Ueber Thioglycolsäure;

von Peter Claesson.

(Eingelaufen den 14. März 1877.)

Carius *) hat unter dem Namen *Monosulfoglycolsäure*, $\text{H.O.COCH}^2.\text{S.H}$, eine Säure beschrieben, deren Kaliumsalz er durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Kaliumsulfhydrat erhielt. Wegen der von Carius erwähnten Eigenschaften dieser Säure kam es mir fraglich vor, ob die von ihm untersuchte Säure wirklich die reine Thioglycolsäure sei. Als einen wesentlichen Charakter giebt er an, dafs sie ausschließlich einbasisch ist, ganz so wie Glycolsäure. Die Gruppe SH würde somit nach seiner Angabe sich nicht in den Reactionen der Säure erkennen lassen. Ein Zweifel hierüber lag um so näher, da Wislicenus **) durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Monochloressigäther hauptsächlich Thiodiglycolsäureäther, aber auch geringe Mengen vom Aether der oben erwähnten Säure, die er *Mercaptoglycolsäure* nannte, erhielt. Er konnte durch Quecksilberchlorid aus dem Rohproduct die Verbindungen: *Aethylchlorhydrargomercaptoglycolat*, $\text{C}^2\text{H}^5.\text{O.COCH}^2.\text{S.HgCl}$, und *Diäthylhydrargodimercaptoglycolat*, $(\text{C}^2\text{H}^5.\text{O.COCH}^2.\text{S})^2\text{Hg}$, niederschlagen. Die Aetherarten dieser Säure reagiren somit auf Quecksilberchlorid ganz so wie Mercaptan. Wislicenus zeigte zugleich, warum die Sulfodiglycolsäure das Hauptproduct der Reaction ist. Heintz ***) erhielt als Zersetzungsproduct der Sulfocyanessigäther eine Säure von der Zusammensetzung der Thioglycolsäure, welche jedoch nicht voll-

*) Diese Annalen **124**, 43.

**) Zeitschrift für Chemie 1865, 621.

***) Diese Annalen **136**, 223.

ständig die Eigenschaften zeigte, die Carius ihr zuschreibt. Auch ich habe als Zersetzungsproduct eine Säure von derselben Zusammensetzung erhalten, die aber völlig die Eigenschaften eines Mercaptans besitzt. Bei Wiederholung der Untersuchung von Carius bin ich zu ganz anderen Resultaten gekommen. Ich fand, daß Carius' Säure ein Gemenge von den beiden oben erwähnten Säuren war.

Thioglycolsäure.

Wenn krystallisirte Monochloressigsäure (1 Mol.) zu einer stark concentrirten Lösung von Kaliumsulfhydrat (2 Mol.) gesetzt wird, so wird als Hauptproduct der Reaction zugleich mit Chlorkalium das Kaliumsalz dieser Säure gebildet. Zugleich entstehen aber große Mengen (ungefähr 40 pC.) von dem Kaliumsalze der Thiodiglycolsäure. Aber nur auf diese Weise erhält man ein so günstiges Resultat. Wenn Kaliumsulfhydrat zu der Monochloressigsäure oder zu dem Kaliumsalz dieser Säure gesetzt wird, so steigt der Gehalt des Reactionproducts an Thiodiglycolsäure erheblich. Die Ursache hiervon ist die, daß das zuerst gebildete Kaliumsalz der Thioglycolsäure, $\text{K.O.COCH}^2\text{.S.H}$, sich noch als eine, wenn auch schwache Säure verhält und sich mit Kaliumsulfhydrat unter Schwefelwasserstoffentwicklung in das basische Salz dieser Säure, $\text{K.O.COCH}^2\text{.S.K}$, verwandelt, welche letztere Verbindung sich mit dem bei der Reaction zugleich entstandenen Kaliumsalze der Monochloressigsäure zu Chlorkalium und thiodiglycolsaurem Kali umsetzt:

Die erwähnte Methode, die so viel wie möglich die Bildung der Verbindung $\text{K.O.COCH}^2\text{.S.K}$ verhindert, weil sich dieselbe wenigstens theilweise mit der zutretenden freien Monochloressigsäure zu den Verbindungen $\text{K.O.COCH}^2\text{.S.H}$ und $\text{K.O.COCH}^2\text{Cl}$ umsetzen muß, wird natürlich die reichlichste Ausbeute von Thioglycolsäure geben.

Die Reaction ist von einer erheblichen Wärmeentwicklung begleitet. Die Schwefelwasserstoffentwicklung ist dabei gleich groß am Ende der Reaction wie im Anfange. Das Kaliumsulfhydrat reagirt somit gleichzeitig auf die Gruppe OH und das Chloratom der Chloressigsäure. Nach Zusatz der berechneten Menge Monochloressigsäure ist alles Sulfhydrat vollständig verschwunden. Das Product wird nun im Wasserbade stark concentrirt, das dabei ausgeschiedene Chlorkalium von der Flüssigkeit getrennt und das Filtrat mit viel starkem Alkohol versetzt. Der größte Theil des thioglycolsäuren Kaliums geht hierdurch in die Lösung, während die übrigen Verbindungen dadurch niedergeschlagen werden. Nach Abdestilliren des Alkohols wird das Salz in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt und die Flüssigkeit nachher mit Aether extrahirt, der die Säure beinahe vollständig auszieht. Nach Verdunstung des Aethers erhält man die Säure als ein farbloses, unkrystallisirbares, in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen lösliches Oel. Sie hat einen schwachen Geruch, der bei Erwärmung erstickend wird.

Langsam kann sie, wie es scheint, unzersetzt verflüchtigt werden, sie zersetzt sich aber bei raschem Erhitzen unter Entwicklung eines sehr unangenehmen Geruchs.

Die Thioglycolsäure kann, ihrer Zusammensetzung gemäß, drei verschiedene Klassen von Salzen und Aetherarten geben, von welchen ich im Folgenden die am meisten charakteristischen beschreiben will.

A. Salze von der Formel $M.O.COCH^2.S.H.$

Die Thioglycolsäure ist eine starke Säure, die mit Metallen der Alkalien, alkalischen Erden, Erden und, theilweise wenigstens der Eisengruppe Salze von der oben erwähnten Zusammensetzung bildet. Ueberhaupt darf man sagen, daß das Metall in erster Linie den Wasserstoff am Sauerstoff

ersetzt, wenn die Verwandtschaft dieses Metalls zum Sauerstoff gröfser ist als zum Schwefel und umgekehrt. Man erhält diese Salze in gewöhnlicher Weise durch Auflösen von Carbonaten oder Oxyden in der Säure. Sie sind sehr leicht löslich und krystallisiren im Allgemeinen schlecht. Ich erwähne hier nur die folgenden zwei.

Kaliumsalz. — Dieses Salz ist sehr leicht löslich und krystallisirt aus Wasser in kugelförmigen Massen von kleinen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Das Salz ist wasserhaltig, in Alkohol leicht löslich. Aus dieser Lösung nimmt aber der Alkohol allmählig das Wasser an sich und das Salz fällt dann nach einiger Zeit zum grofsen Theil wasserfrei aus. Es ist nicht zerfliefslich. In siedendem Alkohol löst sich das wasserfreie Salz in kleinen Mengen auf und krystallisirt beim Erkalten in haarfeinen Nadeln aus. Von der Luft wird es oxydirt. Wenn eine Lösung desselben zugleich mit Luft über Quecksilber abgesperrt wird, so steigt das Quecksilber langsam. Mit Alkalicarbonaten entwickelt es Kohlensäure, dabei theilweise in das basische Salz, $K.O.COCH^2.SK$, übergehend.

0,523 Grm. wasserfreies Salz gab 0,345 K^2O , SO^2 .

	Berechnet	Gefunden
K	30,05	29,61.

Baryumsalz. — Die Lösung desselben trocknet bei freiwilliger Verdunstung zu einer gummiähnlichen Masse ein. Es ist in Alkohol unlöslich und wird dadurch aus der wässerigen Lösung amorph niedergeschlagen.

0,434 Grm. gab 0,314 BaO , SO^2 .

	Berechnet	Gefunden
Ba	42,94	42,53.

Der diesen Salzen analog gebaute *Aether*, $C^2H^5.O.COCH^2.S.H$, wird dadurch leicht erhalten, dafs die Säure mit absolutem Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure gekocht wird. Es ist ein im hohen Grade widerlich riechendes, farbloses Oel, schwerer als Wasser und

nicht unbedeutend darin löslich. Es fängt an bei etwa 155° zu sieden, wonach der Kochpunkt bis 250° langsam steigt. Es wird dabei zum Theil zersetzt, indem unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Thiodiglycolsäureäther entsteht, der mit dem unzersetzten Theil gemengt übergeht. Wird der Aether eine Zeit lang gekocht, so ist diese Zersetzung beinahe vollständig. Die beiden Aetherarten können dadurch leicht von einander unterschieden werden, daß der Thiodiglycolsäureäther mit alkoholischer Kalilösung beinahe sogleich ein krystallisirendes Kalisalz giebt, was nicht mit dem ersten der Fall ist.

0,268 Grm. gaben 0,1644 H²O und 0,3838 CO².

	Berechnet		Gefunden
C ⁴	48	40,00	39,05
H ⁸	8	6,66	6,81.

Diese Verbindungen sind als basische Salze der Thioglycolsäure anzusehen. In ihren Eigenschaften sind sie von den Salzen der folgenden Säuren dadurch verschieden, daß das Metall, welches an Schwefel gebunden ist, durch die schwächsten Säuren entfernt werden kann, was bei den Metallthioglycolsäuren überhaupt nur durch Schwefelwasserstoff gelingt. Es scheinen solche Verbindungen nur mit Metallen der Alkalien und alkalischen Erden zu existiren. Die Alkaliverbindungen sind aber als unkrystallisirbar schwierig in reiner Form herzustellen.

Säure sehr charakteristisch. Es ist in kaltem Wasser beinahe vollständig unlöslich und wird auch von warmem Wasser nur wenig aufgenommen. Es kann auf verschiedene Weise her-

gestellt werden. Wird das neutrale Kaliumsalz mit Ammoniak und Chlorbaryum versetzt, so krystallisirt es nach einiger Zeit aus. Auch wenn man das Kaliumsalz oder die freie Säure mit Barythydrat versetzt, krystallisirt es im ersten Falle nach einer kurzen Zeit, im letzten sogleich aus. Das neutrale Baryumsalz giebt mit Ammoniak versetzt auch dasselbe Salz. Kohlensäure zersetzt es leicht in neutrales thioglycolsaures und kohlensaures Baryum.

2,211 Grm. in Wasser aufgeschlämmt gaben nach Einleitung von Kohlensäure 0,650 BaO, CO², berechnet 0,775 Grm.

1. 0,686 Grm. aus Kaliumsalz, Ammoniak und Chlorbaryum hergestellt gaben 0,576 BaO, SO³.
2. 0,320 Grm. in derselben Weise hergestellt gaben 0,0788 H²O und 0,0944 CO².
3. 1,470 Grm. aus Kaliumsalz und Barythydrat bereitet gaben 1,202 BaO, SO³.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
Ba	137	48,75	49,37	—	48,08
C ²	24	8,54	—	8,52	—
H ³	8	2,84	—	2,89	—

C. Verbindungen von der Formel H.O.COCH².S.M.

Nur diejenigen Metalle, die zum Schwefel eine grofse Verwandtschaft haben, können diese Stellung in der Säure einnehmen. Jede dieser Verbindungen ist eine selbstständige Säure, die mit anderen Metallen Salze giebt. Wegen der Neigung, in Verbindungen, in welchen auch der Wasserstoff des Hydroxyls durch Metall vertreten ist, überzugehen, konnte ich nur die folgenden drei Verbindungen in einigermaßen reiner Form herstellen.

Quecksilberthioglycolsäure, (H.OCOCH²S)²Hg.

Diese sehr charakteristische Verbindung wird entweder dadurch erhalten, dafs man die freie Thioglycolsäure mit Quecksilberoxyd versetzt, wobei eine lebhafte Reaction ein-

tritt, oder besser dadurch, dafs die kalte Lösung des Kaliumsalzes mit Quecksilberchlorid versetzt wird, wonach die Verbindung sogleich als eine verfilzte Masse von langen feinen Nadeln ausfällt :

Die Verbindung ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, löst sich aber leicht sowohl in siedendem Wasser, wie in Alkohol, und krystallisirt in langen feinen Nadeln, in trockener Form Baumwolle ähnlich, oder auch in kurzen flachen Prismen. Die Verbindung ist eine wohl markirte Säure mit saurer Reaction, die mit beinahe allen Metallen, ausgenommen denjenigen der Alkalien, schwer lösliche, zum grössten Theil krystallisirte Salze giebt. Sie nimmt aus Metallsalzen das Metall an sich, und zwar werden die in dieser Weise hergestellten Verbindungen mit Ba, Al, Mn saure Salze, die mit Pb, Hg und Ag neutrale. Die Salze zersetzen sich erst bei sehr hoher Temperatur und hinterlassen beim Glühen reine oder beinahe reine Oxyde.

0,268 Grm. gab 0,1276 CO².

0,403 " " 0,213 Hg.

	Berechnet	Gefunden
Hg	52,35	52,85
C ⁴	12,56	12,98.

Ich erwähne hier einige Salze dieser Säure.

Baryumsalz, BaH².(O.COCH³S)⁴Hg². — Wenn heisse Lösungen von der Säure und Chlorbaryum zusammengemengt werden, krystallisirt dieses Salz in verästelten mikroskopischen Krystallen aus.

0,287 Grm. gab 0,071 BaO, SO².

	Berechnet	Gefunden
Ba	15,23	14,54.

Aluminiumsalz, Al³H⁶(OCOCH³S)¹²Hg⁶, aus Alaun und der freien Säure hergestellt, ist dem vorigen ähnlich.

0,306 Grm. gab 0,013 Al²O³.

	Berechnet	Gefunden
Al	2,84	2,26.

Mangansalz, $\text{MnH}^2(\text{OCOCH}^2\text{S})^4\text{Hg}^2$, der Entstehung und dem Aeußeren nach den vorigen ähnlich.

0,500 Grm. gaben 0,053 Mn^2O^3 .

	Berechnet	Gefunden
Mn	6,73	7,63.

Bleisalz, $\text{Pb}(\text{O.COCH}^2\text{S})^2\text{Hg}$, entsteht als amorpher Niederschlag, wenn Lösungen von der Säure und essigsauerm Bleioxyd zusammengemischt werden.

0,346 Grm. gaben 0,179 PbO , SO^2 .

	Berechnet	Gefunden
Pb	35,20	35,34.

Quecksilbersalz, $\text{Hg}(\text{OCOCH}^2\text{S})^2\text{Hg}$, entsteht in derselben Weise wie das vorige Salz aus Quecksilberchlorid und der freien Säure. Es entsteht auch dadurch, daß thioglycolsaures Kali zu Quecksilberchlorid gesetzt wird. Es ist amorph oder undeutlich krystallinisch.

0,621 Grm. gaben 0,425 Hg.

	Berechnet	Gefunden
Hg	68,54	68,28.

Silbersalz, $\text{Ag}^2(\text{OCOCH}^2\text{S})^2\text{Hg}$, aus der Säure und salpetersauerm Silberoxyd hergestellt, ist ein weißer amorpher Niederschlag. Die Analyse zeigt, daß nicht aller Wasserstoff vollständig von Silber ersetzt war.

0,409 Grm. gaben 0,137 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	36,18	33,49.

Cuprosumthioglycolsäure, $(\text{HO.COCH}^2\text{S})^2\text{Cu}^2$.

Thioglycolsaures Kali giebt mit Kupfersalzen einen blauschwarzen Niederschlag, der nach Zusatz von mehr Kalisalz beinahe weiß wird. Diese Farbenänderung beruht auf einer Reduction des zuerst entstandenen Kupferoxydsalzes zu einem Oxydulsalz. Thioglycolsäure verhält sich zu Kupfersalzen ganz so wie Xanthogensäure, andere ähnliche Verbindungen und, wie ich auch gefunden habe, wie Mercaptan. Es wird

eine Cuprosumverbindung gebildet, unter gleichzeitiger Oxydation eines Theils der Säure. Die weisse Verbindung hat nämlich obenstehende Zusammensetzung und verhält sich vollständig wie eine Kupferoxydulverbindung, löst sich leicht in Cyankalium, unterschwefligsaurem Natron und ohne Farbe in Ammoniak. In feuchtem Zustande wird sie geschwärzt, in Folge einer Zersetzung in die Verbindung $\text{Cu}^2(\text{OCOCH}^2.\text{S})^2\text{Cu}^2$ und freie Thioglycolsäure, was verhindert wird durch Zusatz von Essigsäure. Die Verbindung löst sich leicht in Salzsäure und Alkalien, damit Salze bildend. Durch Zusatz von anderen Metallsalzen zu der alkalischen Lösung erhält man amorphe Niederschläge. Das gleichzeitig entstandene Metallhydrat kann nachher mit Essigsäure ausgezogen werden.

0,513 Grm. gaben 0,263 Cu^2S und 0,790 BaO , SO^2 .

	Berechnet	Gefunden
Cu^2	41,06	40,10
S^2	20,72	21,14.

Von dieser Säure habe ich aufser der Kupferoxydulverbindung nur ein Salz analysirt, das *Barytsalz*, $\text{Ba}(\text{OCOCH}^2\text{S})^2\text{Cu}^2$. Es wird als ein etwas grauer amorpher Niederschlag erhalten, wenn eine alkalische Lösung von der Säure und mit Essigsäure versetztes Chlorbaryum zusammengemischt werden. Dieses Salz ist auch sehr beständig.

0,189 Grm. gaben 0,101 BaO , SO^2 .

	Berechnet	Gefunden
Ba	81,15	81,41.

Das Kupferoxydulsalz gab :

	Gefunden	Berechnet
Cu	57,91	58,48.

Wismuththioglycolsäure, $(\text{H.O.COCH}^2.\text{S})^2\text{Bi}$.

Wird das Kaliumsalz mit einer Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, der beim Umschütteln sich wieder löst, bei weiterem Zusatz aber beständig wird. Dieser Niederschlag ist eine

weiche Masse, die bald hart und spröde wird. Sie schmilzt schon zwischen 30 und 35°. Diese Verbindung hat eine Zusammensetzung, die der obenstehenden Formel einigermaßen entspricht. Bei fortgesetztem Zufügen von salpetersaurem Wismuthoxyd entstehen amorphe gelbe Niederschläge, die nicht schmelzen. Auch die leicht schmelzbare Verbindung wird beim Erhitzen im Wasserbade unter Gewichtsabnahme unschmelzbar. Ob diese Erscheinung auf einer Zersetzung analog der, welche die neutralen Wismuthsalze durch Wasser erleiden, beruht, oder ob diese Säure, ganz so wie die Cuprosumthioglycolsäure, in freie Thioglycolsäure und ein Wismuthsalz der Wismuththioglycolsäure selbst zersetzt wird, habe ich nicht näher untersucht.

0,348 Grm. gaben 0,157 Bi.

	Berechnet	Gefunden
Bi	43,44	45,11.

Silber-, Blei- und Cadmiumthioglycolsäuren.

Diese Säuren konnte ich nicht in nur annähernd reiner Form herstellen. Die Niederschläge, welche Salze dieser Metalle in einer Lösung von dem Kaliumsalze der Thioglycolsäure hervorrufen, sind zugleich Salze dieser nun erwähnten Säuren mit demselben Metalle, welches in die Säure eingeht. Ich will sie hier in Kurzem beschreiben.

Cadmiumthioglycols. Cadmiumoxyd, $\text{Cd}(\text{O}.\text{COCH}^2.\text{S})^2\text{Cd}$.

— Dieses Salz wird als eine amorphe oder undeutlich krystallinische Masse dadurch erhalten, dafs das Kaliumsalz zu schwefelsaurem Cadmiumoxyd gesetzt wird, wobei das letzte im Ueberschufs vorhanden sein mufs. Die Verbindung löst sich leicht in dem Kaliumsalze und auch in Salzsäure. Die Analyse zeigte, dafs etwas von der freien Cadmiumthioglycolsäure eingemengt war.

1,065 Grm. gaben 0,694 CdS.

	Berechnet	Gefunden
Cd	55,44	50,68.

Silberthioglycolsäures Silberoxyd, $\text{Ag.O.COCH}^2\text{S.Ag.}$ — Salpetersaures Silberoxyd schlägt aus der freien Säure oder aus dem Kaliumsalze dieses Salz als eine weisse, vollständig amorphe Masse nieder. Das Licht übt keine Einwirkung darauf aus. Es ist in Essigsäure sowohl, wie in kalter Salpetersäure völlig unlöslich. Beim Trocknen schrumpft es zu einer harten Masse mit dunkler Farbe zusammen. Es zersetzt sich erst bei ziemlich hoher Temperatur.

1. 0,477 Grm. gaben 0,133 CO^2 , 0,036 H^2O und 0,3295 Ag.
2. 0,541 Grm. gaben 0,422 BaO , SO^2 .

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
Ag^2	216	70,59	69,08	—
C^2	24	7,84	7,61	—
S	32	10,46	—	10,71
H^2	2	0,65	0,84	—
O^2	32	10,46	—	—
	306	100,00.		

Bleithioglycolsäures Bleioxyd, $\text{Pb(O.COCH}^2\text{S)}^2\text{Pb}$, wird in derselben Weise wie die vorige Verbindung hergestellt. Auch die freie Thioglycolsäure giebt mit Bleisalzen ein Salz von derselben Zusammensetzung. Es ist ein weisser oder etwas gelblicher Niederschlag, der im Anfange amorph ist. Nach einiger Zeit geht er in deutliche kleine flache Prismen über. Er ist in Essigsäure völlig unlöslich. Von Salpetersäure in grossem Ueberschufs wird er gelöst. Wird das Kaliumsalz im Ueberschufs angewandt, so ist der Niederschlag gelb und hält bedeutend weniger Blei.

0,813 Grm. gaben 0,814 PbO , SO^2 .

	Berechnet	Gefunden
Pb	69,70	68,38.

Platinchlorid giebt keinen Niederschlag mit der Säure,

was, wie es scheint, darauf beruht, daß die Salzsäure die entstandene Platinthioglycolsäure löst.

Aetherarten dieser Classe angehörend habe ich früher ausführlich untersucht und beschrieben. Sie wurden erhalten durch Einwirkung von Natriummercaptid auf Monochloressigäther. Den Aethylthioglycolsäureäther, $\text{C}^2\text{H}^5\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}^2\text{S}\cdot\text{C}^2\text{H}^5$, habe ich auch dadurch hergestellt, daß eine berechnete Menge Natriumäthylat zu einer alkoholischen Lösung des Thioglycolsäureäthers gesetzt wurde. Wenn die Lösung einigermaßen concentrirt war, entstand dabei ein amorpher Niederschlag, offenbar die Verbindung $\text{C}^2\text{H}^5\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}^2\text{S}\cdot\text{Na}$. Beim Zusatz von Jodäthyl wurde leicht der genannte Aether erhalten, in Siedepunkt und übrigen Eigenschaften mit dem aus Natriummercaptid entstandenen völlig identisch.

Alle diese nun erwähnten Verbindungen zeigen aufs Bestimmteste, daß die von mir untersuchte Säure die Thioglycolsäure war, von der Zusammensetzung $\text{H}\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}^2\text{S}\cdot\text{H}$.

Wie ich schon erwähnt habe, sind Carius' Resultate von den meinigen ganz abweichend, indem er fand, daß die Säure ausschliesslich einbasisch ist. Das in der Säure an Schwefel gebundene Wasserstoffatom sollte demnach nicht einmal gegen solche Metalle, wie Blei und Silber, ersetzt werden können. Diese Verschiedenheit in den Resultaten liegt aber nicht in etwaiger Isomerie unserer Säuren, sondern, wie ich nun hoffe zeigen zu können, darin, daß Carius' Säure ein Gemenge von Thioglycolsäure und Thiodiglycolsäure war. Wie diese letztere Säure leicht die Ueberhand nehmen kann bei der Herstellung der Thioglycolsäure, habe ich schon gezeigt. Carius' Beschreibung der Kalium-, Baryum-, Blei- und Silbersalze zeigt auch, daß sie in der Hauptsache wenigstens Salze der Thiodiglycolsäure gewesen sind *). Die abgebildete

*) Vgl. E. Schulze, über Monosulfacetsäure, Zeitschrift für Chemie 1865, 73.

Krystallform des Kaliumsalzes stimmt mit derjenigen der Thiodiglycolsäure. Auch darin stimmt es mit diesem überein, daß es in Alkohol unlöslich ist und leicht an der Luft zerfließt. Carius erhielt sein Barytsalz dadurch, daß er die concentrirte Lösung des rohen Kaliumsalzes erst mit Ammoniak und danach mit Chlorbaryum versetzte, wonach sogleich ein starker Niederschlag eintrat. Gerade unter denselben Umständen, wenn die Lösung einigermaßen concentrirt ist, entsteht das thiodiglycolsaure Baryum aus dem Kaliumsalz dieser Säure, wie ich mich durch eigene Versuche überzeugt habe. Das Barytsalz dieser Säure ist nämlich in Wasser, wie auch Schulze sagt, schwerlöslich. Sein Bleisalz ist löslich in Salpetersäure und frisch gefällt auch in Essigsäure, das Silber- salz löslich in verdünnter Salpetersäure und sehr empfindlich gegen das Licht; Eigenschaften, die auch mit demselben Salze der Thiodiglycolsäure übereinstimmen. Die gut übereinstimmenden analytischen Resultate, die er erhalten hat, sind wohl demnach als reine Zufälligkeit anzusehen und durch eingemengte basische Salze der Thioglycolsäure verursacht. Daß diese letztere Säure eingemengt war, tritt dadurch hervor, daß seine Säure nicht krystallisirte, sondern nur zu einer beinahe festen Masse eintrocknete. Auch erhielt er durch Oxydation derselben die Sulfoessigsäure. Bei der Angabe, daß der Aether gegen 200° sich zersetzt unter Ueberdestilliren von viel Schwefeläthyl und wenig Mercaptan, hat er sich wahrscheinlich eher von dem dabei sich entwickelnden üblen Geruch, als von einer näheren Untersuchung leiten lassen. Keine von diesen Aetherarten zeigt Spuren von einer solchen Zersetzung, welche auch *a priori* sehr unwahrscheinlich ist. Daß das Destillat unveränderten Thioglycolsäureäther enthält und dieser, wie Mercaptan, mit Metallsalzen Niederschläge giebt, hat ihn möglicherweise zu dieser Annahme gebracht.

Ich erwähne hier noch, daß Schacht *) eine ähnliche Säure, die Thiomilchsäure, dargestellt hat. Da die Salze dieser Säure eine ähnliche Zusammensetzung hatten, wie Carius für die thioglycolsauren Salze fand, so läßt sich wohl voraussagen, daß auch die Thiomilchsäure von Schacht ein Gemenge von Thiomilchsäure und Thiodimilchsäure war.

Lund, im Februar 1877.

Ueber normalen Hexylalkohol und normale Oenanthylsäure ;

von *Ad. Lieben* und *G. Janecek* **).

Die nachstehende Arbeit schließt sich an die von einem von uns in Gemeinschaft mit Rossi ausgeführten Untersuchungen über normale Alkohole ***) an. Es wurden dort der normale Butylalkohol und Amylalkohol, normale Valeriansäure und Capronsäure kennen gelehrt und gezeigt, wie von der Ameisensäure ausgehend, die bekanntlich aus den Elementen dargestellt werden kann, der Reihe nach alle normalen Alkohole und Säuren synthetisch erhalten werden können. Die in dieser Weise gewonnene synthetische Capronsäure als Ausgangspunkt für den weiteren Aufbau der normalen Reihen zu verwenden erschien jedoch als eine allzu

*) Diese Annalen **129**, 1.

**) Aus den Sitzungsberichten der k. Acad. d. Wiss. zu Wien 1877 von den Verfassern mitgetheilt.

***) Diese Annalen **159**, 107 und 137; **159**, 58, 70, 79; **165**, 109, 118, 138; **167**, 293.