

### Quecksilber

<sup>67)</sup> „Z. Kenntnis eines Quecksilberwasserstoffs  $HgH_4$ “. E. Wiberg u. W. Henle, Z. Naturforsch. 6b, 461 [1951].

### Kupfer

<sup>68)</sup> „Über eine neue Darstellungsweise des Kupferwasserstoffs  $CuH$ “. E. Wiberg u. W. Henle, Z. Naturforsch. 7b, 250 [1952].

<sup>69)</sup> „Z. Kenntnis eines Kupfer-bor-wasserstoffs  $CuBH_4$ “. Dieselben, ebenda 7b, 582 [1952].

### Silber

<sup>70)</sup> „Z. Kenntnis eines Silber-aluminium-wasserstoffs  $AgAlH_4$ “. E. Wiberg u. W. Henle, Z. Naturforsch. 7b, 250 [1952].

<sup>71)</sup> „Z. Kenntnis eines Silber-bor-wasserstoffs  $AgBH_4$ “. Dieselben, ebenda 7b, 575 [1952].

<sup>72)</sup> „Z. Kenntnis eines Silber-gallium-wasserstoffs  $AgGaH_4$ “. Dieselben, ebenda 7b, 576 [1952].

### Titan

<sup>73)</sup> „Z. Kenntnis eines Titan-aluminium-wasserstoffs  $Ti(AlH_4)_4$ “. E. Wiberg u. R. Usón, Z. Naturforsch. 6b, 392 [1951].

### Eisen

<sup>74)</sup> „Z. Kenntnis v. Wasserstoff-Verbb. des Eisens, Kobalts und Nickels“, E. Wiberg u. W. Henle, unveröffentl.

### Sonstige Literaturzitate

- <sup>75)</sup> F. Paneth, Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 1704 [1918].  
<sup>76)</sup> F. Paneth u. E. Winterstein, ebenda 51, 1728 [1918].  
<sup>77)</sup> F. Paneth u. K. Fürth, ebenda 52, 2020 [1919].  
<sup>78)</sup> F. Paneth u. O. Nörring, ebenda 53, 1693 [1920].  
<sup>79)</sup> W. Schlenk u. Th. Weichselfelder, ebenda 56, 2230 [1923].  
<sup>80)</sup> Th. Weichselfelder, Liebigs Ann. Chem. 447, 64 [1926].  
<sup>81)</sup> F. Paneth, Z. Elektrochem. allgem. physik. Chem. 26, 452 [1920].  
<sup>82)</sup> A. Sieverts, zahlreiche Arbeiten seit 1907.  
<sup>83)</sup> L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. 54, 3570 [1932]. L. Pauling: „The Nature of the Chemical Bond“, 2. Aufl., New York [1948], S. 60.

<sup>84)</sup> A. E. Finholt, A. C. Bond jr. u. H. I. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1199 [1947]. A. P. 2567972 v. 18. 9. 1951.

<sup>85)</sup> H. I. Schlesinger, R. Th. Sanderson u. A. B. Burg, ebenda 62, 3421 [1940].

<sup>86)</sup> S. H. Smith jr. u. R. R. Miller, ebenda 72, 1452 [1950].

<sup>87)</sup> R. M. Rulon u. L. S. Mason, ebenda 73, 5491 [1951].

<sup>88)</sup> E. J. Badin, P. C. Hunter u. R. N. Pease, ebenda 71, 2950 [1949].

<sup>89)</sup> J. Y. Beach u. S. H. Bauer, ebenda 62, 3440 [1940]. S. H. Bauer, ebenda 72, 622, 1864 [1950].

<sup>90)</sup> A. E. Finholt, A. C. Bond jr., K. E. Wilzbach u. H. I. Schlesinger, ebenda 69, 2692 [1947].

<sup>91)</sup> Vgl. z. B. U. Solms, Chimia 5, 25 [1951].

<sup>92)</sup> K. Ziegler, diese Ztschr. 64, 323 [1952].

<sup>93)</sup> H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 62, 3429 [1940].

<sup>94)</sup> Dieselben, A.P. 2461662 vom 15. 2. 1949.

<sup>95)</sup> Dieselben, A.P. 2545633 vom 20. 3. 1951.

<sup>96)</sup> P. F. Winternitz, A.P. 2532217 vom 28. 11. 1950.

<sup>97)</sup> G. Wittig u. P. Hornberger, Z. Naturforsch. 6b, 225 [1951].

<sup>98)</sup> H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, A.P. 2534533 vom 19. 12. 1950.

<sup>99)</sup> G. W. Schaeffer u. E. R. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2143 [1949].

<sup>100)</sup> G. W. Schaeffer, R. Schaeffer u. H. I. Schlesinger, ebenda 73, 1612 [1951].

<sup>101)</sup> P. Jolibois, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 155, 353 [1912].

<sup>102)</sup> G. D. Barbaras, C. Dillard, A. E. Finholt, Th. Wartik, K. E. Wilzbach u. H. I. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4585 [1951].

<sup>103)</sup> A. B. Burg u. H. I. Schlesinger, ebenda 62, 3425 [1940].

<sup>104)</sup> G. Silbiger u. S. H. Bauer, ebenda 68, 312 [1946]. S. H. Bauer, ebenda 72, 622, 1864 [1950].

<sup>105)</sup> H. I. Schlesinger, H. C. Brown u. G. W. Schaeffer, ebenda 65, 1786 [1943].

<sup>106)</sup> H. I. Schlesinger u. Mitarb., unveröffentl.

<sup>107)</sup> R. C. Ray u. R. B. N. Sahai, J. Indian Chem. Soc. 20, 213 [1943]; 23, 61, 67 [1946].

<sup>108)</sup> H. R. Hoekstra u. J. J. Katz, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2488 [1949].

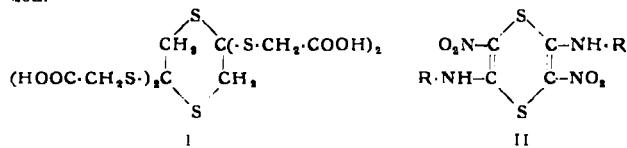
<sup>109)</sup> H. J. Schlesinger u. H. C. Brown, A.P. 2599203 v. 3. 6. 1952.

## Zuschriften

### Über die Säurekatalyse der Wasserabspaltung aus Thioglykolsäure

Von Prof. Dr. A. SCHÖBERL und Dipl.-Chem. G. WIEHLER  
Aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover

Kürzlich haben wir auf das gelegentliche Vorkommen einer merkwürdigen Tetracarbonsäure in gealterten Thioglykolsäure-Präparaten des Handels hingewiesen<sup>1)</sup>. Für diese Säure wurde die Struktur eines 2,2,5,5-Tetra-(carboxymethylmercapto)-1,4-dithians (I), eines Mercaptols aus 2,5-Dioxo-1,4-dithian und Thioglykolsäure, sehr wahrscheinlich gemacht. Für ihre Bildung war eine Wasserabspaltung aus Thioglykolsäure, die zu Dithioglykolid führen kann<sup>2)</sup>, verantwortlich gemacht worden.



Es wurde nun mehr festgestellt, daß die Tetracarbonsäure (I) bequem und in ausgezeichnetner Ausbeute direkt aus Thioglykolsäure<sup>3)</sup> unter dem katalytischen Einfluß von Chlorwasserstoff dargestellt werden kann. Unsere systematischen Versuche über die besten Bildungsbedingungen zeigten, daß die unter Wasseraustritt verlaufende Kondensationsreaktion in Lösungen von Thioglykolsäure in Wasser oder organischen Lösungsmitteln, die mit Chlorwasserstoff gesättigt waren, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit hinreichender Geschwindigkeit verläuft. Infolge seiner Schwierlichkeit fällt dabei das Kondensationsprodukt direkt aus den

<sup>1)</sup> A. Schöberl, diese Ztschr. 64, 82 [1952].

<sup>2)</sup> A. Schöberl u. F. Krumey, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 371 [1944].

<sup>3)</sup> Größere Mengen dieser Säure stiftete uns freundlicherweise die Fa. E. Merck, Darmstadt.

Lösungen aus<sup>4)</sup>. Zur weiteren Identifizierung wurden aus der Tetracarbonsäure (I) der Äthylester (Fp 93,6 °C., aus Äthanol) und das S-Benzyl-thiouroniumsalz (Fp 164,5–166 °C unter Zers., Mol.-Gew. 1145,6) bereitet.

Die Tetracarbonsäure (I) ist damit zu einer leicht zugänglichen Substanz geworden. Naturgemäß sind Verhalten und Reaktionsfähigkeit dieses Derivates von 1,4-Dithian von besonderem Interesse. Überraschend war schon das Verhalten gegenüber Salpetersäure. Die Tetracarbonsäure und ihre Ester lassen sich nämlich bei Behandlung mit konz. Salpetersäure bei nicht zu hoher Temperatur glatt und in guter Ausbeute nitrieren. Wahrscheinlich treten dabei 2 NO<sub>2</sub>-Gruppen in die Molekel ein. Die Nitro-Verbindungen sind intensiv gelb. Besonders die Nitro-Verbindungen aus Methyl- und Äthylester (Fp 141,5° (aus Methanol) bzw. 129,5–130 °C (aus Äthanol) unter Zers.) sind schön kristallisierte und gut charakterisierte Substanzen. Die Strukturmöglichkeit dieser Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen. Wir vermuten aber, daß die Salpetersäure-Einwirkung zu einer Abspaltung von 2 Thioglykolsäure-Resten führt.

Wichtig ist in diesem Zusammenhang noch, daß Nitromethyl- und Nitroäthylester glatt mit primären aromatischen Aminen (geprüft wurden bisher Anilin, p-Toluidin und α-Naphthylamin) unter Bildung farbiger Verbindungen reagieren, wobei jeweils aus den beiden Estern die gleichen Substanzen erhalten werden. Es ist somit sicher, daß bei dieser Umsetzung die vereinigten Thioglykolsäure-Reste abgespalten werden. Die Durchanalyse der Verbindungen spricht dafür, daß in ihnen unter Umständen der Substanztyp eines nitrierten Dithiins (II) vorliegt.

Die Untersuchungen werden in verschiedener Richtung fortgesetzt.

Eingeg. am 24. November 1952 [Z 52]

<sup>4)</sup> In der nicht publizierten Dissertation von E. Möhn, Marburg 1927, ist auch ein Kondensationsprodukt aus Thioglykolsäure und konz. Salzsäure beschrieben. Jedoch hat E. Möhn die Bildung dieser Verbindung in anderer Weise interpretiert. Wir werden auf seine Ergebnisse in der ausführlichen Publikation genauer eingehen.