mit einer schwefelwasserstofffreien Lösung von Thioessigsäure, so scheidet sich fast momentan ein farbloses Öl ab, dessen Isolierung und Reinigung aber nicht gelang, da es sich nach ganz kurzer Zeit unter Stickstoffentwicklung zu zersetzen beginnt. Analoge Ausscheidungen erhält man mit Thioessigsäure und fast allen untersuchten Diazoniumverbindungen; diejenigen, welche gleichzeitig saure Gruppen enthalten, scheinen besonders zersetzlich zu sein.

Die Verbindungen aus substituierten Benzoldiazoniumverbindungen sind meist fest und kristallisierbar; unter ihnen

¹ P. Friedlaender und V. Laske, l. c.

² Inauguraldissertation, Zürich 1907.

wählten wir zur Feststellung der Zusammensetzung und der Reaktionen als relativ am wenigsten zersetzlich die Verbindungen aus diazotiertem *p*-Bromanilin und *p*-Nitroanilin.



p-Nitrobenzoldiazothioacetat.

Auf Zusatz von wässriger Thioessigsäure zu einer schwach sauren Lösung von Nitrobenzoldiazoniumchlorid scheidet sich sofort ein dichter eigelber Niederschlag aus, der sich gut filtrieren läßt. Enthält dagegen die Thioessigsäure etwas Schwefelwasserstoff, so backt der Niederschlag leicht zu einem orange- bis braungelben Kuchen zusammen und ist dann explosionsgefährlich, während normalerweise keine bedenklichen Zersetzungen beobachtet werden konnten. Wir verfahren in folgender Weise:

5 g *p*-Nitroanilin wurden mit 3 Mol. Salzsäure, möglichst wenig Wasser und 2·5 g Natriumnitrit in üblicher Weise diazotiert, unter starker Kühlung (-5°) mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von Thioessigsäure versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Nach kurzem Stehen saugt man ab, wäscht mit Eiswasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und trocknet auf porösen Tonplatten. Ausbeute 6·7 bis 6·8 g = 80 bis 85% der Theorie. Starke Verdünnung der Diazolösung sowie Überschuß von Mineralsäure drücken die Ausbeute etwas herab.

Zur weiteren Reinigung löst man den (zweckmäßig nicht ganz getrockneten) Niederschlag in wenig Chloroform, trocknet kurz mit entwässertem Glaubersalz, versetzt mit Ligroin bis zur Trübung und läßt auf flachen Schalen verdunsten. Es scheiden sich schön hellgelbe Nadeln aus, die sich lufttrocken auch bei Sommertemperatur 2 bis 3 Wochen aufbewahren lassen. Ihre Lösung zersetzt sich schon nach wenigen Stunden. Die Verbindung ist in Benzol, Alkohol, Chloroform und Thioessigsäure leicht löslich, wenig in Petroleumäther und Ligroin,

nicht in Wasser, wässrigen Alkalien und Säuren, mit denen aber unter Dunkelrotbraunfärbung schnell Zersetzung eintritt.

Mit alkalischem β -Naphtol tritt keine Farbstoffbildung ein. Die alkoholischen und Benzollösungen neigen besonders zur Zersetzung. Bei trockenem Erhitzen verpufft die Substanz in ungefährlicher Weise.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0·2896 g Substanz lieferten	0·4465 g CO ₂ und	0·0852 g H ₂ O.
II. 0·2134 g	»	» 0·3346 g CO ₂ und 0·0662 g H ₂ O.
III. 0·1511 g	»	» 24·9 cm ³ N bei 23° C. und 753 mm.
IV. 0·2862 g	»	» 47·9 cm ³ N bei 23° C. und 754 mm.
V. 0·1487 g	»	» 0·1511 g BaSO ₄ .
VI. 0·1500 g	»	» 0·1576 g BaSO ₄ .

In 100 Teilen:

		Berechnet für	
		C ₆ H ₄ < $\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{COCH}_3 \end{matrix}$ (1)	
		(4)	
		C ₆ H ₄ < $\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{COCH}_3 \end{matrix}$	
		C ₆ H ₄ < $\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{COCH}_3 \end{matrix}$	
	Gefunden		
C	42·06	42·72	42·60
H	3·22	3·36	3·16
N	18·46	18·7	18·65
S	14·32	14·4	14·24

Wir bemühten uns nun, unter den verschiedensten Bedingungen eine Zersetzung herbeizuführen, durch welche die Stickstoffatome einfach eliminiert und —S—COCH₃ mit dem Benzolkern in direkte Bindung gebracht würde, aber ohne Erfolg.

Einwirkung wässriger Reagenzien führt zu unerquicklichen dunkelbraunen Harzen; desgleichen die Zersetzung mit wasserfreien indifferenten Lösungsmitteln, wie Ligroin, Äther oder Nitrobenzol. Da hiebei größere Mengen freien Schwefels nachgewiesen werden konnten, mithin das gewünschte Resultat nicht erzielt war, verzichteten wir auf die schwierige Aufarbeitung der Zersetzungsprodukte. Etwas glattere Umsetzungen wurden beobachtet beim Erwärmen mit Alkohol, alkoholischer Jodlösung, endlich mit Thioessigsäure.

1. Die alkoholische Lösung zersetzt sich beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung, Abscheidung von kristallisiertem Schwefel und Auftreten von Aldehydgeruch; bei der Dampfdestillation geht als Hauptprodukt der Reaktion Nitrobenzol

über, das also seine Entstehung der normalen Zersetzung der Diazoverbindungen mit Alkohol verdankt.

2. Versetzt man eine alkoholische Lösung von 2 g der Diazoverbindung mit einer alkoholischen Lösung von 1 g Jod, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoffentwicklung und Aufhellung ein. Bei der Wasserdampfdestillation ist Nitrobenzol nachweisbar. Der Rückstand derselben wird durch Umkristallisieren aus Alkohol von Schwefel getrennt und so in schönen hellgelben Nadeln erhalten, die bei 172° schmelzen und alle Reaktionen des bekannten *p*-Jodnitrobenzols zeigen (Ausbeute zirka 1 g). In der alkoholischen Mutterlauge derselben ist eine kristallisierende schwefelhaltige Substanz vom Schmelzpunkt 125° enthalten, deren Menge (0·05 bis 0·1 g) zur näheren Untersuchung nicht ausreichte.

3. Die Zersetzung des Diazothioacetats mit wasserfreier Thioessigsäure wurde in der Hoffnung unternommen, den Schwefel unter Stickstoffabspaltung zu konservieren. Die Reaktion gab aber gerade das umgekehrte Resultat.

Die Versuchsergebnisse aufzuklären, war zunächst etwas umständlich, da je nach der Ausführung Gemische verschiedener Substanzen erhalten wurden, die aber, wie sich schließlich herausstellte, im nahen Zusammenhange stehen. Das Hauptreaktionsprodukt der Umsetzung bei Anwendung überschüssiger reiner Thioessigsäure ist in den meisten Fällen eine Verbindung $C_{10}H_{11}N_3O_4$, die, wie aus ihren weiter unten angegebenen Zersetzungen hervorgeht, zweifellos als Diacetylnitrophenylhydrazin $C_6H_4NO_2-N_2H.(COCH_3)_2$ aufzufassen ist; daneben können sich aber in mehr oder weniger großer Menge auch Mono- und wahrscheinlich auch Triacetylnitrophenylhydrazin sowie etwas Nitroacetanilid bilden.

5 g Nitrobenzoldiazothioacetat werden einige Zeit mit 10 g trockener Thioessigsäure erwärmt. Unbedeutende Gasentwicklung. Bei mehrmaligem Umkristallisieren der dickflüssigen Reaktionsmasse aus verdünntem Alkohol, wobei zirka 1 g Schwefel zurückbleibt, resultieren anscheinend einheitliche, gelbe, flache Nadeln (3 g), die recht scharf bei 184·5° schmolzen, sich durch ihr Verhalten gegen verdünnte eiskalte Natronlauge aber als inhomogen erwiesen. Der größte Teil geht mit dunkelroter

Farbe in Lösung und bei sofortigem Ausfällen des Filtrats mit Säure und Umkristallisieren aus Alkohol erhält man haarfeine, schwach gelb gefärbte Nadelchen, die den konstanten scharfen Schmelzpunkt 181.5° zeigen, schwefelfrei sind und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

- I. 0.1211 g Substanz lieferten 19.4 cm^3 N bei 28° C. und 758.3 mm.
 II. 0.1525 g » » 0.2663 g CO_2 und $0.0599\text{ g H}_2\text{O.}$
 III. 0.1639 g » » 26.85 cm^3 N bei 28° C. und 758.2 mm.
 IV. 0.1320 g » » 0.2456 g CO_2 und $0.0523\text{ g H}_2\text{O.}$
 V. 0.1857 g » » 0.3451 g CO_2 und $0.07203\text{ g H}_2\text{O.}$
 VI. 0.2001 g » » 0.3701_7 g CO_2 und $0.0819\text{ g H}_2\text{O.}$

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$
C	(47.63)	50.75	50.67	50.70	50.85
H	4.79	4.40	4.31	4.55	4.24
N	17.79	17.59	—	—	17.78

Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Wasser, warmem Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin. Von Natronlauge und Soda wird sie leicht, von Ammoniak etwas schwieriger mit dunkelroter Farbe aufgenommen und durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Beim Erwärmen tritt unter Dunkelfärbung Zersetzung ein.

Bei längerem Kochen mit Zinn und Salzsäure wird die Substanz reduziert; aus der entfärbten Lösung scheiden sich weiße glänzende Blättchen aus, die als das Zinndoppelsalz des *p*-Phenylendiamins erkannt wurden. In üblicher Weise isoliert zeigte es den Schmelzpunkt 135° und die bekannten charakteristischen Farbenreaktionen.

Die Konstitution der Verbindung ergibt sich zweifellos aus ihrem Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure. Beim Kochen damit tritt schon nach kurzer Zeit Verseifung ein unter Abspaltung von Essigsäure und aus der roten Lösung scheiden sich beim Erkalten lange rote Nadeln von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin ab. Dasselbe wurde durch Neutralisieren mit Natronlauge, zum Schlusse mit Bicarbonat oder Acetat, in Freiheit gesetzt und durch Umkristallisieren aus verdünntem

Alkohol in gelbbraunen, violettglänzenden, verfilzten Nadelchen, aus Benzol oder Ligroin in goldglänzenden kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 157° erhalten. Es besitzt die bekannten Eigenschaften und wurde überdies noch durch Überführung in die Nitrophenylhydrazone des Acetons (Schmelzpunkt 148°) und Salicylaldehyds (Schmelzpunkt 233°) identifiziert. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

- I. 0·0845 g Substanz lieferten $21\cdot5\text{ cm}^3$ N bei $22\cdot2^\circ$ C. und 736 mm.
 II. 0·0922 g » » $22\cdot25\text{ cm}^3$ N bei 18° C. und 747·8 mm.
 III. 0·1056 g » » $26\cdot9\text{ cm}^3$ N bei 28° C. und 747·75 mm.
 IV. 0·1000 g » » 0·1727 g CO_2 und 0·0451 g H_2O .
 V. 0·1989 g » » 0·3445 g CO_2 und 0·0869 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
				$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{NH}\cdot\text{NH}_2 \end{cases}$
C	47·08	47·12	—	47·06
H	5·00	4·79	—	4·58
N	27·58	27·31	27·49	27·45

Der bei der Zersetzung von *p*-Nitrobenzoldiazothioacetat als Nebenprodukt in geringer Menge (aus 5 g zirka 0·15 g) konstatierte, in Alkali unlösliche Körper wird durch Umkristallisieren aus Alkohol in schönen, glänzenden, bei 208° schmelzenden Nadelchen erhalten. Sein Verhalten beim Kochen mit Säuren oder mäßig verdünnten Alkalien erwies ihn als Acetylverbindung, bei deren Verseifung eine gelbe, schwach basische Verbindung vom Schmelzpunkt 147° erhalten wurde, die mit *p*-Nitranilin identisch ist. In dem Nebenprodukt liegt daher *p*-Nitracetanilid vor, womit auch eine Stickstoffbestimmung übereinstimmende Werte ergab.

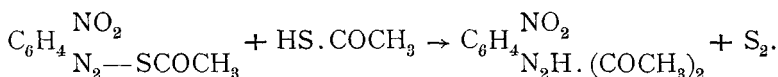
0·0861 g Substanz lieferten $11\cdot8\text{ cm}^3$ N bei 26° und 758 mm.

In 100 Teilen:

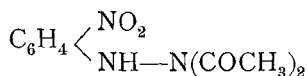
	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{NH}\cdot\text{COCH}_3 \end{cases}$
N	15·21	15·55

Der Hauptreaktionsverlauf der Zersetzung des Diazothioacetats ist hiedurch aufgeklärt. Thioessigsäure wirkt gleich-

zeitig reduzierend und acetylierend und die Umsetzung läßt sich durch die Gleichung ausdrücken:



Das entstehende, noch nicht beschriebene Diacetyl-*p*-nitrophenylhydrazin dürfte wohl, wegen seiner Alkalilöslichkeit, als unsymmetrische Diacetylverbindung von der Formel



aufzufassen sein.

Es erscheint nun auch ohneweiters verständlich, daß bisweilen, anscheinend bei Verwendung nicht ganz reiner wasserhaltiger Thioessigsäure, bei der Zersetzung neben der Diacetylverbindung auch die bekannte alkalilösliche Monoacetylverbindung des *p*-Nitrophenylhydrazins konstatiert werden konnte, die einmal sogar an Menge überwog. Durch häufiges Umkristallisieren erhielten wir sie schließlich von konstanten Schmelzpunkt 205°. Zur Sicherheit wurde die Verbindung analysiert:

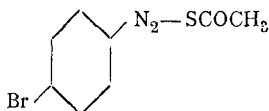
I. 0·1231 g	Substanz	lieferten	0·2259 g	CO ₂	und	0·0526 g	H ₂ O.
II. 0·1472 g	»	»	0·2682 g	CO ₂	und	0·0545 g	H ₂ O.
III. 0·2001 g	»	»	0·3631 g	CO ₂	und	0·0882 g	H ₂ O.
IV. 0·1400 g	»	»	26·85 cm ³	N bei 18°	und	742 mm.	
V. 0·2023 g	»	»	36·95 cm ³	N bei 14°	und	738 mm.	
VI. 0·1823 g	«	»	33·2 cm ³	N bei 13°	und	736 mm.	

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
				$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \left\langle \\ \text{NH.NH.COCH}_3 \end{array}$ (1)
				$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \left\langle \\ \text{NH.NH.COCH}_3 \end{array}$ (4)
C	50·10	49·71	49·52	49·63
H	4·75	4·2	4·92	4·88
N	21·01	20·90	21·41	21·54

Endlich wurden bisweilen, namentlich beim Verdampfen der Thioessigsäure aus der Reaktionsmasse zur Trockne auf dem Wasserbade, auch Verbindungen aus den Mutterlaugen erhalten, welche niedriger (zirka 155°) schmolzen und bei der Verbrennung nicht ganz konstante Zahlen gaben; vermutlich

bestanden sie zum großen Teil aus der von E. Hyde¹ durch energisches Acetylieren von *p*-Nitrophenylhydrazin erhaltenen Triacetylverbindung, da sie beim Verseifen mit Salzsäure gleichfalls *p*-Nitrophenylhydrazin lieferten. Bevor letztere Verbindung als die Muttersubstanz sämtlicher Umsetzungsprodukte erkannt war, gestaltete sich die Isolierung der einzelnen zu einer recht langwierigen Aufgabe.



***p*-Brombenzoldiazothioacetat.**

Die Erscheinungen bei Zusatz von Thioessigsäure zu einer Lösung von *p*-Brombenzoldiazoniumchlorid sind den bei der *p*-Nitroverbindung beschriebenen außerordentlich ähnlich. Der entstehende eigelbe Niederschlag wird nach Absaugen und Auswaschen mit Äther aufgenommen und aus der getrockneten Lösung durch Ligroin in gelben seidglänzenden Nadelchen abgeschieden, die sich in ganz reinem, trockenem Zustande zirka eine Woche ohne erhebliche Zersetzung aufheben lassen. Die Ausbeute nähert sich der berechneten; die Löslichkeitsverhältnisse sind fast die gleichen wie bei der *p*-Nitroverbindung.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0·2778 *g* Substanz lieferten 0·1993 *g* AgBr.
- II. 0·1067 *g* > > 0·0942 *g* BaSO₄.
- III. 0·1211 *g* > > 11·9 *cm*³ N bei 24° C. und 754 *mm*.
- IV. 0·2002 *g* > > 0·2707 *g* CO₂ und 0·0486 *g* H₂O.
- V. 0·1882 *g* > > 0·2725 *g* CO₂ und 0·0525 *g* H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
			C ₆ H ₄ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{N}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{COCH}_3 \end{array} \right.$
C	37·1	37·3	37·64
H	2·7	2·9	2·7
N	10·9	—	10·81
S	12·12	—	12·33
Br	30·42	—	30·82

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 32, 1812.

Auch die Zersetzung des Thioacetats verläuft durchaus analog der bei der Nitroverbindung beschriebenen. Auf Zusatz von alkoholischer Jodlösung (1 g Jod auf 2·5 g Diazothioacetat) entwickelt sich unter Entfärbung schon bei gelindem Erwärmen Stickstoff und aus der Lösung scheidet sich ein Gemenge von Schwefel und kristallisiertem *p*-Jodbrombenzol aus, das durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Wasserdampfdestillation in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 92·5° rein erhalten wird.

0·1000 g Substanz gaben 0·0924 g CO₂ und 0·01609 g H₂O.

0·0571 g > > 0·0825 g AgJ+AgBr.

0·1152 g > > 0·1671 g AgJ+AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₆ H ₃ BrJ
C	25·22	—	25·44
H	1·79	—	1·41
Br+J	72·92	72·98	73·15

Die Zersetzung des Thioacetats mit der doppelten Menge Thioessigsäure auf dem Wasserbade führt zur Bildung von Monoacetyl-*p*-bromphenylhydrazin, das nach dem Verdunsten der überschüssigen Thioessigsäure neben Schwefel als gelbbraunes, allmählich erstarrendes Öl erhalten wird, von sehr kleinen Mengen einer alkalilöslichen Substanz (Bromphenol?) durch Behandeln mit Natronlauge und durch Umkristallisieren aus Alkohol vom Schwefel getrennt und nur mit ziemlichem Verlust rein erhalten wird (0·9 g aus 5 g Diazo-Verbindung). Bräunliche Blättchen vom Schmelzpunkt 160 bis 161°. Die Analyse ergab:

I. 0·1001 g Substanz lieferten 0·0842 g Ag Br.

II. 0·1000 g > > 11·05 cm³ N bei 20° und 740 mm.

III. 0·1000 g > > 11·07 cm³ N bei 18° und 738 mm.

IV. 0·1000 g > > 0·1534 g CO₂ und 0·0361 g H₂O.

V. 0·1232 g > > 0·1879 g CO₂ und 0·0463 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₆ H ₄ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{array} \right.$
C	41·85	41·70	41·92
H	4·01	4·19	3·93
N	12·33	12·38	12·33
Br	35·82	—	34·96

Durch Verseifen mit Salzsäure in üblicher Weise erhielten wir daraus das bereits bekannte *p*-Bromphenylhydrazin, das aus Ligroin in langen, gelblichen, verfilzten Nadeln kristallisiert. Schmelzpunkt 105°. Die Analyse ergab die erwarteten Zahlen.

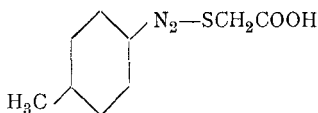
0·1000 <i>g</i> Substanz	lieferten	0·1405 <i>g</i> CO ₂	und	0·0315 <i>g</i> H ₂ O.
0·1224 <i>g</i>	»	0·1713 <i>g</i> CO ₂	und	0·03857 <i>g</i> H ₂ O.
0·1182 <i>g</i>	»	0·1178 <i>g</i> AgBr.		
0·1000 <i>g</i>	»	0·1002 <i>g</i> AgBr.		
0·1059 <i>g</i>	»	14·4 <i>cm</i> ³ N	bei	21·6° C. und 748 <i>mm</i> .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
			C ₆ H ₄ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{NH}\cdot\text{NH}_2 \end{array} \right.$ (1) (4)
C	38·32	38·22	38·5
H	3·51	3·49	3·74
N	15·15	—	14·97
Br	42·62	42·65	42·72

Diazothioglykolsäuren.

Die Reaktion zwischen Diazoniumsalzen und Thio-
glykolsäure (verg. p. 251) verläuft in allen von uns beob-
achteten Fällen so gleichmäßig, daß wir uns darauf beschränken
durften, die typischen Eigenschaften und die Zusammensetzung
der entstehenden Diazothioglykolate, die sich nur durch die
Leichtigkeit ihrer Zersetzung voneinander unterscheiden, an
einigen besonders günstigen Beispielen zu studieren.



p-Toluoldiazothioglykolsäure.

Zu einer in der üblichen Weise aus 11 *g* *p*-Toluidin her-
gestellten, möglichst neutralen und mit etwas Natriumacetat
versetzten Lösung von Toluoldiazoniumchlorid fügt man bei
0° eine Lösung von zirka 10 *g* Thio-*glykolsäure*, filtriert nach

kurzem Stehen den voluminösen, gelben, kristallinischen Niederschlag ab, wäscht mit Eiswasser und trocknet auf Ton. Zur völligen Reinigung genügt Auskristallisieren aus ätherischer Lösung nach Zusatz von Ligroin, wobei die Verbindung in langen gelben Nadeln resultiert, die sich trocken bei Sommer-temperatur zirka 10 bis 14 Tage ohne Veränderung aufheben lassen. Ausbeute 15.5 g ($= 82\%$ der theoretischen), die sich bei Verarbeitung größerer Mengen auf über 90% steigern läßt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1899 g Substanz lieferten 0.3601 g CO_2 , $0.1194\text{ g H}_2\text{O}$ und 0.1799 g BaSO_4 (Dennstedt).

0.2000 g Substanz lieferten 0.2193 g BaSO_4 (Carius).

0.1588 g „ „ „ „ $21.88\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 27° und 748 mm .

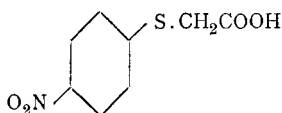
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{N}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}\right.$
C	51.68 ¹	—	51.48
H	6.97 ¹	—	4.78
N	—	13.46	13.34
S	13.03 ¹	15.02	15.23

Die Verbindung löst sich sehr leicht in Benzol, Äther, Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Ligroin, auch von Wasser von 40 bis 50° wird sie ziemlich leicht, zunächst ohne Zersetzung aufgenommen. Alkalien lösen in der Kälte ohne Zersetzung zu den entsprechenden Salzen, aus nicht zu verdünnter Lösung scheidet Kochsalz das im festen trockenen Zustande recht beständige kristallinische Natronsalz $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{N}_2\text{SCH}_2\text{COONa} \end{array}\right.$ ab. Bei 70 bis 80° entwickeln alle Lösungen Stickstoff unter Bildung von Tolythioglykolsäure.

¹ Wir führen diese Verbrennung, die nach der eleganten und bequemen Methode von Dennstedt ausgeführt wurde, hier an, um die Bemerkung daran zu knüpfen, daß es uns nicht gelang, bei diesen und anderen leicht zersetzlichen und stark schwefelhaltigen Substanzen mit Sicherheit gut stimmende Zahlen zu erhalten, da die schweflige Säure im PbO_2 -Schiffchen häufig nicht vollständig zurückgehalten und daher S zu niedrig, H (und bisweilen auch C) zu hoch gefunden wird.

Bei trockenem Erhitzen verpufft die Verbindung schwach. Starke Mineralsäuren zersetzen unter Bildung von Diazoniumsalzen.



p-Nitrobenzoldiazothioglykolsäure.

Die Darstellung der Verbindung ist durchaus analog der des *p*-Tolylderivats. Eine Reinigung des Niederschlages, die aber für die weitere Verarbeitung auf *p*-Nitrophenylthioglykolsäure überflüssig ist, kann vorgenommen werden durch Umkristallisieren aus Äther oder durch Überführung in das schön kristallisierende, auffallend beständige Natronsalz.

Man suspendiert zu diesem Zwecke die abfiltrierte und ausgewaschene Diazothioglykolsäure in Wasser von 40 bis 45°, löst durch Zusatz der genügenden Menge Ammoniak, filtriert von kleinen Mengen Verunreinigungen ab und versetzt das Filtrat noch lauwarm mit Kochsalzlösung bis zur beginnenden Ausscheidung. Beim Abkühlen erfolgt eine reichliche Kristallisation des Natriumsalzes in Form schöner, glänzender, bräunlichgelber Blättchen. Abgesaugt und auf Ton getrocknet ist dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur unverändert haltbar. Ein Präparat erwies sich nach einem Jahre noch völlig unzersetzt. Eine Natriumbestimmung wurde wegen lebhaften Verpuffens beim Erhitzen für sich oder mit Schwefelsäure in der Weise ausgeführt, daß eine abgewogene Menge in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wurde, worauf im Filtrat das Natrium durch Eindampfen und Abrauchen mit H_2SO_4 bestimmt wurde.

0·2501 g Substanz lieferten 0·0648 g Na_2SO_4 .

In 100 Teilen:

Gefunden
Na 9·00

Berechnet für
 C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ N_2S \cdot CH_2COONa \end{array} \right.$
8·77

Das Natriumsalz ist mit hellgelber Farbe in Wasser leicht, in Kochsalzlösung sehr schwer löslich; Säuren fällen aus der Lösung die freie Säure als hellgelben, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag aus. Sie löst sich ziemlich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin und kann durch Verdunsten der Lösung in Äther oder Chloroform in schön ausgebildeten, gelben, recht beständigen Kristallen erhalten werden.

Wie das *p*-Toluidin und das *p*-Nitroanilin haben wir noch eine größere Anzahl anderer aromatischer Amine über ihre Diazoverbindungen in die entsprechenden Diazothioglykolate in der vorstehend beschriebenen Weise übergeführt. Von derartigen Verbindungen wurde das Diazothioglykolat der Anthranilsäure bereits näher beschrieben.¹ Da wir die übrigen ausschließlich als Durchgangsprodukte für die Darstellung der entsprechenden Arylthioglykolsäuren benutzten, haben wir bei der Gleichförmigkeit ihrer Bildung und ihres Verhaltens von der eingehenden Untersuchung der einzelnen abgesehen und bemerken hier nur, daß wir außer in der Benzolreihe auch gut kristallisierende Diazothioglykolate aus β -Naphthylamin ($C_{10}H_7N_2-S.CH_2COOH$, Na-Salz schwer löslich in Kochsalzlösung) und α -Aminoanthrachinon ($C_{10}H_7O_2.N_2-SCH_2COOH$, fast farblose Nadeln aus Chloroform) in fast quantitativer Ausbeute erhalten konnten. Die Reaktion zwischen Diazoniumverbindungen und Thioglykolsäure ist daher eine sehr allgemeine.

Arylthioglykolsäuren.

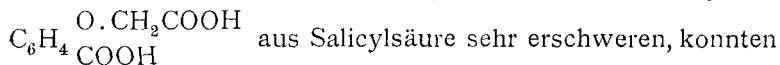
Die Darstellung der Arylthioglykolsäuren aus den entsprechenden aromatischen Merkaptanen ist außerordentlich einfach und bequem. Es genügt nach unseren Erfahrungen in allen Fällen, wässrige, selbst sehr verdünnte Lösungen der Merkaptane in Alkalien (Natronlauge) mit der äquivalenten Menge chloressigsuren Natriums kurze Zeit zu erwärmen

¹ P. Friedlaender, Annalen.

oder auch bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, um eine quantitative Umsetzung im Sinne der Gleichung



herbeizuführen. Die Reaktion verläuft ganz wesentlich leichter als bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf Phenolate. Sterische Hinderungen, die beispielsweise die Bildung von



wir hier nie beobachten. Thiosalicylsäure reagiert mit Chlor-essigsäure ebenso leicht wie Phenylmerkaptan. Sind ferner im gleichen Molekül neben SH noch andere gegen Chloressigsäure reaktionsfähige Gruppen (OH, NH₂) vorhanden, so reagiert die SH-Gruppe unter allen Umständen zuerst und vollständig (so z. B. bei *o*-Aminophenylmerkaptan). Chloressigsäure kann daher geradezu als Mittel zur Bestimmung von SH-Gruppen benutzt werden, worüber bei der Untersuchung gewisser »Schwefelfarbstoffe« näher berichtet werden soll.

Trotzdem haben wir von dieser bequemen Reaktion für die Mehrzahl der nachstehend beschriebenen neuen Arylthioglykolsäuren nur sehr selten Gebrauch gemacht. Die Darstellung der erforderlichen Merkaptane ist, wie eingangs auseinandergesetzt, häufig sehr umständlich und unbequem, vor allem aber ist das Arbeiten mit Merkaptanen selbst aus dem Grunde äußerst lästig, weil sie häufig die Haut angreifen und langwierige Ekzeme hervorrufen. Die Empfindlichkeit ist allerdings eine individuelle, kann sich aber, wie wir wiederholt beobachteten, bis zur Idiosynkrasie steigern und das Arbeiten mit Merkaptanen fast zur Unmöglichkeit machen.

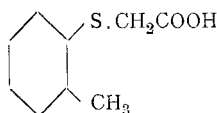
Wir bedienten uns aus diesen Gründen zur Gewinnung der Arylthioglykolsäuren der vorstehend beschriebenen Aryldiazothioglykolsäuren als Ausgangsmaterial und führten dieselben durch Erhitzen und Stickstoffabspaltung in die gewünschten Verbindungen über. In den meisten Fällen haben wir die neutralen Salze dieser Verbindungen in wässriger Lösung bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung gekocht und die entstandenen Arylthioglykolsäuren aus ihrer Lösung mit Säure abgeschieden. Fast äquivalent mit dieser Art der

Zersetzung, in einigen wenigen Fällen anscheinend vorzuziehen, ist das Kochen der freien Diazothioglykolate in indifferenten Lösungsmitteln (Ligroin, Benzol, Essigäther). Die Ausbeute variiert bei den verschiedenen Derivaten etwas; sie ist fast quantitativ bei Verbindungen, welche noch eine saure Gruppe (COOH, OH, SO₃H) enthalten, genügt aber für präparative Zwecke bei der großen Mehrzahl der von uns beobachteten Fälle und sinkt selten unter 30% der theoretischen.

Für die Reindarstellung der Arylthioglykolsäuren empfiehlt sich im allgemeinen Umkristallisieren aus Wasser, eventuell unter Anwendung von Tierkohle; sie zeichnen sich meist durch sehr gute Kristallisationsfähigkeit aus.

Nach diesen sehr allgemein gültigen Bemerkungen glauben wir, auf die Darstellung der einzelnen Säuren nach dieser Methode im folgenden ausführlich nicht weiter eingehen zu brauchen.

Über einige weitere neu angewandte Darstellungsmethoden von Arylthioglykolsäuren vergl. Einleitung, p. 252.



o-Tolylthioglykolsäure.

Darstellung aus *o*-Tolylmerkaptan (aus *o*-Toluidin nach Leukart) oder durch Verkochen von *o*-tolylthiothioglykolsaurem Natrium mit Wasser; kristallisiert aus Wasser, in dem sie in der Kälte sehr schwer löslich ist, in breiten flachen Nadeln oder Blättchen, ebenso aus Benzol. Schmelzpunkt 108 bis 109°. Eine Schwefelbestimmung ergab das erwartete Resultat.

0·2465 g Substanz gaben 0·3216 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₄ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SCH}_2\text{COOH} \end{array} \right.$
S	17·9	17·58

Wir verzeichnen hier einen negativ verlaufenen, von Dr. G. Müller¹ ausgeführten Versuch, durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat die Methylgruppe in COOH überzuführen und zur Thiosalicyl-*o*-carbonsäure zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurden 20 g der Säure in kalter, mit Na₂CO₃ neutralisierter Lösung allmählich mit der berechneten Menge KMnO₄ (34·7 g) versetzt und zur Beendigung der schnell verlaufenden Oxydation zum Schlusse auf 60° erwärmt. Die vom Braunstein abfiltrierte wasserhelle Lösung wurde nach dem Ansäuern dreimal mit Äther extrahiert, der ein allmählich erstarrendes Öl (14 g) zurückließ. Nach Reinigung durch Aufstreichen auf Ton und Umkristallisieren aus Benzol wurden schöne farblose Kristalle erhalten, die in Wasser sehr leicht löslich sind, bei 107° schmelzen und den Schwefelgehalt der Thiosalicyl-*o*-carbonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} COOH \\ | \\ S \cdot CH_2COOH \end{matrix} = C_9H_8SO_4$ besitzen.

0·3891 g Substanz gaben 0·4257 g BaSO₄.

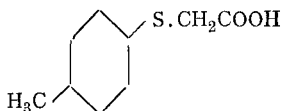
In 100 Teilen:	Berechnet für		
Gefunden	$C_6H_4 \begin{matrix} COOH \\ \\ S \cdot CH_2COOH \end{matrix}$	$C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ \\ SO_2CH_2COOH \end{matrix}$	
S	15·02	15·09	14·95

Die Eigenschaften der Verbindung sind aber von denen der (erst später dargestellten) Thiosalicyl-*o*-carbonsäure (Schmelzpunkt 217°) vollkommen verschieden. Es konnte auch das Sulfonderivat $C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ SO_2CH_2COOH \end{matrix}$ vorliegen, das fast die gleiche Zusammensetzung zeigt. Eine Entscheidung wurde durch die Analyse des neutralen Silbersalzes herbeigeführt, das als kristallinischer Niederschlag ausfällt, wenn man die Verbindung in etwas Ammoniak löst, den Überschuss wegkocht und mit AgNO₃ versetzt. Fast farblose, luftbeständige, glänzende Nadeln aus heißem Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich sind.

¹ Inauguraldissertation, Zürich 1905. Über schwefelhaltige Analoga der Indigogruppe.

0·2221 g Substanz gaben 0·0745 g Ag.

In 100 Teilen:	Berechnet für						
<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">Gefunden</td> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 5px;">C_6H_4</td> <td style="padding: 0 5px;"> $\left\{ \begin{array}{l} COOAg \\ S \cdot CH_2COOAg \end{array} \right.$ </td> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 5px;">C_6H_4</td> <td style="padding: 0 5px;"> $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ SO_2CH_2COOAg \end{array} \right.$ </td> </tr> </table>	Gefunden	C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} COOAg \\ S \cdot CH_2COOAg \end{array} \right.$	C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ SO_2CH_2COOAg \end{array} \right.$	50·70	33·64
Gefunden	C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} COOAg \\ S \cdot CH_2COOAg \end{array} \right.$	C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ SO_2CH_2COOAg \end{array} \right.$			
Ag.....	33·54						



p-Tolythioglykolsäure.

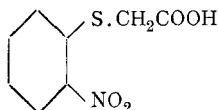
Darstellung durch allmähliches Eintragen von *p*-Tolyl-diazothioglykolat in die zehnfache Menge Wasser von 70 bis 80° und Erwärmen bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung. Als Nebenprodukt bilden sich violett gefärbte Zersetzungsprodukte, die nebst etwas Harz durch Umkristallisieren der Säure aus Wasser mit Tierkohle entfernt werden. Farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 95°, leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in kaltem sowie in Petroläther.

Analyse:

0·1000 g Substanz gaben	0·2167 g CO ₂	und	0·0505 g H ₂ O.
0·1563 g >	>	0·3393 g CO ₂	und 0·0785 g H ₂ O.
0·2263 g >	>	0·4912 g CO ₂	und 0·1145 g H ₂ O.
0·1237 g >	>	0·1606 g BaSO ₄ .	
0·1009 g >	>	0·13011 g BaSO ₄ .	

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für	
C	59·11	59·22	58·98	—
H	5·61	5·58	5·59	—
S	—	—	—	17·81
			17·77	17·77
				17·58

Beim Schmelzen mit Ätznatron wird bei Temperaturen über 250° der Essigsäurerest abgespalten unter Bildung von *p*-Thiokresol, das durch sein Disulfid vom Schmelzpunkt 46° identifiziert wurde.



***o*-Nitrophenylthioglykolsäure. (Sl.)**

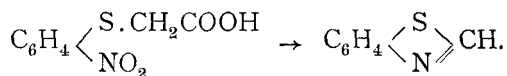
Man erhält die Säure in einer Ausbeute von zirka 40% der Theorie, wenn man 1·5 Teile *o*-Nitrochlorbenzol mit 1 Teil Thioglykolsäure und 1 Teil Ätznatron einige Zeit in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler kocht, wobei partielle Reduktion des Nitrochlorbenzols nicht zu vermeiden ist. Nach dem Verjagen des Alkohols wird mit Wasser versetzt, mit Säure gefällt und aus Wasser umkristallisiert. Hellgelbe glänzende Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Benzol. Schmelzpunkt 162 bis 164°. Eine Schwefelbestimmung ergab das erwartete Resultat.

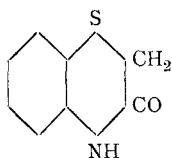
0·1496 g Substanz lieferten 0·1648 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
S	15·04	15·02

Von Interesse ist das Verhalten der Säure gegen konzentrierte Natronlauge in der Hitze. Sie zersetzt sich damit vollständig unter Auftreten eines chinolinartigen Geruches. Es konnte die Bildung eines mit Wasserdampf flüchtigen, basischen Öls konstatiert werden, das sich als Methenylamidophenol erwies. Die Menge desselben ist nicht sehr groß; sein Auftreten gibt aber einen Fingerzeig für die Art der Zersetzung der Säure. Es findet offenbar eine intramolekulare Oxydation statt infolge Wanderung des Sauerstoffs vom Stickstoff an *o*-ständigen Kohlenstoff (und wohl auch Schwefel):



***o*-Aminophenylthioglykolsäureanhydrid. (Sl.)**

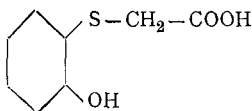
Bei der Reduktion der *o*-Nitrophenylthioglykolsäure mit Zinn und Salzsäure resultierten schöne, farblose, in Soda unlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 175 bis 177°, die sich in jeder Hinsicht als identisch erwiesen mit dem bereits bekannten Einwirkungsprodukt von Chloressigsäure auf *o*-Aminophenylmerkaptan, dem von dem Entdecker A. W. Hofmann irrtümlich die Formel $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} S \\ N \end{smallmatrix} \right\rangle C-CH_2OH$ zugeschrieben wurde. Die obige Bildungsweise bestätigt definitiv die schon von O. Unger und G. Graff¹ als wahrscheinlich hingestellte eines inneren Anhydrids der *o*-Aminophenylthioglykolsäure.

0·2158 g Substanz gaben 16·6 cm³ N bei 16° und 741 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₇ NSO
H	8·75	8·48

Über eine bequeme Darstellungsmethode dieser Verbindung aus dem nicht zugänglichen *o*-Anilindisulfid $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} S & S \\ NH & H_2N \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_4$ wurde bereits berichtet, ebenso über die Aufspaltung des Anhydrids und die Diazotierung der entstehenden *o*-Aminophenylthioglykolsäure. Wir benutzten die in Lösung recht beständige Diazoverbindung zu einigen Umsetzungen.

***o*-Oxyphenylthioglykolsäure. (Sl.)**

Konnte bisher nicht fest erhalten werden; wir erhielten sie durch Verkochen der schwefelsauren Diazolösung und

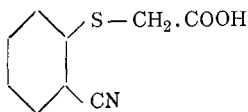
¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 2389.

wiederholte Extraktion mit Äther als bräunliches, in Wasser leicht lösliches Öl, in dem offenbar die freie Säure und nicht ihr Anhydrid vorliegt, da es sich schon mit Natriumbicarbonat zu einem in weißen Nadelchen kristallisierenden Salz vereinigt. Auch aus dem reinen Salze fällt die Verbindung beim Ansäuern wieder ölig aus. Löst man dasselbe in wenig Ammoniak, kocht den Überschuß fort und versetzt mit Chlorbaryum, so erhält man weiße Nadeln eines ziemlich leicht löslichen Baryumsalzes von der Zusammensetzung $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{S-CH}_2\text{COO} \\ \text{OH} \end{array} \right)_2 \text{Ba}$.

0.5911 g Substanz gaben 0.2682 g BaSO_4 .

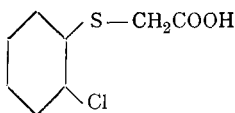
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Ba	26.8	27.27



***o*-Cyanphenylthioglykolsäure.**

Die Darstellung dieser technisch wichtigen Säure aus Diazophenylthioglykolsäure und Kupfercyanür sowie ihre überraschend leichte Umwandlung in Thionaphtenderivate wurden bereits an anderer Stelle beschrieben. Trägt man die Diazosäure in eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure ein, so entweicht schon in der Kälte Stickstoff und aus dem entstehenden schwach hellbraunen Niederschlag kann durch Auskochen mit Wasser



***o*-Chlorphenylthioglykolsäure. (Sl.)**

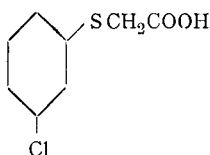
isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert aus Ligroin, in dem sie auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, in farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 112° , die sich in kaltem

Wasser schwer, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht lösen.

0·2301 g Substanz gaben 0·1587 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7ClSO_2$
Cl.....	17·16	17·50



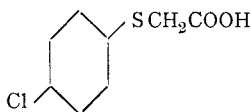
***m*-Chlorphenylthioglykolsäure. (Sl.)**

Darstellung aus *m*-Nitranilin → *m*-Nitrochlorbenzol → *m*-Chloranilin durch Verkochen der daraus in normaler Weise erhältlichen *m*-Chlorbenzoldiazothioglykolsäure. Farblose Nadeln (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 81 bis 82°. Die in den gebräuchlichen Solventien leicht lösliche Säure besitzt ein hervorragendes Kristallisationsvermögen und schießt aus warmem Ligroin in zentimeterlangen dünnen Tafeln an.

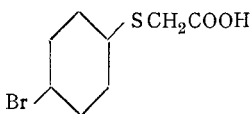
0·1050 g Substanz gaben 0·0721 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7ClSO_2$
Cl.....	17·04	17·50



Das entsprechende *p*-Chlorderivat wurde auf demselben Wege wie die *m*-Chlorsäure aus *p*-Chloranilin dargestellt. Es bildet, aus Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, kristallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 105°, die sich leicht in heißem Benzol und Ligroin lösen.



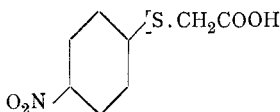
***p*-Bromphenylthioglykolsäure.**

Aus *p*-Bromanilin über das Diazothioglykolsäurederivat, dessen gelbe Kristalle sich durch besondere Beständigkeit auszeichnen. Die Säure kristallisiert aus Wasser in feinen glänzenden Blättchen, die bei 107° schmelzen und bei der Analyse den erwarteten Bromgehalt ergaben.

0·1572 g Substanz gaben 0·1178 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₇ BrSO ₂
Br.....	32·06	32·30



***p*-Nitrophenylthioglykolsäure. (Sl.)**

Darstellung: 1. Durch Kochen von *p*-nitrophenyldiazothioglykolsäurem Natrium mit der zehnbis fünfzehnfachen Menge Wasser bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung und Ansäuern der filtrierten heißen Lösung mit Salzsäure; der beim Erkalten ausfallende braungelbe kristallinische Niederschlag wird durch Umkristallisieren aus Wasser mit Tierkohle gereinigt; Ausbeute 30 bis 40% der Theorie;

2. aus *p*-Chlornitrobenzol. 10 g Thioglykolsäure werden mit 10 g Ätznatron in wenig Wasser versetzt und zu einer alkoholischen Lösung von 15 g *p*-Chlornitrobenzol gegeben. Die Lösung färbt sich bei zweistündigem Kochen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade dunkler und scheidet Kochsalz ab. Nach dem Verjagen des Alkohols hinterbleibt ein alkalisch unlöslicher Rückstand, der nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol in blaßgelben, ziemlich schwer löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 155° kristallisiert erhalten wurde. Die

Eigenschaften stimmen mit dem bereits beschriebenen *pp*-Dichlorazoxybenzol überein, das hier seine Entstehung der reduzierenden Wirkung der alkalischen Thioglykolsäure verdankt.

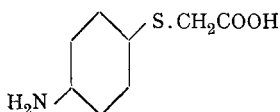
Die wässrige alkalische Lösung enthält die gebildete *p*-Nitrothioglykolsäure, die nach dem Ausfällen durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Ausbeute nur zirka 35 % der Theorie.

Die Verbindung kristallisiert aus Wasser oder verdünntem Alkohol in glänzenden gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 156 bis 158°, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Zur näheren Charakterisierung wurden in üblicher Weise die Äthyl- und Methylester der Säure dargestellt, die zunächst als langsam erstarrende Öle erhalten werden.

Der Methylester kristallisiert aus Ligroin in hellgelben, dicken, ausgezeichnet ausgebildeten Tafeln, die bei 50 bis 51° schmelzen.

Der Äthylester bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 46 bis 47°.



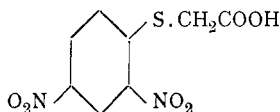
p-Aminophenylthioglykolsäure. (Sl.)

Die Reduktion der *p*-Nitrophenylthioglykolsäure kann in üblicher Weise mit Zinn und Salzsäure vorgenommen werden, wird aber bequemer in der bei der Dinitrosäure angegebenen Weise mit Eisen und Essigsäure durchgeführt. Die freie Aminosäure wird durch Umkristallisieren aus heißem Wasser in farblosen Nadelchen erhalten, die bei 196 bis 197° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1633 g	Substanz	lieferten	0·3129 g	CO ₂	und	0·0793 g	H ₂ O.	
0·1610 g	>	>	0·3084 g	CO ₂	und	0·0781 g	H ₂ O.	
0·2438 g	>	>	0·4667 g	CO ₂	und	0·1152 g	H ₂ O.	
0·2637 g	>	>	0·5095 g	CO ₂	und	0·1185 g	H ₂ O.	
0·1436 g	>	>	0·1844 g	BaSO ₄ .				
0·2167 g	>	>	14·59	cm ³	N bei 16°	und	758	mm.

In 100 Teilen:	Gefunden					Berechnet für
						$C_8H_9NSO_2$
C	52·26	52·24	52·40	52·60	—	52·45
H	5·39	5·40	5·20	4·90	—	4·90
S	17·54	—	—	—	—	17·48
N	—	—	—	—	7·83	7·65

Die Verbindung löst sich als Aminosäure sowohl in Alkalien wie in Mineralsäuren und bildet damit leicht lösliche Salze. In saurer Lösung läßt sie sich in normaler Weise diazotieren.



2, 4-Dinitrophenylthioglykolsäure. (Sl.)

Die große Reaktionsfähigkeit des Chlors im 2,4-Dinitrochlorbenzol gestaltet die Umsetzung mit Thioglykolsäure zu einer leichten und glatten. Es genügt ein Zusatz von schwach alkalisch wirkenden Salzen (wie Acetat) an Stelle von Natronlauge und sekundäre Reduktionsvorgänge werden dadurch völlig vermieden. Wir verfahren in folgender Weise: 5 g Thioglykolsäure, 10 g Dinitrochlorbenzol und 25 g Natriumacetat werden in Alkohol gelöst und bis zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei gelber Kristalle, die aus dem Natriumsalz der Dinitrophenylthioglykolsäure bestehen. Nach dem Absaugen und Waschen mit etwas Alkohol werden sie in Wasser gelöst und mit Säure zersetzt. Aus der alkoholischen Mutterlauge lassen sich geringe Menge einer etwas unreineren Säure gewinnen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

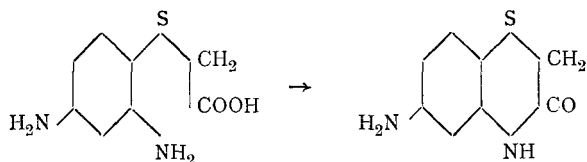
Dinitrophenylthioglykolsäure kristallisiert aus Alkohol oder Wasser, in dem sie in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, in schönen glänzenden gelben Nadeln. Äther und Benzol lösen wenig, Aceton und Eisessig leicht. Sie schmilzt bei 167 bis 168° und verpufft schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech. Ihr Methylester, aus Methylalkohol und Salzsäure dargestellt, ist in den üblichen Solventien leicht löslich (nicht in Wasser) und

kristallisiert aus Alkohol in kompakten Nadeln vom Schmelzpunkt 93 bis 94°.

0·1944 g Substanz gaben 0·1381 g BaSO₃.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ SCH ₂ COOCH ₃
S	11·26	11·39



2, 4-Diamidophenylthioglykolsäure(anhydrid).

Bei der Reduktion der 2,4-Dinitrophenylthioglykolsäure entsteht zunächst die entsprechende Diamidosäure, die aber in freiem Zustande und besonders schnell bei Gegenwart von Mineralsäuren unter Wasserverlust in ihr inneres Anhydrid übergeht. Man erhält letzteres in Form eines salzsauren Zinn-doppelsalzes, wenn man die Dinitrosäure mit Zinnchlorür, Zinn und konzentrierter Salzsäure in sehr konzentrierter Lösung bis zur Entfärbung erwärmt und mit rauchender Salzsäure ausfällt. Der in weißen Nadeln ausfallende Niederschlag wird nach dem Absaugen in wässriger Lösung durch H₂S entzint und das Anhydrid durch Alkalien abgeschieden. Bequemer ist es auch hier, die Dinitrosäure mit Eisenfeile und sehr wenig Essigsäure bei 100° unter Rühren bis zur Farblosigkeit zu reduzieren und nach Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion vom Eisen abzufiltrieren. Die Lösung enthält jetzt in theoretischer Menge (wie sich aus einer Titrationsanalyse mit gestellter Diazo-*p*-toluol- oder *p*-Nitroanilinlösung ergibt) das Natronsalz der Diamidophenylthioglykolsäure, die in Wasser leicht löslich ist, da beim Neutralisieren keine Abscheidung erfolgt. Erwärmt man jedoch die genau neutralisierte Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheiden sich bald Nadeln des Anhydrids aus, dessen Bildung sehr viel schneller erfolgt,

wenn man mit Salzsäure ansäuert und erwärmt. Die Lösung bleibt dann klar, erstarrt aber auf Zusatz von Soda zu einem Brei farbloser Nadeln des Anhydrids, die zur völligen Reinigung nur einmal aus Wasser umkristallisiert zu werden brauchen. Die Ausbeute nähert sich der theoretischen.

Das Anhydrid der Diamidophenylthioglykolsäure bildet farblose glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 222 bis 224°, die sich in feuchtem Zustande leicht etwas bräunlich färben. Es ist in kaltem Wasser, in Ligroin, Benzol, Chloroform kaum löslich, etwas leichter in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Aceton und Essigsäure. Die Verbrennung ergab nicht ganz scharf stimmende Zahlen:

0·1598 g Substanz lieferten 0·3079 g CO₂ und 0·0722 g H₂O.
 0·1322 g » » 0·2740 g CO₂ und 0·0643 g H₂O.
 0·1634 g » » 0·2110 g BaSO₄.

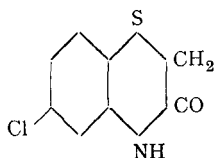
In 100 Teilen:	Gefunden			Berechnet für
				C ₈ H ₈ N ₂ SO
C	52·54	52·55	—	53·33
H	5·02	5·01	—	4·44
S	—	—	17·62	17·77

Mit Mineralsäure bildet das Anhydrid leicht lösliche Salze. Das Hydrochlorat fällt durch überschüssige konzentrierte Salzsäure in weißen Nadeln aus. Platinchlorid oxydiert die salzsaure Lösung unter Abscheidung schwarzer Flocken.

Die Verbindung enthält eine freie reaktionsfähige Amidogruppe und gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid eine Monoacetylverbindung, die aus Eisessig in langen, bei 257° schmelzenden Nadeln kristallisiert.

Die salzsaure Lösung verbraucht ein Molekül Natriumnitrit; es resultiert die gelb gefärbte Lösung des entsprechenden Diazoniumchlorids $\text{ClN}_2\text{—C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{S} - \text{CH}_2 \\ \text{NH} - \text{CO} \end{matrix}$, das aus konzentrierter Lösung durch Kochsalz in orangegelben Kriställchen abgeschieden werden kann und sich mit β -Naphтол zu einem scharlachroten Azofarbstoff vereinigt.

Beim Eintragen der Diazolösung in Kupferchlorür+Salzsäure tritt schon in der Kälte lebhaftes Aufschäumen ein und es entsteht



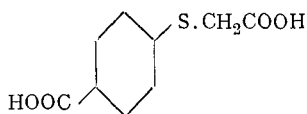
***p*-Chlor-*o*-aminophenylthioglykolsäureanhydrid. (Sl.)**

das von Kupferchlorür durch Auskochen mit Alkohol getrennt wird. Aus der mit Tierkohle behandelten Lösung kristallisiert die Verbindung in farblosen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 205°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer in heißem. Von starker Natronlauge wird das Anhydrid ohne Ersatz des Chlors unter Wasseraufnahme in das leicht lösliche Natronsalz der Chlorphenylamidothioglykolsäure übergeführt.

0·2182 g Substanz gaben 0·3864 g CO₂ und 0·0523 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₆ ClNOS
C	48·29	48·12
H	2·66	3·07



Phenylthioglykol-*p*-carbonsäure.

Die in üblicher Weise hergestellte Lösung von diazotierter *p*-Amidobenzoesäure wird in eine mit etwas Acetat versetzte Lösung von Thioglykolsäure eingetragen. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei feiner gelblicher Kriställchen, die abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen werden. Sie bestehen aus der Phenylthiothioglykol-*p*-carbonsäure, die durch eine relativ große Beständigkeit ausgezeichnet ist, selbst in ganz trockenem Zustande beim Erhitzen nur mäßig verpufft, und aus Äther, Essigäther oder Aceton, in denen sie leicht löslich ist, ohne Zersetzung umkristallisiert werden kann. Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 153° (unter Zersetzung), fast

unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin, in Wasser und verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in Alkalien und Natriumacetat.

Beim Kochen ihrer neutralen Lösung in Soda zersetzt sie sich fast quantitativ unter Stickstoffentwicklung und beim Ansäuern der Lösung fällt die gebildete Phenylthioglykol-*p*-carbon-säure in schwach gelblich gefärbten Flocken aus. Die Säure ist in kaltem (und heißem) Wasser sehr schwer löslich, desgleichen in Benzol, Chloroform, Äther, Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton. Sie zeigt wie auch die schon beschriebene *o*-Säure ein geringes Kristallisationsvermögen und besitzt einen sehr hoch liegenden Schmelzpunkt (267 bis 269° unter Zersetzung). Auch die leicht löslichen Alkalisalze, die sich durch KCl und NaCl aus ihrer Lösung abscheiden lassen, kristallisieren nicht besonders gut. Zur näheren Charakterisierung wurde deshalb mittels Methylalkohol und Salzsäure der Dimethylester

$C_6H_4 \begin{cases} SCH_2COOCH_3 \\ COOCH_3 \end{cases}$ dargestellt, der zunächst als bräunliches,

langsam kristallinisch erstarrendes Öl resultiert, aus warmem Ligroin aber in farblosen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 63 bis 64° erhalten werden kann. Die Analyse ergab:

0·1466 g Substanz gaben 0·2950 g CO₂ und 0·0678 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ O ₄ S
C	54·87	55·00
H	5·13	5·00

Der Diäthylester kristallisiert aus Ligroin in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 98°.