

Vermischte chemische Mittheilungen;

von *H. Limpricht*.

1. Thioformylsäure.

Unter den bis jetzt genauer untersuchten organischen Verbindungen sind nur wenige, die sich vom Typus Schwefelwasserstoff ableiten. So viel mir bekannt ist, kann man zu diesen nur die Sulfhydrate und Sulfüre der Alkoholradicale ($C_4H_6S_2$ und $C_8H_{10}S_2$), ferner den Schwefelkohlenstoff und die Rhodanwasserstoffsäure (Schwefelcyansäure), und endlich die kürzlich von Kekulé entdeckte Thiocetsäure zählen. Eine der letzten wahrscheinlich homologe Verbindung ist schon lange vom Hrn. Obermedicinalrath Wöhler beobachtet worden *), und auf dessen Veranlassung unternahm ich mit Hrn. Ritter eine Untersuchung derselben.

Wird zur Darstellung der Ameisensäure über ameisen-saures Bleioxyd bei einer 100° übersteigenden Temperatur getrocknetes Schwefelwasserstoffgas geleitet, so besitzt die Ameisensäure einen unangenehmen, knoblauchartigen Geruch, und nicht selten scheiden sich kleine nadelförmige Krystalle aus derselben ab. Man erhält diese in größter Menge, wenn man die Zersetzung des Salzes in einer tubulirten Retorte vornimmt und sie während der Operation durch unterlegte Kohlen auf 200 bis 300° erhitzt. Die Ameisensäure erstarrt zuweilen in der Vorlage nach einiger Zeit durch Ausscheidung der Nadeln, und die davon filtrirte Flüssigkeit hinterläßt nach der Destillation eine fast eben so große Menge dieses Products. Sollte es nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen über Schwefelsäure noch nicht vollkommen farblos sein, so kann es aus heißem Alkohol umkrystallisirt

*) Diese Annalen XCI, 125.

werden; es ist hierzu aber sehr viel Alkohol erforderlich. — Die Ausbeute aus einem Pfunde des ameisensauren Bleioxyds beträgt nur einige Grammen.

Wir glauben, diesem Körper den Namen *Thioformylsäure* und die Formel $C_2H_2O_2S_2$ geben zu können, obgleich zu Gunsten derselben nur die Schwefelbestimmung angeführt werden kann. Es lieferten nach der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure in einem Retörtchen:

I. 0,095 Grm. Substanz 0,353 schwefelsauren Baryt.

II. 0,0365 „ „ 0,139 „ „

	berechnet		I.	II.
C_2	12	19,3	—	—
H_2	2	3,2	—	—
O_2	16	25,9	—	—
S_2	32	51,6	51,2	52,5
$C_2H_2O_2S_2$	62	100,0.		

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen lieferten trotz Anwendung von Bleisuperoxyd keine übereinstimmenden Resultate *).

*) Die Verbrennung I wurde mit Kupferoxyd ausgeführt; zwischen dem Chlorecalciumrohr und Kaliapparat war ein mit Bleisuperoxyd gefülltes Rohr angebracht. Die Analyse II geschah mit chromsaurem Bleioxyd ohne Bleisuperoxydrohr. Zur Analyse III wurde chromsaures Bleioxyd und ein Bleisuperoxydrohr angewandt. Bei den beiden letzten Analysen befand sich nur im hinteren Theil des Verbrennungsrohrs chromsaures Bleioxyd, im vorderen granulirtes Kupferoxyd.

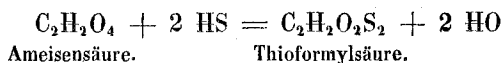
I. 0,1186 Grm. Substanz lieferten 0,1135 Grm. Kohlensäure und 0,0579 Grm. Wasser.

II. 0,2376 Grm. Substanz lieferten 0,2245 Grm. Kohlensäure und 0,1015 Grm. Wasser.

III. 0,183 Grm. Substanz lieferten 0,1626 Grm. Kohlensäure und 0,114 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden		
	I.	II.	I.	II.	III.
C_2	12	19,3	26,1	25,7	23,1
H_2	2	3,2	5,6	4,7	6,3
O_2	16	25,9	—	—	—
S_2	32	51,6	—	—	—
	62	100,0.			

Die Bildung aus der Ameisensäure würde für diese Zusammensetzung durch folgende Gleichung ausgedrückt :



Die Thioformylsäure krystallisirt aus Ameisensäure oder kochendem Weingeist in feinen Nadeln, schmilzt bei etwa 120° und sublimirt schon in niedrigerer Temperatur in kleinen durchsichtigen Krystallen; sie riecht schwach knoblauchartig, ist in Wasser nicht, in Weingeist und Aether in der Siedehitze ziemlich, in der Kälte kaum löslich; mit den Weingeistdämpfen verflüchtigt sich ein Theil.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Thioformylsäure in gelinder Wärme unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel; concentrirte Salzsäure ist selbst beim Kochen ohne Einwirkung; Salpetersäure zerstört sie leicht beim Erwärmen und oxydirt den Schwefel zu Schwefelsäure; in concentrirter Essigsäure löst sich beim Kochen eine geringe Menge, die sich beim Erkalten wieder abscheidet.

Wird die Thioformylsäure mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd erwärmt, so nimmt dieses eine hellere Farbe an; behandelt man sie mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure in der Wärme, so wird Chromoxyd gebildet.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht eine röthlichgelbe Masse, die mit verdünnter Schwefelsäure übergossen Schwefelwasserstoff und den Geruch nach Knoblauch entwickelt;

Die Verbrennungsmethode ist zu häufig von den Chemikern mit gutem Erfolge benutzt, als dafs man ihr das Mißlingen dieser Analysen zuschreiben könnte; wir fanden indess die Fehlerquelle bei unsern Versuchen nicht auf und es fehlte uns an Substanz zur Wiederholung derselben.

Kalilauge löst selbst beim Kochen nur wenig und die Lösung entwickelt mit Säuren Spuren von Schwefelwasserstoff.

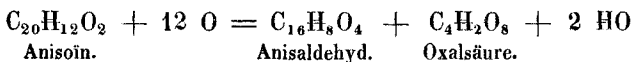
In Schwefelammonium ist sie in der Kälte und Siedehitze unlöslich.

Die weingeistige Lösung der Thioformylsäure reagirt nicht auf Lackmus; sie wird durch Eisenchlorid nicht verändert, giebt mit Bleizucker einen gelblichen Niederschlag, der beim Erwärmen mit der Flüssigkeit schwarz wird, mit salpetersaurem Silberoxyd einen amorphen, anfangs weissen, bald sich schwärzenden Niederschlag, der sich in heissem Weingeist theilweise unter Abscheidung von metallischem Silber oder Schwefelsilber löst. Wegen der leichten Zersetzbarkeit liefs sich die Silberverbindung nicht in zur Analyse geeigneter Form erhalten.

Ohne Zweifel verdient die Thioformylsäure eine ausführlichere Untersuchung, als wir mit ihr vornehmen konnten; zur Darstellung einer einigermafsen ausreichenden Menge ist aber sehr viel Zeit erforderlich.

2. Anisoönsäure.

Es ist allgemein angenommen, dafs bei Einwirkung der Salpetersäure auf Anisöl sich zuerst Anisaldehyd oder anisylige Säure und Oxalsäure bilden, und für die Zersetzung hat man folgende Formel aufgestellt :



Die folgenden Versuche machen es wahrscheinlich, dafs zuerst ein anderes Product entsteht, welches noch 20 Aeq. Kohlenstoff enthält, und dieses erst bei fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure Anisaldehyd und Oxalsäure liefert. Schon vor mehreren Jahren bemerkte ich zu verschiedenen Malen die Entstehung einer eigenthümlichen Verbindung,