

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Lund.

1. Zur Kenntniss einiger Mercaptalsäuren; von *Bror Holmberg* und *Karl Mattisson*.

(Eingelaufen am 9. Januar 1907.)

Die Thioglycolsäure, die ja zu gleicher Zeit Säure und Mercaptan ist, condensirt sich leicht mit Aldehyden und Ketonen zu Verbindungen, die als *Mercaptal*-, resp. *Mercaptolsäuren* aufzufassen sind. Einige solche Säuren hat Bongartz¹⁾ dargestellt und ihr Verhalten zu einigen Reagentien studirt. Die einfachste zu dieser Klasse gehörende Säure, die Methylen-dithioglycolsäure, ist jedoch nicht von Bongartz dargestellt worden; dagegen hat Jonsson²⁾ sie erwähnt, indem er aus ihr durch Oxydation mit Kaliumpermanganat Methylen-dimethylsulfon darstellte. Indessen haben sowohl Bongartz als Jonsson die von ihnen dargestellten Säuren nur äusserst kurzgefasst beschrieben. Daher haben wir einige dieser Säuren von Neuem dargestellt, um sie etwas näher zu charakterisiren. Dies war besonders für die Methylen-dithioglycolsäure von Interesse wegen ihrer nahen Beziehung zu zwei Säuren, die der Eine von uns früher beschrieben hat, nämlich den Di- und Trithiocarbon-diglycolsäuren³⁾. — Auch haben wir das Verhalten der α -Thio-milchsäure gegen Aldehyde untersucht.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 478.

²⁾ Svensk kemisk tidskrift 1904, 22.

³⁾ Holmberg, Journ. für prakt. Chem. [2] **71**, 264.

Darstellung von Thioglycolsäure.

Die alte Methode, diese Säure durch Umsatz zwischen chloressigsäurem Salz und Alkalisulhydrat darzustellen, war nicht befriedigend wegen gleichzeitiger Bildung von Thiodiglycolsäure. In letzter Zeit sind daher mehrere Methoden empfohlen worden, nach denen reine Thioglycolsäure bequem und in guter Ausbeute erhalten werden kann. Biilmann⁴⁾ und Holmberg⁵⁾ haben vorgeschlagen, die Säure durch Zersetzung von Xanthogenessigsäure darzustellen; bald darauf zeigten Klason und Carlson⁶⁾, dass man auch nach der alten Methode reine Säure erhalten kann, wenn man nur hinreichend verdünnte Lösungen anwendet und die Säure als Baryumsalz isolirt. Schliesslich hat Friedländer⁷⁾ in jüngster Zeit noch eine Methode beschrieben, nämlich Darstellung von Dithiodiglycolsäure durch Umsetzen von chloressigsäurem Salz mit Alkalibisulfid und nachfolgende Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure. Von diesen Methoden, die wir alle mehrmals verwendet haben, geben wir der Friedländer'schen entschieden den Vorzug. Statt Zinkstaub haben wir granulirtcs Zink, etwa 50 pC. mehr als die berechnete Menge, zur Reduction verwendet und nach dem Filtriren mit Aether extrahirt. Dabei geht freilich auch etwas Zinkchlorid in den Aether über, aber bei der nachfolgenden Destillation im Vacuum bleibt dieses zurück, ohne die Destillation zu erschweren. Die Ausbeute ist allerdings nicht quantitativ, wir konnten nicht über 80 pC. der Theorie erhalten, aber die Arbeit ist sehr bequem und die Materialien sind so billig, dass wir jetzt ausschliesslich nach dieser Methode arbeiten. Auch bei Darstellung von α -Thiomilchsäure aus α -Brompropionsäure über Di- α -thiomilchsäure wurde ein befriedigendes Resultat erhalten.

⁴⁾ Diese Annalen **339**, 351; **348**, 120.

⁵⁾ a. a. O. Seite 273.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 732.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1066.

Methylenbisthioglycolsäure $(\text{HOCOCH}_2\text{S})_2 : \text{CH}_2$.

Zwei Mol. Thioglycolsäure und ein Mol. Formaldehyd in 40-procentiger Lösung werden gemischt, wobei die Reaction sogleich beginnt unter gelinder Wärmeentwicklung. Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure ist nicht notwendig, wenn auch dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößert wird. Nach dem Erkalten erhält man die Methylenbisthioglycolsäure als eine blendendweisse, compacte Krystallmasse, die durch Absaugen von der Mutterlauge befreit wird. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther, schwerer in Chloroform und Benzol. Sie wird erst aus Essigäther und Benzol (etwa 1 : 5) und dann aus Wasser krystallisirt, und so in kleinen, weissen, prismatischen Blättern erhalten. Schmelzp. 128,5—129° (uncorrigirt).

0,2525 g gaben 0,2806 CO_2 und 0,0919 H_2O .

0,1694 g „ 0,4029 BaSO_4 .^{a)}

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2$	Gefunden
C	30,58	30,31
H	4,11	4,07
S	32,68	32,66

0,2859 g neutralisirter Säure verbrauchten 26,67 ccm 0,1094 n-Natronlauge (Phenolphthalein).

	Berechnet	Gefunden
Aeqgew.	98,1	98,0

10,07 ccm bei 25° gesättigter Lösung verbrauchten 63,2 ccm 0,1305 n-Natronlauge.

Die Lösung ist also 0,819 normal, entspr. 80,3 g Säure in 1000 ccm.

Das Leitvermögen für Elektrizität wurde in gewöhnlicher Weise nach Kohlrausch bestimmt. v bedeutet die Verdünnung im Liter, μ das molekulare Leitvermögen in $\frac{1}{\text{cm Ohm}}$, m den Dissociationsgrad und K den Affinitätscoefficienten:

$$K = 100 \cdot \frac{m^2}{v(1-m)}, \quad \mu_{\infty} = 378.$$

^{a)} Verbrennung nach Klason.

Die hier angeführten Messungen sind mit einer Säure gemacht, die viermal aus Wasser krystallisirt worden war; dessenungeachtet konnte keine gute Constanz des Affinitätscoëfficienten erhalten werden.

v	μ	100 m	K
16	31,12	8,23	0,0461
32	43,59	11,53	467
64	69,34	15,96	470
128	83,44	22,07	490
256	115,2	30,48	523
512	158,2	41,85	586

Das neutrale Natriumsalz wurde durch Neutralisiren der Säure mit Soda dargestellt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt nicht gut daraus. Aus wässriger Lösung mit Alkohol gefällt, erhält man es als grobkrystallinischen, weissen Niederschlag. Es ist etwas hygroskopisch, aber nicht zerzerfliessend, wenn die Luft nicht sehr feucht ist. Es wurde nach dem Trocknen über Phosphorsäureanhydrid analysirt.

0,2343 g gaben 0,1389 Na_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Na	19,18	19,22

Das saure Natriumsalz, $\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_4\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, wurde aus Säure und Soda in berechneter Menge gewonnen. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in kleinen, weissen Prismen, welche lufttrocken analysirt wurden.

0,5613 g gaben 0,1686 Na_2SO_4 .

0,3421 g neutralisirten 11,02 ccm 0,1305 n-NaOH.

	Berechnet	Gefunden
Na	9,76	9,74
Aeqgew.	236,2	{237,9

Das neutrale Calciumsalz ist schwer löslich in Wasser. Bei Zusatz von Chlorcalciumlösung zu einer Lösung des neutralen Natriumsalzes erhält man das Salz $\text{Ca}(\text{OCOCH}_2\text{S})_2 \cdot \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ als fein krystallinische, weisse Fällung. Es wurde lufttrocken analysirt.

0,2383 g gaben 0,1288 CaSO₄.

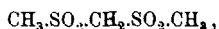
0,3574 g „ bei der Verbrennung 0,1022 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
Ca	15,91	15,93
H	3,19	3,20

Bei einem Versuch, das *saure* Calciumsalz darzustellen, wurde das neutrale Salz, mit etwas freier Säure gemischt, erhalten.

Der *Aethylester* wurde durch kurzes Erhitzen einer mit etwas concentrirter Schwefelsäure versetzten Lösung der freien Säure in absolutem Alkohol dargestellt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium war er ein farbloses Oel, das weder mit Wasserdampf, noch in dem uns zu Gebote stehenden Vacuum (13 mm) destillirt werden konnte. Er wurde daher nicht näher untersucht.

Die Methylenbisthioglycolsäure ist noch beständiger als die von Bongartz untersuchten Säuren, denn sie wird auch bei Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure nur träge hydrolysirt. Im Uebrigen stimmt sie mit diesen auch darin überein, dass sie bei Oxydation mit übermangansaurem Kali unter Kohlensäureabspaltung Methylenbismethylsulfon,



ergiebt, was ja schon Jonsson gezeigt hat⁹⁾.

Benzylidenbisthioglycolsäure (HOCOCH₂S)₂ : CHC₆H₅.

Wird reine Thioglycolsäure mit frisch destillirtem Benzaldehyd gemischt, so beginnt die Reaction sogleich unter nicht bedeutender Wärmeentwicklung und nach einigen Minuten erstarrt das ganze Gemisch zu einer festen, weissen Krystallmasse. Die Säure wurde erst aus Essigäther + Benzol und dann aus Wasser umkrystallisirt, wobei sie in glänzenden Nadeln

⁹⁾ Anilide und Toluidide von dieser und den folgenden Säuren haben Beckurts und Frerichs dargestellt: Journ. f. prakt. Chem. [2]

74, 25 u. s. w.

oder kleinen Prismen erhalten wurde. Schmelzp. 126—127°. Bongartz giebt 123—124° an.

0,2275 g gaben 0,3903 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	23,56	23,56

Die Säure ist sehr schwer löslich in Wasser.

25,0 ccm einer bei + 25° gesättigten Lösung neutralisirten 4,64 ccm 0,1094 n-NaOH.

Die Lösung ist also 0,0203 normal, entspr. 2,76 g Säure in 1000 ccm.

Das Leitvermögen für Elektricität wurde wie bei der vorigen Säure bestimmt. $\mu_{\infty} = 375$.

<i>v</i>	μ	100 m	K
128	89,06	23,7	0,0575
256	122,2	32,6	616
512	166,7	44,5	697

Das neutrale Natriumsalz wurde bei Verdunstung seiner Lösung in Exsiccator schliesslich als eine weisse, stark hygroskopische, amorphe Masse erhalten.

0,3155 g gaben 0,1425 Na₂SO₄.

	Berechnet	Gefunden
Na	14,58	14,65

Das saure Natriumsalz. 4 g Säure und 2,1 g Soda wurden in 20 g warmem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirte erst eine kleine Portion freie Säure aus. Bei freiwilliger Verdunstung der Lösung krystallisirte dann saures Salz mit einem Mol. Krystallwasser in kleinen, farblosen Blättern aus. Es wurde lufttrocken analysirt.

0,2878 g gaben 0,0648 Na₂SO₄.

0,2220 g „ bei der Verbrennung 0,0836 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
Na	7,38	7,30
H	4,19	4,21

Das neutrale Baryumsalz, Ba(OCOCH₂S)₂:CHC₆H₅+1½H₂O, krystallisirte bei Mischung einer Chlorbaryumlösung mit einer

Lösung des neutralen Natriumsalzes in sehr kleinen, weissen Blättern aus.

0,3691 g gaben 0,1993 BaSO₄.

0,2465 g „ bei der Verbrennung 0,0640 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
Ba	31,62	31,78
H	3,01	2,90

Der *Aethylester* wurde wie der Methylenbisthioglycolsäure-ester dargestellt und ebenfalls als nicht destillirbares Oel erhalten.

Methylenbis-α-thiomilchsäure, [HOCOCH(CH₃)S]₂:CH₂.

Diese Säure wurde durch Condensation von α-Thiomilchsäure mit Formaldehyd in 40-procentiger Lösung erhalten. Die Reaction verlief nicht so glatt wie bei der Thio glycolsäure, sondern es war nothwendig, ein paar Tropfen concentrirte Schwefelsäure zuzufügen. Nach einigen Stunden krystallisirte die Säure aus, aber beim Absaugen zeigte es sich, dass ein kleiner Rest noch flüssig war. Dieser erstarrte im Exsiccator, schmolz aber wieder, als er in Berührung mit Wasser kam, so dass es nicht möglich war, ihn daraus zu krystallisiren. Die Hauptportion wurde aus Aether umkrystallisirt. Schmelzp. 130—131°.

0,2254 g gaben 0,3070 CO₂ und 0,1098 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	37,47	37,15
H	5,39	5,45

Wie aus der Formel ersichtlich ist, sind zwei stereoisomere, inactive Formen von dieser Säure zu erwarten und es ist wahrscheinlich, dass die krystallisirte Säure hauptsächlich Racem-, die flüssige mehr oder weniger reine Mesoform ist. Wir beabsichtigten jedoch nicht diese Verhältnisse zu untersuchen, und dies um so mehr, als Professor J. M. Lovén gegenwärtig im hiesigen Institute mit einer ausgedehnten Untersuchung von optisch activen α-Thiomilchsäurederivaten beschäftigt ist.

Benzylidenbis- α -thiomilchsäure $[\text{HOCOCH}(\text{CH}_3)\text{S}]_2 : \text{CHC}_6\text{H}_5$.

Diese Säure wurde aus Benzaldehyd und α -Thiomilchsäure dargestellt. Die Reaction trat sogleich ein, und die Säure wurde in Form einer weissen Krystallmasse erhalten. Sie wurde erst aus Benzol und dann aus Wasser umkrystallisirt. Schmelzpunkt etwa 138—140°.

0,2043 g gaben 0,3180 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	21,36	21,37

Hier dürften die beiden stereoisomeren Formen mit einander gemischt auftreten, was der sehr unscharfe Schmelzpunkt wahrscheinlich macht.
