

## Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren;

von

**B. Holmberg.**

(Mitteilung II.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> habe ich über einige Säuren berichtet, die als Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit Alkoholsäuren aufgefaßt werden können. Die einfachste schwefelfreie Säure dieser Klasse ist die Carbonsäure<sup>2)</sup>  $\text{HOCOCH}_2\text{O.CO.OH}$ . Durch Ersatz von Sauerstoff in dem Kohlensäurerest durch Schwefel kommt man zu einer Trithiocarbonsäure, zu drei Monothio- sowie drei Dithiocarbonsäuren. Diese Säuren sind in freier Form nicht beständig, aber Salze von einer Di- und von der Trithiocarbonsäure werden im folgenden beschrieben. Wird auch das zweite Wasserstoffatom der Kohlensäure gegen ein Alkoholoradikal oder einen Glykolsäurerest ausgetauscht, so kommt man zu einer großen Zahl von verwandten Substanzen.

Um diese Estersäuren darzustellen, kann man Methoden verwenden, die völlig analog denen sind, die zur Bildung von den Estern der einfachen Thiokohlensäuren führen: Addition von Schwefelkohlenstoff zu Glykol- oder Thioglykolsäure in alkalischer Lösung, Umsatz zwischen den so erhaltenen Monoglykolsäurederivaten mit Haloäthern oder mit Salzen oder Estern von halogensubstituierten Säuren; Oxydation von Säuren mit höherem Schwefelgehalt, wobei Schwefel gegen Sauerstoff vertauscht wird; Umsatz zwischen Chloriden der Kohlensäure oder der Thiokohlensäuren mit Alkohol- oder Mercaptansäuren, und schließlich Zersetzungen von anderen verwandten Körpern. Bisweilen können mehrere Methoden bei der Darstellung einer

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 71, 264.

<sup>2)</sup> Der Äthylester dieser Säure ist von Heintz, Ann. Chem. 154, 257—270, dargestellt worden.

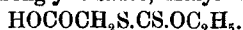
Säure verwendet werden, wobei natürlich der Weg gewählt wird, der am bequemsten ist.

Die Nomenklatur dieser Substanzen ist natürlich davon abhängig, wie man die entsprechenden einfachen Kohlensäure-derivate bezeichnet. Auf diesem Gebiete aber sind die Benennungsweisen beinahe gleich viele wie die Gelehrten, welche mit diesen Verbindungen gearbeitet haben. In meiner ersten Abhandlung habe ich eine Nomenklatur verwendet, die zuerst von Wurtz vorgeschlagen worden ist. Nach dieser bezeichnet man ein Schwefelatom, das an Kohlenstoff doppelt gebunden ist, mit dem Präfix „Sulf“ oder „Sulfo“, und „Thio“ bedeutet, daß Hydroxylsauerstoff gegen Schwefel vertauscht ist. Diese Nomenklatur ist von einigen Lehrbüchern aufgenommen, aber sie wird selten konsequent in Originalabhandlungen befolgt. Gewöhnlich ist sie ausreichend, um die meisten der einfachen Thiokohlensäureverbindungen zu benennen, aber sie hat mehrere Übelstände. So bezeichnet z. B. „Sulfo“ auch die Gruppe  $-\text{SO}_2\text{OH}$ , und es wird schließlich auch bei dieser Nomenklatur unmöglich, Buchstaben oder Ziffern zu vermeiden, um isomere Substanzen zu benennen: Thiocarbonglykolsäure z. B. kann nicht nur die Säure  $\text{HOCOCH}_2\text{O.CO.SH}$ , sondern auch  $\text{HOCOCH}_2\text{S.CO.OH}$  bedeuten. Im folgenden werde ich dafür folgerecht die Bezeichnung „Sulf“ in diesem Sinn vermeiden. Da es jedenfalls notwendig ist, Buchstaben zu Hilfe zu nehmen, bezeichne ich an einem Kohlenstoffatom doppelt gebundenen Schwefel mit „ $\Delta$ -Thio-“, wenn ein besonderes Zeichen dafür notwendig ist. Um an Kohlenstoff einfach gebundenen Schwefel zu bezeichnen, gebrauche ich fortwährend „Thio“- , aber wenn die Deutlichkeit es erfordert, gibt ein Buchstabe  $\alpha$  oder  $\beta$  den Platz des Schwefels an. Die Säure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.CS.OCH}_2\text{COOH}$  heißt also Äthyl- $\alpha$ -dithiocarbonglykolsäure, die Säure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CS.SCH}_2\text{COOH}$  Äthyl- $\Delta\beta$ -dithiocarbonglykolsäure und die dritte  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.CO.SCH}_2\text{COOH}$  Äthyl-dithiocarbonglykolsäure. In den zweibasischen Säuren, wo nur das eine von den Wasserstoffatomen der Kohlensäure durch einen Glykolsäurerest ersetzt ist, bezeichne ich das an Wasserstoff oder Metall gebundene Schwefelatom mit  $\alpha$ . Also  $\alpha$ -Thiocarbonglykolsäure =  $\text{HOCOCH}_2\text{O.CO.SH}$ ,  $\beta$ -Thiocarbonglykolsäure =  $\text{HOCOCH}_2\text{S.CO.OH}$ . Wenn nicht Zweideutigkeit

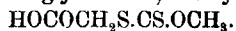
keit entstehen kann, so verwende ich kürzere Namen, z. B. Xanthogen — für den Rest  $R.O.CS.S$  —, Trithiocarbon- für Kohlensäurederivate, bei denen alle drei Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt sind.

Gemäß dieser Nomenklatur heißen die vorher beschriebenen Säuren:

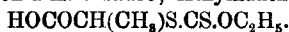
Äthyl- $\Delta\beta$ -dithiocarbonglykolsäure, Äthylxanthogenessigsäure:



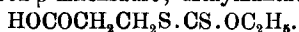
Methyl- $\Delta\beta$ -dithiocarbonglykolsäure, Methylxanthogenessigsäure:



Äthyl- $\Delta\beta$ -dithiocarbon- $\alpha$ -milchsäure, Äthylxanthogen- $\alpha$ -propionsäure:



Äthyl- $\Delta\beta$ -dithiocarbon- $\beta$ -milchsäure, Äthylxanthogen- $\beta$ -propionsäure:



Trithiocarbonbiglykolsäure:  $(HOCOCH_2S)_2.CS.$

Dithiocarbonbiglykolsäure:  $(HOCOCH_2S)_2.CO.$

$\alpha\Delta$ -Dithiocarbonbiglykolsäure:  $HOCOCH_2S.CS.OCH_2COOH.$

Das über diese Säuren schon von mir Mitgeteilte wünsche ich noch etwas zu vervollständigen, nämlich durch die Bestimmungen des elektrischen Leitvermögens der Di- und Trithiocarbonbiglykolsäuren. Die  $\alpha\Delta$ -Dithiocarbonbiglykolsäure wird schon bei gewöhnlicher Temperatur in Wasserlösung zersetzt, so daß es nicht möglich ist, Messungen bei dieser Säure zu machen. — Bei den in dieser Abhandlung angeführten Bestimmungen ist die Konstanz in den Affinitätskoeffizienten nicht ganz gut, aber da von einander völlig unabhängige Messungen übereinstimmende Resultate ergeben, ist nichts anderes dabei zu tun, als einen Hinweis auf den Parallelismus zwischen Beständigkeit und Konstanz in  $K$  zu geben. — Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie bei der Xanthogenessigsäure.<sup>1)</sup>

### Dithiocarbonbiglykolsäure.

$$\mu_{\infty} = 378.$$

$v$	$\mu$	100 m	$K$
16,06	53,99	14,3	0,149
32,20	75,50	20,0	155
64,73	103,5	27,4	159
130,5	138,0	36,5	160

<sup>1)</sup> Holmberg, a. a. O. S. 268.

$\nu$	$\mu$	100 m	$K$
263,7	182,0	48,1	0,169
534,2	238,4	63,1	202
1085	301,1	79,6	286

Als Mittelwert der vier ersten Werte erhält man

$$K = 0,156.$$

Eine Serie, die drei Jahre später als die angeführte gemacht wurde, ergab mit dieser völlig übereinstimmende Zahlen.

Trithiocarbondiglykolsäure.<sup>1)</sup>

$$\mu_{\infty} = 378.$$

$\nu$	$\mu$	100 m	$K$
83,8	138,4	36,6	0,252
167,4	182,6	48,3	270
333,7	298,0	63,0	321
664,5	304,8	80,6	504
100,1	150,1	39,7	261
199,9	198,4	52,5	290
398,6	256,3	67,8	358
100	148,9	39,4	256
200	197,5	52,2	285
400	258,7	68,4	370

$$K = 0,26.$$

Inzwischen habe ich auch einige andere Thiocarbonglykolsäuren dargestellt und untersucht, worüber hier ein kurzer Bericht gegeben werden wird als Auszug aus dem schwedischen Originale.<sup>2)</sup>

Ich habe versucht, die einfachsten Thiocarbonglykolsäuren zu erhalten durch Addition von Kohlensäure, Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff zu Glykol- und Thioglykolsäure in wäßrigen und alkoholischen Alkalilösungen. Hierbei zeigte es sich, daß nur Schwefelkohlenstoff addiert wird unter Bildung von Salzen der  $\alpha$ -Dithiocarbonglykolsäure und der Trithiocarbonglykolsäure.

<sup>1)</sup> Wegen eines Versehens sind die im Schwedischen mitgeteilten Zahlen bei dieser und den zwei folgenden Säuren etwas zu klein.

<sup>2)</sup> Holmberg: Om tiokarbonglykolsyror, Dissertation, Lund 1906.

## Glykolsäure und Schwefelkohlenstoff.

7,6 g ( $= \frac{1}{10}$  Mol) Glykolsäure und 11,2 g ( $= \frac{2}{10}$  Mol) Kaliumhydroxyd werden in 40 g Wasser gelöst. Diese Lösung wird mit 7,6 g ( $= \frac{1}{10}$  Mol) Schwefelkohlenstoff geschüttelt, wobei dieser sich allmählich löst. Die jetzt gelbe Lösung enthält  $\alpha$ -dithiocarbonglykolsaures Kali,  $\text{KOCOCH}_2\text{O.CS.SK}$ , denn wenn sie mit Äthylbromid geschüttelt wird, erhält man ein Salz der Äthyl- $\alpha$ -dithiocarbonglykolsäure neben Bromkalium (siehe unten), und durch Umsatz mit Chloracetat erhält man die früher<sup>1)</sup> beschriebene  $\alpha$ -Dithiocarbondiglykolsäure. Wird die Lösung mit Alkohol versetzt, so scheidet sich das Salz in rötlicher, schleimiger, konzentrierter Wasserlösung ab. Im Exsikkator wird diese Lösung immer dickflüssiger, und schließlich kristallisiert das Salz in gelben Krusten aus. Es ist hygroskopisch und wird an der Luft durch Oxydation zersetzt; daher habe ich mir nicht viel Mühe gemacht, um das Salz in analysenreiner Form zu isolieren. Beim Ansäuern gibt eine Lösung des Salzes ein gelbes Öl, das sogleich in die Komponenten, Glykolsäure und Schwefelkohlenstoff, zerfällt. Mit Kupfersulfat gibt das Salz eine hellbraune Fällung, die allmählich dunkler wird. Mit Bleiacetat gibt es eine karmoisinrote Fällung, die sich sehr schnell in eine gelbe, feinkörnige Substanz umwandelt. Diese wird abgesaugt, was leicht vor sich geht, mit etwas Wasser und danach mit Alkohol und Äther gewaschen und so im Exsikkator getrocknet. Wie die Analyse zeigt, ist die erhaltene Substanz das Bleisalz der  $\alpha$ -Dithiocarbonglykolsäure.

0,3274 g Substanz gaben 0,2824 g  $\text{PbSO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	57,96	58,90 %.

Das Salz zerfällt in Berührung mit Wasser langsam unter Bildung von schwarzen, übelriechenden Zersetzungsprodukten. Von verdünnten Säuren, am leichtesten von Salpetersäure, wird es schneller zersetzt.

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 71, 291.

Äthyl- $\alpha$ -Dithiocarbonglykolsäure.

Wie bereits oben gesagt, erhält man ein Salz von dieser Säure durch Umsetzung zwischen  $\alpha$ -dithiocarbonylglykolsaurem Alkali und Äthylbromid. 7,6 g Glykolsäure ( $= \frac{1}{10}$  Mol) werden in 50 g Wasser gelöst und mit 11,2 g ( $= \frac{2}{10}$  Mol) Kaliumhydroxyd versetzt. Diese Lösung wird so lange mit 7,6 g ( $= \frac{1}{10}$  Mol) Schwefelkohlenstoff geschüttelt, bis dieser sich gelöst hat, was bei energischem Schütteln in 24 Stunden von statten geht. Danach werden 11 g ( $= \frac{1}{10}$  Mol) Äthylbromid zugesetzt, und das Gemisch wird von neuem etwa 12 Stunden lang geschüttelt. Zum größten Teil setzt sich dabei das Äthylbromid mit dem gebildeten Salz der  $\alpha$ -Dithiocarbonglykolsäure um unter Bildung von Bromkalium und dem Salz der Äthyl- $\alpha$ -dithiocarbonglykolsäure. Zu gleicher Zeit findet indessen eine Zersetzung dieses Salzes statt unter Abscheidung von einer ziemlich geringen Menge eines gelben Öls. Das Öl wird mit Äther aufgenommen, wonach die Lösung mit Schwefelsäure sauer gemacht wird. Dabei fällt die Äthyl- $\alpha$ -dithiocarbonglykolsäure als schwach gelblich gefärbtes Öl aus, das sogleich von selbst kristallisiert. Ausbeute im besten Fall 11 g, berechnet 18 g. — Das mit Äther aufgenommene Öl enthält mehrere Substanzen. Beim Abdestillieren des Äthers verflüchtigt sich auch etwas unabsorbierter Schwefelkohlenstoff und Äthylbromid, wonach die Temperatur rasch bis auf  $238^{\circ}$ — $245^{\circ}$  steigt. Innerhalb dieser Temperaturgrenzen destilliert der größte Teil des Rückstands, wonach ein schwerflüchtiger Rest zurückbleibt, der nicht bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung zu destillieren ist. Der Trithiokohlensäureäthylester siedet bei  $241^{\circ}$ ; ich habe jedoch nicht Material genug für eine nähere Identifizierung zur Verfügung gehabt. — Die bei der Umsetzung erhaltene Lösung von äthyl- $\alpha$ -dithiocarbonglykolsaurem Kali ist bei gewöhnlicher Temperatur übersättigt, so daß es nicht selten vorkommt, daß dieses Salz beim Gießen der Lösung aus einem Gefäß in ein anderes oder bei der Ätherextraktion auskristallisiert. Man setzt dabei nur etwas mehr Wasser zu und das Salz löst sich wieder. Wenn man bei der Reaktion weniger als 50 g Wasser verwendet, so kristallisiert das Salz

lange bevor das Äthylbromid verbraucht ist, wodurch das Schütteln wenig effektiv und die Ausbeute schlechter wird. Das Salz scheidet sich nämlich in dünnen und sehr voluminösen Blättern aus, die das Gemisch in einen dicken Brei umwandeln.

Die in dieser Weise erhaltene Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber die Löslichkeit steigt rasch mit der Temperatur, so daß sie sich daraus sehr leicht umkristallisieren läßt. Man erhält sie in langen, seideglänzenden Nadeln von einer sehr schwach gelblichen Farbe. Sie ist in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform sehr leicht löslich. Schmelzpunkt  $77^{\circ}$ — $78^{\circ}$ .

0,2920 g Substanz gaben 0,3538 g  $\text{CO}_2$  und 0,1209 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1855 g Substanz gaben 0,4845 g  $\text{BaSO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	33,30	33,05 %
H	4,47	4,63 „
S	35,58	35,86 „

#### Molekulargewichtsbestimmungen in Essigsäure:

Essigsäure 10,88 g — Substanz 0,2080 g — Depression 0,437°.

Mol.-Gew. gefunden 171 — Ber. 180,2.

„ 10,88 g — Substanz 0,3019 g — Depression 0,645°.

Mol.-Gew. gefunden 168 — Ber. 180,2.

Beim Titrieren mit 0,1140 n-Natronlauge verbrauchten:

0,3554 g Subst.: 17,37 ccm Alkali. — Äquiv.-Gew. gef. 179,5. — Ber. 180,2.

0,2431 g „ 11,91 „ „ „ „ 179,1. „ „

Löslichkeitsbestimmungen in Wasser, Alkali 0,1140 n-Natronlauge:

Temp.	Lösung	Alkali	g Säure im Lit.	Normalität
15,0°	25,0 ccm	5,85	4,81	0,0267
15,0°	„	5,84	4,80	0,0266
20,0°	„	7,03	5,78	0,0321
20,0°	„	7,05	5,79	0,0322

Leitvermögen für Elektrizität,  $\mu_{\infty} = 378$ :

v	$\mu$	100 m	K
32,60	87,94	23,3	0,217
65,11	117,0	30,9	212
129,8	152,5	40,3	210
258,4	194,0	51,3	209
513,8	240,6	63,6	216

Nachdem die Säure noch zweimal umkristallisiert worden war, wurde erhalten:

$v$	$\mu$	100 m	$K$
39,78	95,48	25,3	0,215
79,44	126,8	33,5	212
158,4	163,7	43,3	209
315,5	206,7	54,7	209
(627,2)	257,8	68,2	233)

$$K = 0,212.$$

Das Kaliumsalz,  $\text{KOCOCH}_2\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich, wie schon oben gesagt, bei der Synthese der Säure ab, wenn man eine hinreichend konzentrierte Lösung verwendet. Es wird dabei in seideglänzenden, dünnen Blättern erhalten, die etwas gelblich gefärbt sind, wahrscheinlich durch eine unbedeutende Verunreinigung. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser und wird nicht verändert durch die Luft.

0,2383 g Salz gaben 0,0886 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

0,2557 g Salz gaben über Phosphorsäureanhydrid 0,0200 g  $\text{H}_2\text{O}$  ab.

	Berechnet:	Gefunden:
K	16,58	16,70 %
$\text{H}_2\text{O}$	7,63	7,82 „.

Das Natriumsalz,  $\text{NaOCOCH}_2\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ , wurde durch Neutralisierung der Säure mit Soda dargestellt. Es kristallisiert bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in sehr dünnen, zentimeterlangen, farblosen Blättern. An der Luft ist es beständig und stimmt in seiner Löslichkeit mit dem Kaliumsalz überein.

0,2563 g Salz gaben 0,0715 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

0,2358 g Salz gaben über Phosphorsäureanhydrid 0,0501 g  $\text{H}_2\text{O}$  ab.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	9,00	9,05 %
$\text{H}_2\text{O}$	21,10	21,01 „.

Das Baryumsalz,  $\text{Ba}(\text{OCOCH}_2\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , wurde durch Neutralisieren der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser und kristallisiert daraus in haarfeinen, glänzenden Nadeln.

0,2791 g Salz gaben 0,1230 g  $\text{BaSO}_4$ .

0,2210 g Salz gaben bei der Verbrennung 0,0674 g  $\text{H}_2\text{O}$ .



	Berechnet:	Gefunden:
Ba	25,85	25,94 %
H	3,41	3,41 „.

## Zersetzungen der Säure.

Von alkoholischem Kali wird die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht zersetzt. 7,5 g Säure wurden in etwas absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 25 g absolutem Alkohol versetzt. Dabei fiel zuerst das Kaliumsalz der Säure als weißes Kristallpulver aus. Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur zwei Tage lang sich selbst überlassen. Das zuerst ausgeschiedene Salz war dann wieder in Lösung gegangen, aber anstatt seiner war allmählich eine Menge von kleinen feinen Nadeln auskristallisiert. Diese wurden scharf abgesaugt, wobei 6 g rein weißes Salz erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade destilliert, wobei das Destillat unmittelbar in Bleiacetatlösung aufgenommen wurde. Dabei ging Äthylmercaptan über, das in der Bleiacetatlösung eine reichliche Fällung von Bleimercaptid in kleinen glänzenden, gelben Blättern verursachte.

0,2895 g Merkaptid gaben 0,2663 g  $\text{PbSO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	62,87	62,82 %.

Die abgeschiedene Kristallmasse wurde sorgfältig mit Alkohol gewaschen, wonach eine kristallinische Substanz zurückblieb. Diese war schwer in kaltem, leichter in warmem Alkohol löslich. Aus Alkohol umkristallisiert, wurde sie völlig rein in dünnen Blättern erhalten, die an der Luft beständig waren. Mit Chlorcalciumlösung gab sie das für die Glykolsäure charakteristische, in feinen Nadeln kristallisierte Salz. Sie bestand also aus glykolsaurem Kali, was auch durch die Analyse bewiesen wurde.

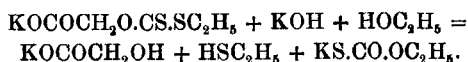
0,2780 g Salz gaben 0,2122 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
K	34,28	34,28 %.

Der Waschalkohol von diesem Salz wurde mit Äther gefällt, wobei eine voluminöse Fällung von sehr feinen, weißen Nadeln entstand. Sie wurde abfiltriert und qualitativ unter-

sucht. Mit Chlorwasserstoffsäure wurde ein brennbares Gas entwickelt, das bei kurzem Einleiten in Bleiacetat- oder Kupfersulfatlösung keinen Niederschlag gab; auch Kalkwasser wurde nicht getrübt. Es bestand daher wahrscheinlich aus Kohlenoxysulfid, und das Salz war also das Bendersche, was auch dadurch bestätigt wurde, daß es eine weiße Fällung mit Kupfersulfat gab. Die Analyse gab 28,3% anstatt 27,2% Kalium, ohne Zweifel wegen Anwesenheit von glykolsaurem Kali, das in Alkohol etwas löslich ist. Wegen Mangels an Material konnte ich das Salz nicht weiter reinigen.

Die Reaktion ist also nach der folgenden Gleichung erfolgt:

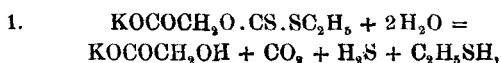


Da das Mercaptan sehr leicht abzuspalten ist, hoffte ich hier das Kaliumsalz einer Monothiocarbonglykolsäure zu erhalten, aber ein solches scheint, nach den erhaltenen Produkten zu urteilen, nicht einmal bei Vorhandensein von Alkohol beständig zu sein.

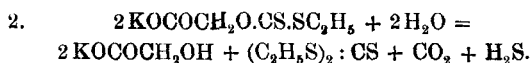
Wird die freie Säure in Wasserlösung auf siedendem Wasserbade erhitzt, so ist keine Zersetzung wahrzunehmen. Dies ist dagegen der Fall beim Erhitzen in neutraler Lösung. Dabei entweicht ein Gas, das in derselben Weise wie bei der früher beschriebenen<sup>1)</sup> Xanthogenessigsäure sich aus einem Gemisch von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bestehend erwies. Hier war es indessen auch mit Mercaptan gemengt. Daneben entstand ein gelbes, schwerflüchtiges Öl von widerwärtigem Geruch. Wegen der schweren Zugänglichkeit des Materials habe ich nicht den Versuch in so großem Maßstab ausgeführt, daß ich das Öl näher identifizieren könnte, aber nach den Verhältnissen bei der Synthese der Säure und bei der weiter unten beschriebenen Äthyltrithiocarbonglykolsäure zu urteilen, bestand es aus Trithiokohlensäureester. — Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte und das Öl abgeschieden war, wurde die Lösung mit Chlorwasserstoff sauer gemacht, wobei sie klar blieb. Nachdem die Lösung etwas eingeeengt worden war, wurde sie wieder neutralisiert und so

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 71, 271.

mit Chlorcalciumlösung versetzt, wobei glykolsaurer Kalk auskristallisierte. Für die Zersetzung kommen zwei Gleichungen in Betracht:

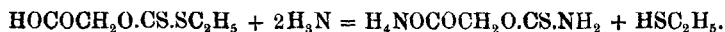


und



Ein intermediär gebildetes Salz  $(\text{KOCOCH}_2\text{O})_2 : \text{CS}$  konnte nicht entdeckt werden.

Wie aus der Formel hervorgeht, ist diese Säure mit der Xanthogenessigsäure dadurch isomer, daß das Äthylradikal und der Glykolsäurerest den Platz getauscht haben. Da die Xanthogenessigsäure mit Ammoniak Thioglykolsäure und Xanthogenamid gibt, sollte die entsprechende Reaktion hier Mercaptan und eine Säure  $\text{HOCOCH}_2\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$  ergeben, also eine mit der Thiocarbaminglykolsäure isomere Verbindung, die nach der oben angegebenen Nomenklatur als  $\Delta$ -Thiocarbaminglykolsäure zu bezeichnen ist. Dies ist auch der Fall, und die Zersetzung verläuft völlig quantitativ nach der Gleichung:



10,5 g Säure wurden in einem Überschuß von 20proz. wäßrigen Ammoniak gelöst. Die Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur bis zum folgenden Tage sich selbst überlassen. Ein etwas gelbliches Öl war ausgeschieden, aber im übrigen war die Lösung völlig klar und farblos. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen und mit Bleiacetatlösung als Mercaptan identifiziert. Die Wasserlösung wurde im Vakuum eingedunstet, wobei eine blendend weiße kristallinische Substanz erhalten wurde. Wie die Analyse zeigt, bestand diese Verbindung aus reinem Ammoniumsalz von der erwarteten  $\Delta$ -Thiocarbaminglykolsäure. Ausbeute von lufttrocknem Salz 9,0 g, berechnet 8,9 g.

0,2383 g Salz gaben 39,6 ccm N (+ 18° und 742 mm).

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,46	18,68 %.

Durch Extraktion der mit Schwefelsäure sauer gemachten Lösung des Ammoniumsalzes mit Äther wurde die freie Säure

erhalten. Beim Abdestillieren des Äthers blieb sie als weißes, kristallinisches Pulver zurück. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol und wurde aus diesem kristallisiert, wobei sie in farblosen Tafeln erhalten wurde. Schmelzpt.  $111^{\circ}$ — $112^{\circ}$ .

0,1783 g Substanz gaben 0,3100 g  $\text{BaSO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
S	23,73	23,87 %.

Beim Titrieren mit 0,1140 n-Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator wurde völlig scharfer Umschlag erhalten.

0,2531 g Säure verbrauchten 16,36 ccm Alkali.

Äquiv.-Gew. gefunden 135,7 — Berechnet 135,1.

Eine nähere Untersuchung dieser Säure habe ich noch nicht vorgenommen, aber ich beabsichtige, dies zu tun im Zusammenhang mit einer Bearbeitung der verwandten Thiocarbamin- und Dithiocarbaminglykolsäuren.<sup>1)</sup>

### Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Thioglykolsäure.

Wenn eine Lösung von Thioglykolsäure (1 Mol) und Kaliumhydroxyd (2 Mol) in Wasser mit Schwefelkohlenstoff (1 Mol) geschüttelt wird, so löst sich dieser ziemlich leicht, und in der Lösung wird trithiocarbonglykolsaures Kali gebildet. Dies geht daraus hervor, daß diese Lösung mit Chloracetat ein Salz der früher beschriebenen Trithiocarbondiglykolsäure<sup>2)</sup> gibt. Im Exsikkator gibt eine Lösung von trithiocarbonglykolsaurem Kali schließlich gelbe Kristalle. Diese sind äußerst hygroskopisch und zu gleicher Zeit unbeständig infolge Oxydation durch Luft. Am bequemsten erhält man das Salz in reiner Form durch Addition von Schwefelkohlenstoff zu Thioglykolsäure, die in alkoholischem Kali gelöst ist. Es kristallisiert dabei in gelbroten, nadelförmigen Prismen oder Blättern.

0,3200 g Salz gaben 0,2281 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

0,3990 g Salz gaben 0,2841 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

0,1372 g Salz gaben 0,3900 g  $\text{BaSO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
K	32,02	32,01    31,98 %
S	39,34	—        39,03 „.

<sup>1)</sup> Ber. 39, 3069.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 71, 282.

Die Analysen sind mit einer Substanz ausgeführt, die nach scharfem Absaugen nur während einer Nacht im Exsikkator über Schwefelsäure gelegen hatte. Ein Präparat, das in einem solchen Exsikkator eine Woche lang gelegen hatte, enthielt danach nur 30,5 % Schwefel infolge Oxydation.

Mit Salzen von Schwermetallen gibt trithiocarbonglykolsaures Kali charakteristisch gefärbte, gewöhnlich unlösliche Niederschläge, die indessen gegen Säuren und sogar gegen Wasser mehr oder weniger unbeständig sind: z. B. werden mit Kupfersulfat rotbraune, mit Bleiacetat gelbe Fällungen erhalten. Das Bleisalz ist ohne Zweifel so zusammengesetzt, daß es ein Atom Pb auf einen zweiwertigen Säurerest enthält, aber es wird so leicht von dem Wasser zersetzt, daß es schon ehe man Zeit gehabt hat, es abzusaugen, in übelriechende, dunkel gefärbte Zersetzungsprodukte übergegangen ist.

Die freie Trithiocarbonglykolsäure wird aus dem Kaliumsalz von Schwefelsäure als eine gelbe, kristallinische Masse gefällt. Sie zerfällt indessen unmittelbar in Thioglykolsäure und Schwefelkohlenstoff. Es ist mir niemals gelungen, dabei eine intermediäre Bildung von anderen Verbindungen wahrzunehmen.

#### Äthyltrithiocarbonglykolsäure.

Analog mit der Bildung von Xanthogenessigsäure oder Trithiocarbondiglykolsäure durch Einwirkung von Chloracetaten auf die entsprechenden Thiocarbonate wird diese Säure durch Umsetzung zwischen Chloracetat und Äthyltrithiocarbonat dargestellt. 30 g Äthylmercaptan werden in 29 g Kaliumhydroxyd und 100 g Wasser gelöst, und nach Erkalten wird die Lösung mit 38 g Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Dieser löst sich sehr leicht unter Wärmeentwicklung, so daß es notwendig ist, das Reaktionsgemisch mit kaltem Wasser zu kühlen. Nach 5—10 Minuten ist die Lösung völlig klar und intensiv gelb gefärbt. Sie enthält jetzt Kaliumäthyltrithiocarbonat,  $\text{KS} \cdot \text{CS} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$ . 48 g Chloressigsäure werden nach Neutralisieren mit Soda zugefügt, wobei die Umsetzung sogleich unter Wärmeentwicklung beginnt. Das Gemisch wird sorgfältig mit Eis kalt gehalten und während einer Stunde sich selbst überlassen. Ein gelbes Öl, das sich zum Teil auf dem Boden des Bechers gesammelt

hat, zum Teil in der Flüssigkeit emulgiert ist, wird mit Äther aufgenommen, wonach die gelbe Lösung mit Schwefelsäure sauer gemacht wird. Dabei fällt ein rotgelbes, schweres Öl aus, das ziemlich schnell zu einer gelben, kristallinischen Masse erstarrt. Ausbeute an Rohprodukt 71 g, berechnet 88 g. In dem Filtrate nach der Säure gibt Eisenchlorid und Ammoniak starke Thioglykolsäurereaktion. — Die Äthyltrithiocarbonglykolsäure löst sich leicht in Chloroform. Wenn das Rohprodukt damit ausgelaugt wurde, blieb eine gelbe, kristallinische Substanz zurück. Diese wurde aus Wasser umkristallisiert, wobei sie in den für die Trithiocarbondiglykolsäure charakteristischen gelben Blättern erhalten wurde; Schmelzp.  $172^{\circ}$ . Wenn das Chloroform abdestilliert worden war, wurde die zurückgebliebene Äthyltrithiocarbonglykolsäure aus Wasser kristallisiert. Sie ist darin sehr schwer löslich in der Kälte, leichter bei Erwärmung. In Berührung mit Wasser schmilzt sie bei etwa  $60^{\circ}$ , weshalb es nicht möglich ist, große Mengen bei jeder Portion zu nehmen. Sie kristallisiert in sehr schönen, gelben, seideglänzenden Nadeln oder dünnen Prismen. Aus Chloroform kristallisiert sie in zentimeterlangen, beinahe orangefarbenen, schräg abgeschnittenen Prismen. Schmelzp.  $75,5^{\circ}$ — $76^{\circ}$ .

0,2523 g Substanz gaben 0,2831 g  $\text{CO}_2$  und 0,0898 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1000 g Substanz gaben 0,3551 g  $\text{BaSO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	30,58	30,60 %
H	4,10	3,98 „
S	49,02	48,76 „

Beim Titrieren mit 0,1140 n-Natronlauge verbrauchten 0,3383 g Säure 15,20 ccm Alkali.

Äquivalentgewicht gefunden 195,2 — berechnet 196,2.

Das bei der Synthese der Säure erhaltene Öl erwies sich bei näherer Untersuchung als aus Trithiokohlensäureester bestehend. Der Äther wurde abdestilliert, wobei ein gelbes Öl zurückblieb, das beinahe völlig konstant bei  $241^{\circ}$  siedete. Ausbeute 11 g. Dieser Ester ist zuvor von Debus, Husemann, Salomon u. a. dargestellt und untersucht worden. Übereinstimmend geben sie seinen Siedepunkt zu  $240^{\circ}$  an und Salomon<sup>1)</sup> gibt sein spez. Gew. bei  $19^{\circ}$  zu 1,152 an. Auch

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 65, 446—452.

findet sich die Angabe, daß der Ester bei Destillation unter gewöhnlichem Druck etwas zersetzt wird. Etwas Derartiges konnte ich freilich nicht wahrnehmen, aber jedenfalls wurde er auch unter vermindertem Druck destilliert.  $K_{11}=109^{\circ}$ . Er ist danach ein gelbes, übelriechendes Öl, für das ich  $D_{20}^{20}=1,149$  fand.

0,1920 g Substanz gaben 0,8044 g  $\text{BaSO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
S	57,87	57,53 %.

Das Auftreten von Trithiocarbondiglykolsäure und Trithiokohlensäureester bei der Synthese der Säure stimmt völlig mit den unten beschriebenen Zersetzungen überein. Um die Bildung dieser Zersetzungsprodukte möglichst zu vermeiden, ist es wichtig, Erwärmung zu verhindern und die Lösung sauer zu machen, sobald die Reaktion zu Ende ist.

Wie mehrmals erwähnt, wird trithiocarbonglykolsaures Kali durch Addition von Schwefelkohlenstoff zu Thioglykolsäure in alkalischer Lösung gebildet. Analog mit der Darstellung von Äthyl- $\alpha$ -dithiocarbonglykolsäure sollte man von diesem trithiocarbonglykolsaurem Salz mit Äthylbromid äthyltrithiocarbonylglykolsaures Kali erhalten. Es bildet sich auch in dieser Weise etwas von diesem Salz, aber die Ausbeute ist sehr gering, da seine Zersetzung in trithiocarbondiglykolsauren Salz und Trithiokohlensäureester hier viel weiter geht als bei der oben beschriebenen Darstellungsweise.

Die Löslichkeit der Äthyltrithiocarbonglykolsäure in Wasser wurde in gewöhnlicher Weise bestimmt. Alkali 0,1140 n-Natronlauge.

Temp.	Lösung	Alkali	g-Säure i. L.	Normalität
15,0°	25,0 ccm	1,65 ccm	1,47	0,0075
15,0°	25,0 ccm	1,66 ccm	1,48	0,0075
25,0°	49,6 ccm	4,76 ccm	2,15	0,0109
25,0°	49,6 ccm	4,76 ccm	2,15	0,0109.

Das Leitvermögen für Elektrizität wurde wie bei den anderen Säuren bestimmt.  $\mu_{\infty} = 378$ .

$v$	$\mu$	100 m	$K$
91,4	90,66	24,0	0,0829
182,5	120,6	31,9	818
364,0	157,9	41,8	825
724,8	202,5	53,5	849

$\nu$	$\mu$	100 m	$K$
119,9	101,3	26,8	0,0818
239,4	133,8	35,4	810
477,3	173,0	45,7	810

$$K = 0,082.$$

Wegen der Leichtigkeit, womit die Säure in neutraler Lösung zersetzt wird, ist es mir nicht gelungen, Alkalisalze in reiner Form darzustellen. Dagegen ist das Calciumsalz leicht zu erhalten und sehr charakteristisch. 4 g Säure wurden mit 1,06 g Natriumcarbonat in ca. 50 ccm Wasser neutralisiert. Eine kleine Menge abgeschiedenes Öl wurde abfiltriert, wonach 1,5 g Chlorcalcium in 10 ccm Wasser zugefügt wurden. Die Lösung hielt sich anfangs klar, aber nach einigen Minuten schied sich schnell ein gelbes Salz ab als runde Aggregate von sehr kleinen Kriställchen. Wenn die Fällung sich nicht mehr vermehrte, wurde sie abgesaugt und durch Pressen zwischen Filtrierpapier getrocknet.

1,1837 g von der in dieser Weise getrockneten Substanz verloren beim Liegen an der Luft in zwei Stunden 0,150 g Wasser und nach noch sechs Stunden war der ganze Verlust 0,3149 g, wonach das Gewicht sich konstant hielt. Das Präparat wurde danach analysiert, wobei es sich nach der Formel



zusammengesetzt erwies.

0,4180 g Salz gaben 0,1173 g  $\text{CaSO}_4$ .

0,2250 g Salz gaben bei der Verbrennung 0,0836 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Ca	8,28	8,37 %
H	4,16	4,16 „

Aus der Mutterlauge von diesem Salz kristallisierte allmählich eine kleine Portion Salz als feine, seideglänzende Nadeln. In dieser Form erhält man auch das Salz, wenn die zuerst entstehende Fällung während einiger Zeit in Berührung mit Wasser gelassen wird. Es treten kleine Anhäufungen von langen Nadeln auf, welche schnell wachsen, so daß die ganze Masse in einer Stunde in solche Aggregate umgewandelt ist. Ist die Lösung hinreichend verdünnt, so erhält man nicht die erste Fällung, sondern die haarfeinen Kristalle setzen sich



unmittelbar ab. Diese Nadeln haben dieselbe Zusammensetzung wie das oben analysierte Salz.

0,2622 g Substanz gaben 0,0751 g  $\text{CaSO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Ca	8,28	8,44 %.

Die Sache verhält sich natürlich so, daß zuerst eine labile, etwas leichter lösliche Modifikation mit höherem Gehalt an Kristallwasser entsteht. Diese wird schnell sowohl an der Luft als in Berührung mit Wasser in die beständigere mit  $3\text{H}_2\text{O}$  umgewandelt. Wegen der Unmöglichkeit, die labile Form in definiertem Zustand zu erhalten, habe ich ihre Zusammensetzung nicht bestimmen können. Der oben angeführte Gewichtsverlust an der Luft spricht für einen sehr großen Gehalt an Kristallwasser

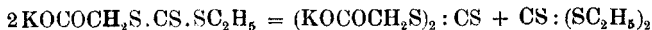
Das Amid der Säure wurde durch Umsetzung zwischen Chloressigsäureamid, 2,7 g, und Kaliumäthyltrithiocarbonat, 5,0 g, in wäßriger oder alkoholischer Lösung dargestellt. Es ist sehr schwer in kaltem Wasser löslich, leichter in warmem, und kristallisiert daraus in großen, dünnen, goldglänzenden Blättern. In Alkohol löst es sich leicht und kristallisiert in derselben Weise daraus. Schmelzp.  $123,5^\circ$ — $124^\circ$ .

0,1082 g Substanz gaben 0,3865 g  $\text{BaSO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
S	49,25	49,05 %.

### Zersetzungen der Säure.

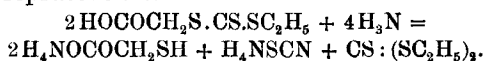
Aus den oben beschriebenen Verhältnissen bei der Darstellung der Säure geht hervor, daß sie leicht in Trithiocarbon-diglykolsäure und Trithiokohlensäureester zerfällt. Bei kräftiger Einwirkung entstehen danach auch Zersetzungsprodukte von diesen Substanzen. — In wäßriger Lösung ist die Zersetzung äußerst unbedeutend, auch wenn die Säure darin längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wird. — In neutraler Lösung dagegen geht die Reaktion



schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, wenn auch sehr langsam. Wird die Lösung erwärmt, so verläuft sie schnell bei  $50^\circ$ — $60^\circ$ , und bei noch höherer Temperatur tritt auch

Zersetzung der Trithiocarbondiglykolsäure ein. — In alkalischer Lösung bilden sich Trithiocarbondiglykolsäure und Trithiokohlensäureester sehr schnell auch in der Kälte, und wenn man alkoholisches Kali verwendet, so tritt dieselbe Reaktion ein, aber dann zerfallen die primär gebildeten Produkte weiter, so daß thioglykolsaures Salz, Mercaptan oder Mercaptid und Benders Salz die Endprodukte sind.<sup>1)</sup>

Ammoniak wirkt teils als Alkali, teils unter Amidbildung. Eine Portion Säure wurde in 20 prozent. wäßrigen Ammoniak gelöst, wobei allmählich ein gelbes Öl herausfiel. Es wurde mit Äther aufgenommen und als Trithiokohlensäureester vom Siedep.  $241^{\circ}$  identifiziert. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure sauer gemacht, wobei weder Niederschlag noch Gasentwicklung beobachtet wurde. Mit Eisenchlorid in saurer Lösung wurde Rhodanwasserstoff aufgefunden. Mit Äther wurde Thioglykolsäure extrahiert; diese wurde auf dem Wasserbade zur Zerstörung der Rhodanwasserstoffsäure erhitzt, wonach die Thioglykolsäure in üblicher Weise identifiziert wurde. Die Zersetzung wird am einfachsten durch die folgende Gleichung repräsentiert:



Mit verdünntem Ammoniak geht die Zersetzung zum Teil in derselben Richtung, aber zu gleicher Zeit entstehen Amidverbindungen, die ziemlich sicher aus der Dithiocarbaminglykolsäure derivieren. Um nicht zu viel von dem Material zu verderben, habe ich die Untersuchung dieser Reaktion aufgeschoben, bis ich die Dithiocarbaminglykolsäure und ihre einfachen Derivate näher untersucht haben werde. — Bei Zersetzung mit alkoholischem Ammoniak wurden die oben erwähnten Produkte, Thioglykolsäure, Rhodanwasserstoff und Trithiokohlensäureester, erhalten, aber auch etwas Trithiocarbondiglykolsäure konnte isoliert werden.

Auch beim Liegen im Exsikkator verändert sich die freie Säure, denn ein Präparat, das darin etwa zwei Wochen gewesen war, löste sich nicht mehr klar in Sodalösung auf, und beim Analysieren wurden nicht gut stimmende Zahlen erhalten.

<sup>1)</sup> Vergl. die Zersetzung des Trithiokohlensäureesters: Salomon, dies. Journ. [2] 6, 447—448.

Durch Oxydation mit sehr verdünnter Permanganatlösung war es nicht möglich, Äthylthiocarbonglykolsäure zu erhalten, sondern die Einwirkung ging sogleich weiter zur Bildung von Äthylsulfonsäure, Sulfoessigsäure usw.

Ich hoffte, durch Zersetzung von Alkylthiocarbonglykolsäuren zu neuen Thiocarbonaten kommen zu können. Wie ersichtlich, ist dies nicht gelungen, und es ist somit fraglich, ob überhaupt andere als die früher beschriebenen thiokohlensaurigen Salze<sup>1)</sup> darstellbar sind.

Lund, Universitätslaboratorium.

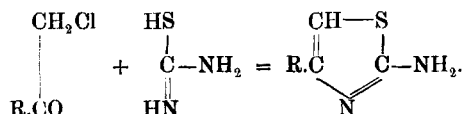
## Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

### LXXXIII. Zur Kenntnis der Einwirkung von Bromacetophenon auf Thioharnstoffe;

von

R. von Walther.

Die Reaktionsfähigkeit der Thiosäureamide und Thioharnstoffe gegen  $\alpha$ -halogenisierte Ketone und Säuren ist durch verschiedene bekannte Arbeiten nachgewiesen. Die Umsetzung von Thioharnstoff mit Chloraceton führt zur Synthese des Amidothiazols, welche nach Traumann<sup>2)</sup> in folgender Formulierung verläuft:



Es entspricht jedoch den neueren Anschauungen besser, in der ersten Reaktionsphase eine hypothetische Addition des

<sup>1)</sup> Holmberg, Über Thiocarbonate, dies. Journ. [2] 73, 239–248.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 249, 31.