

n/10 AgNO<sub>3</sub>-Lösung: 10,0 cm<sup>3</sup>. Zugesezt 0,1 molarer Hexamethylendiamin-Lösung: 11,0 cm<sup>3</sup>. Rücktitration mit genau 0,1 n AgNO<sub>3</sub>-Lösung (Kaliumchromat): 1,02 cm<sup>3</sup>. Errechnet als Verbrauch an m/10 Hexamethylendiamin-Lösung 9,98 cm<sup>3</sup>.

Das Ergebnis stimmt also befriedigend mit der vorhandenen Silbernitrat-Menge überein.

6.) Titration von Benzylamin mit Silbernitrat-Lösung: Angewandt: Je 10 cm<sup>3</sup> wäßrige Lösung von Benzylamin. In 10 cm<sup>3</sup> sind enthalten auf Grund der Säuretitration: 0,04708 g. Verbrauch an n/10 AgNO<sub>3</sub> (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> als Indikator): 2,1; 2,2; 2,2; 2,2; 2,2, Mittelwert: 2,18 cm<sup>3</sup>. Das entspricht: 0,04665 g oder 99,1 % d.Th.

7.) Bestimmung von Glykokoll: Es wurde die oben beschriebene Apparatur zur gleichzeitigen Titration mit Silbernitrat und Natronlauge verwendet. Benutzt 0,1 n Silbernitrat-Lösung und 0,2 n Natronlauge; kein Indikator. Beim ersten Tropfen überschüssiger Lösung tritt eine Trübung auf.

Je 10 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 14,89 g Glykokoll in 1000 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O = 0,1489 g Glykokoll.

Verbrauch an n/10 AgNO<sub>3</sub> bzw. n/5 NaOH: 9,95; 9,95 cm<sup>3</sup>, Mittelwert: 9,95 cm<sup>3</sup>. Das entspricht: 0,1492 g Glykokoll oder 100,2 % d.Th.

Entsprechende Versuche mit Alanin, γ-Aminobuttersäure und ω-Aminocaprinsäure gaben gleich gute Ergebnisse.

8.) ω-Aminocaprinsäure neben größeren Anteilen von Caprolactam. Einwaage: ω-Aminocaprinsäure 100proz.: 0,2463 g + Caprolactam techn.: 0,2204 g. Verbrauch an n/10 AgNO<sub>3</sub> bzw. n/5 NaOH: 9,55 cm<sup>3</sup>. Das entspricht an ω-Aminocaprinsäure: 0,2500 g oder 101,2 % d.Th.

Der etwas höher gefundene Wert an ω-Aminocaprinsäure rührt von einem gewissen Gehalt des technischen Caprolactams an ω-Aminocaprinsäure her.

9.) Bestimmung von p-Aminobenzoesäure. Die Titration wurde wie beim Glykokoll ausgeführt, jedoch verursacht schon der erste Tropfen Silbernitrat-Lösung bzw. Natronlauge eine schwache Trübung, die sich bei weiterer Titration nicht verstärkt. Der Titrationsendpunkt ist in einer plötzlichen Gelbrosa-Färbung deutlich erkennbar. Jeder weitere Tropfen Titrationslösung ruft starke Trübung hervor. Nach einiger Übung macht die Titration auch von p-Aminobenzoesäure keinerlei Schwierigkeiten mehr.

Einwaage: 0,3405 g. Verbrauch an n/10 AgNO<sub>3</sub> bzw. n/5 NaOH: 11,90 cm<sup>3</sup>. Das entspricht an p-Aminobenzoesäure: 0,3261 g oder 95,7 %. Die p-Aminobenzoesäure ist also 95,7proz.

Eingeg. am 4. Januar 1954 [A 550]

## Zur maßanalytischen Eisen-Bestimmung nach vorangegangener Reduktion mit Zinn(II)-chlorid

Von PETER WEHBER

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Metallhütte Mark A.-G., Hamburg-Wilhelmsburg

Eisen(II)-Lösungen, durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid erhalten, können schnell und genau mit Hilfe von zwei Redox-Indikatoren titriert werden. Mit einer Kaliumdichromat-Maßlösung wird zuerst der Zinn(II)-Überschuß gegen Kakothelin oxydiert. Anschließend ermittelt man den Eisen-Gehalt durch Titration gegen Diphenylaminsulfonsäure

Bei der volumetrischen Einzelbestimmung des Eisens reduziert man meist die Eisen(III)-Ionen mit Zinn(II)-chlorid. Der Überschuß an Reduktionsmittel wird durch Zusatz von Quecksilber(II)-chlorid oxydiert. Bei dieser Arbeitsweise treten u. a. folgende Nachteile auf:

a) Die salzsaure Eisen(III)-salzlösung muß auf ein kleines Volumen eingeeengt werden, damit die Gelbfärbung der Chloroform- (III)-Ionen deutlich sichtbar wird, da sie bei der Reduktion als Indikator dienen.

b) Der Endpunkt der Zinn(II)-chlorid-Zugabe ist nicht sehr scharf erkennbar.

c) Bei einem etwas zu großen Überschuß an Zinn(II)-chlorid entsteht ein kräftiger Quecksilber(I)-chlorid-Niederschlag oder sogar eine Quecksilber-Abscheidung. Beide verursachen durch Reduktion zu hohe Ergebnisse.

Diese Nachteile sind zu umgehen, wenn das Quecksilber(II)-chlorid durch ein anderes Oxydationsmittel ersetzt wird. Zweckmäßig wählt man hierfür die für die Eisen-Titration vorgesehene oxydierende Maßlösung. Doch muß jetzt ein Indikator den Endpunkt der Zinn(II)-Oxydation anzeigen. Dieser Redox-Indikator soll umschlagen, bevor die Eisen(II)-Ionen oxydiert werden. Anschließend titriert man die Eisen(II)-Ionen gegen einen zweiten Redox-Indikator.

Schwierig ist es, einen geeigneten Redox-Indikator für den ersten Umschlag zu finden. So oxydieren Titus und Sill<sup>1, 2)</sup> den Zinn(II)-chlorid-Überschuß mit einer Kaliumdichromat- bzw. Cer(IV)-sulfat-Maßlösung gegen Molybdatkieselsäure. Leider wird die Bestimmungsmethode dadurch wieder kompliziert. Der Indikatorumschlag ist nicht besonders deutlich und muß, vor allem bei kleineren Eisen-Mengen, unter einer Fluoreszenzlampe be-

obachtet werden. Kurz vor dem Endpunkt muß man sehr langsam titrieren (1 Tropfen pro  $\frac{1}{2}$  bis 1 min). Schließlich muß die Molybdatkieselsäure vor der eigentlichen Eisen-Titration durch 20 min Kochen in schwefelsaurer Lösung zerstört werden.

Schließlich wurde im Kakothelin, einem Nitroprodukt des Brucins, ein geeigneter Indikator gefunden. Nach Syrokomskij und Silaeva<sup>3)</sup> soll sein scheinbares<sup>4, 5)</sup> Redox-Potential, bezogen auf die Normal-Wasserstoffelektrode, bei etwa + 0,4 V liegen. Oxydiert sieht es gelb aus, die vermutlich zur Nitroso-Verbindung reduzierte Form ist rotviolett. Diese Redox-Stufe ist nach Lang<sup>6)</sup> reversibel. Wahrscheinlich wird die violette Nitroso-Form in zweiter Stufe irreversibel in die farblose Amino-Gruppe überführt. Durch Zinn(II)-chlorid in 1n Salzsäure wird bei Zimmertemperatur die reduzierte Form der reversiblen Stufe schnell, die der irreversiblen Stufe hingegen nur sehr langsam erreicht<sup>6)</sup>. Der Indikator widersteht in kalter Lösung starken Oxydationsmitteln. Die Farbumschläge der Redox-Indikatoren, die für die nachfolgende Titration des Eisens hauptsächlich benutzt werden (Diphenylaminsulfonsäure, Phenyl-anthranilsäure und Ferroin), werden durch die Gelbfärbung des Kakothelins nicht gestört. Als Beispiel für die verschiedensten maßanalytischen Bestimmungsmöglichkeiten des Eisens nach vorangegangener Reduktion mit Zinn(II)-chlorid sei hier die Titration mit einer Kaliumdichromat-Maßlösung eingehender beschrieben.

<sup>1)</sup> V. S. Syrokomskij u. E. V. Silaeva, Betriebs-Lab., Moskau 15, 1015 [1949].

<sup>2)</sup> E. H. Swift: A system of chemical analysis, New York 1939, Prentice-Hall, S. 540.

<sup>3)</sup> G. Charlot, Analyt. chim. Acta 2, 150 [1948].

<sup>4)</sup> R. Lang, Z. analyt. Chem. 128, 167 [1948].

<sup>1)</sup> A. C. Titus u. C. W. Sill, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 13 416 [1941].

<sup>2)</sup> A. C. Titus u. C. W. Sill, Ind. Engng. Chem. 14, 121 [1942].

## Prinzip der Methode

Die zu reduzierende Eisen(III)-salzlösung wird auf einen Salzsäure- und Ammoniumchlorid-Gehalt von jeweils rd. 1n gebracht. Nach Zusatz des Redox-Indikators Kakothelin wird bei etwa 90 °C vorsichtig mit Zinn(II)-chlorid reduziert, bis der Indikator nach violett umschlägt. Dann kühlt man auf Zimmertemperatur ab. Vor der eigentlichen Titration des Eisens wird der kleine Zinn(II)-Ionenüberschuß mit Kaliumdichromat-Maßlösung gegen Kakothelin zu Zinn(IV)-Ionen oxydiert. Bei Gegenwart von reichlich Ammoniumchlorid ist der Indikatorumschlag scharf, da die Konzentration der Zinn(IV)-Ionen durch Komplexbildung verringert und dadurch das Redox-Potential des  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ -Systems erniedrigt wird. — Danach wird das  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Potential durch Zugabe von Ammoniumfluorid stark gesenkt<sup>7, 8)</sup>. Dieses wird daran sichtbar, daß das Kakothelin wieder nach violett umzuschlagen beginnt<sup>9)</sup>. Wegen der jetzt größeren Luftempfindlichkeit der Eisen(II)-salzlösung wird sofort anschließend mit derselben Maßlösung gegen Diphenylaminsulfonsäure als Redox-Indikator titriert.

Das Problem kann also als Simultanbestimmung von Zinn und Eisen aufgefaßt werden. Der Unterschied besteht lediglich darin, daß nur der Eisen-Gehalt, äquivalent dem Kaliumdichromat-Verbrauch zwischen den Umschlägen des ersten und des zweiten Redox-Indikators, interessiert.

Dem theoretischen Verständnis möge eine Zusammenfassung der bisher betrachteten Redox-Systeme dienen, Tabelle 1. Dabei ist zu beachten, daß die mit  $E_0'$  gekennzeichneten scheinbaren Potentiale nicht ohne weiteres mit den Normal-Potentiale ( $E_0$ ) verglichen werden dürfen<sup>4, 5)</sup>.

System	Potential Volt	Kennzeichng.
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ .....	+ 1,09	$E_0'^{10)}$
Diphenylbenzidinsulfonsäure-violett/- Diphenylaminsulfonsäure .....	ca. + 0,83	$E_0'^{11)}$
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .....	+ 0,69	$E_0'^{12)}$
$2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ .....	+ 0,53	$E_0'^{13)}$
Kakothelin/violettes Reduktionsprodukt	ca. + 0,4	$E_0'^{14)}$
$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$ .....	+ 0,27	$E_0'^{15)}$
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ .....	ca. + 0,15	$E_0'^{16)}$

Tabelle 1. Reduktions-Oxydations-Potentiale in 1n HCl, bezogen auf die Normal-Wasserstoffelektrode, meistens bei + 25 °C

## Reagenzien

Salzsäure, HCl, p. a.; — Kaliumdichromat-Maßlösung,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , p. a., 0,05 n; — Zinn(II)-chlorid-Lösung,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , p. a., ca. 0,5 n, in 3n HCl; — Eisen(II)-ammoniumsulfat, Mohrsches Salz,  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , p. a.; — Ammoniumfluorid,  $\text{NH}_4\text{F}$ , p. a.; — Ammoniumchlorid,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , p. a.; — Kakothelin, p. a. (Merck); Filtrat der kalt gesättigten wäßrigen Lösung (in brauner Flasche); — Natriumsalz der Diphenylaminsulfonsäure, rein, wäßr. Lösung, 5 g/l; — Oxydierte Diphenylaminsulfonsäure: einige Körnchen Mohrsches Salz und etwas Ammoniumfluorid werden in rd. 10 ml 1n Salzsäure gelöst und 5 Tropfen Diphenylaminsulfonsäure hinzugesetzt. — Mit der Kaliumdichromat-Maßlösung wird bis zum Farbumschlag nach violettblau titriert.

## Arbeitsvorschrift

100 ml der rd. 1n salzsauren Eisen(III)-salzlösung werden 5 bis 6 g Ammoniumchlorid hinzugefügt. Der bis eben zum beginnenden Sieden erwärmten Lösung setzt man etwa 2 bis 3 ml Kakothelin-Lösung zu. Unter leichtem Schwenken des Titrierkolbens wird Zinn(II)-

chlorid-Lösung hinzugegossen, bis gerade eben eine Violettfärbung erscheint (Temperatur 70 bis 100 °C). Das Titriergefäß wird mit etwas destilliertem Wasser ausgespült und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Luftausschluß ist nicht notwendig; Oxydation des Zinn(II)-Überschusses durch Luft-Sauerstoff wird durch Farbumschlag des Kakothelins nach gelb sichtbar. Sollte dies der Fall sein, so gibt man bei Zimmertemperatur Zinn(II)-chlorid hinzu, bis der Indikator wieder nach violett umschlägt; ein Tropfen genügt meist. Nun wird mit der Kaliumdichromat-Lösung bis zum Farbumschlag nach rein gelb bzw. grünlichgelb langsam titriert. Orangestichigkeit der Lösung soll nicht mehr vorhanden sein. Wurde übertitriert, so nimmt man den Indikatorumschlag in der Kälte mit einem Tropfen Zinn(II)-chlorid zurück und titriert wieder bis zum Endpunkt. Dann setzt man, um einen Indikatorfehler zu vermeiden, oxydierte Diphenylaminsulfonsäure zu. Diese hat man inzwischen nach der Arbeitsweise von Willard und Young<sup>18)</sup> hergestellt.

Man gibt nun soviel Ammoniumfluorid hinzu, bis das Kakothelin eben nach violett umzuschlagen beginnt. Anschließend wird mit der Kaliumdichromat-Maßlösung bis zum deutlich sichtbaren Umschlag nach violettblau oder auch manchmal dunkelgrün titriert und die Burette abgelesen.

Der Zeitbedarf beträgt etwa 12 min, wenn von einer zur Analyse vorbereiteten Eisen(III)-salzlösung ausgegangen wird.

## Beleganalysen

Die vorgelegte Eisen(III)-Menge wurde durch Lösen von Eisen(III)-ammoniumsulfat,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , p. a., in 1n Salzsäure bereitet, wobei der Gehalt titanometrisch mit der verbesserten Blei-Reduktor-Burette<sup>14)</sup> eingestellt wurde. Zur Titration diente eine 0,05n Kaliumdichromat-Maßlösung. Kaliumdichromat wird zweimal aus Wasser umkristallisiert. Die Kristalle werden bei 110 °C getrocknet und pulverisiert. Dann trocknet man bei 180 °C bis zur Gewichtskonstanz. 4,9035 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  werden in Wasser gelöst und im Meßkolben auf 2 l aufgefüllt<sup>17)</sup>. Die benutzte 25 ml-Burette besaß eine 0,05 ml-Teilung.

mg Fe		Differenz mg	mg Fe		Differenz mg
vorgelegt	gef.		vorgelegt	gef.	
49,7	49,7	0	49,7	49,5	-0,2
49,7	49,4	-0,3	49,7	49,7	0
49,7	49,7	0	49,7	49,6	-0,1
49,7	49,7	0	49,7	49,5	-0,2
49,7	49,3	-0,4	49,7	49,6	-0,1
49,7	49,7	0	49,7	49,7	0
49,7	49,8	+0,1	49,7	49,6	-0,1
49,7	49,5	-0,2	49,7	49,7	0
49,7	49,8	+0,1	49,7	49,8	+0,1
49,7	49,7	0	49,7	49,5	-0,2
49,7	50,0	+0,3	49,7	49,7	0
49,7	49,7	0	49,7	49,7	0
49,7	49,6	-0,1			

Tabelle 2. Titrationsergebnisse

In Tabelle 3 finden sich neben weiteren Titrationsergebnissen einige Werte, die nach der Methode von Zimmermann und Reinhardt erhalten wurden. Man titrierte mit 0,1n Maßlösungen aus 50 ml-Büretten mit 0,1 ml Teilung.

mg Fe		Differenz mg	nach Zimmermann- Reinhardt	Differenz mg
vorgelegt	gef.			
111,0	110,5 111,0	-0,5 0	110,7	-0,3
138,8	138,5 139,2	-0,3 +0,4	139,2	+0,4
166,5	166,7 166,3	+0,2 -0,2	166,3	-0,2
222,0	222,3 222,3	+0,3 +0,3	221,8 221,8	-0,2 -0,2

Tabelle 3. Titrationsergebnisse

## Berechnung

1 ml 0,05n  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $F = 1,000$ , entspricht 2,7925 mg Fe.

## Prüffehler

Bei der Berechnung des Prüffehlers wurde der Prüfnormentwurf DIN 51849 „Prüffehler und Toleranz“<sup>18)</sup> zu Grunde gelegt.

<sup>18)</sup> H. H. Willard u. P. Young, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 4, 187 [1932].

<sup>17)</sup> P. Wehber u. H. Hahn, Z. analyt. Chem. 136, 321 [1952].

<sup>16)</sup> 1950 book of Amer. Soc. Testing Mater. Methods for chemical analysis of metals, Philadelphia, S. 30.

<sup>15)</sup> W. Grote, W. Fritz u. B. Riediger, Erdöl u. Kohle 6, 557 [1953].

<sup>7)</sup> R. Bock u. M. Herrmann, Z. anorg. allg. Chem. 273, 1 [1953]. Vgl. diese Ztschr. 64, 598 [1952].

<sup>8)</sup> L. Szebellédy, Z. analyt. Chem. 81, 97 [1930].

<sup>9)</sup> F. Feigl: Specific and special reactions for use in qualitative analysis, New York 1940, Nordeman, S. 58.

<sup>10)</sup> G. F. Smith u. F. P. Richter, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16, 580 [1944].

<sup>11)</sup> L. A. Sarver u. I. M. Kolthoff, J. Amer. chem. Soc. 53, 2902 [1931].

<sup>12)</sup> W. M. Latimer: The oxydation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, 2. Aufl., New York 1952, Prentice-Hall, S. 181.

<sup>13)</sup> M. Randall u. L. E. Young, J. Amer. chem. Soc. 50, 989 [1928].

<sup>14)</sup> G. Charlot: Théorie et méthode nouvelles d'analyses qualitative, 3. Aufl., Paris 1949, Masson, S. 222.

Ausgegangen wurde von den logarithmisch berechneten Einzelwerten (abgerundet in Tabelle 2).

Es ergibt sich:

Durchschnitt aus 25 Meßwerten,  $\bar{x} = 49,65$  mg Fe;  
Wiederhol-Straubereich (ein Beobachter an einem Meßgerät =  $\pm (3sw) = \pm 0,44$  mg Fe;  
Vertrauensbereich =  $\pm a \cdot (3sw) = \pm 0,10$  mg Fe.

Es wurden:

vorgelegt = 49,69 mg Fe;  
gefunden = 49,65  $\pm$  0,10 mg Fe.

Das Ergebnis besagt, daß für 25 Messungen der wahre Wert 49,69 mg Fe in dem Vertrauensbereich liegen muß, der sich von 49,55 bis 49,75 mg Fe erstreckt. Diese Aussage gründet sich, eine Gaußsche Normalverteilung vorausgesetzt, entsprechend der 3  $\sigma$ -Regel auf eine statistische Sicherheit von 99,73 %.

Der Variationskoeffizient,  $V = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$ , beträgt 0,3 %.

## Störungen

Es stören diejenigen Ionen, deren scheinbare Redox-Potentiale etwa zwischen dem Redox-Potential des Kakothelins und dem der Diphenylaminsulfonsäure liegen. Z. B.:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ . Weiterhin stören solche Anionen, die das Potential des  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Systems nach unedleren Werten absenken<sup>7)</sup>, z. B.:  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Ferner stört  $\text{NO}_3^-$  den Indikatorschlag der Diphenylaminsulfonsäure.

Dem Leiter des Untersuchungslaboratoriums, Herrn W. Johannsen, danke ich für Unterstützung dieser Arbeit.

Eingeg. am 12. Februar 1954 [A 567]

## Zuschriften

### Über das Dithioglykolid und über Polythioglykolide

Von Prof. Dr. A. SCHÖBERL und Dipl.-Chem. G. WIEHLER

Aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Bildung von Dithioglykolid und anderen Kondensationsprodukten aus Thioglykolsäure<sup>1)</sup> hielten wir es für möglich, von  $\alpha$ -Mercapto-carbonsäuren aus in die unbekannte Klasse der 2,5-Dioxo-1,4-dithiane zu gelangen.

Überraschenderweise spaltet aber die Thioglykolsäure viel leichter Wasser ab als  $\alpha$ -Mercapto-propionsäure (Thiomilchsäure),  $\alpha$ -Mercapto-phenyllessigsäure (Thiomandelsäure) und  $\alpha$ -Mercapto-diphenyllessigsäure (Thiobenzilsäure). Aus diesen Säuren ließ sich auch unter verschärften Bedingungen nur sehr schwierig Wasser herausbrechen.

Kondensationsreaktionen beim Erhitzen von Thioglykolsäure<sup>2)</sup> zeigten, daß das erste Produkt der Wasserabspaltung (früher als Polythioglykolid ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{OS}_2$ )<sub>x</sub> oder ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}_2$ )<sub>x</sub> bezeichnet) ein linearer Polythioglykolsäureester  $\text{HS}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot(\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO})_n\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  (I) sein muß<sup>3)</sup>. Kürzere Ketten ( $n = 1-3$ ) bilden viscose Flüssigkeiten, längere Ketten ( $n = 4$  bis etwa 20) feste, amorphe Substanzen.

Mehrtägiges Erhitzen von Thioglykolsäure im Stickstoff-Strom bei 130–140 °C gibt zur Hälfte zähflüssige niedermolekulare Kondensationsprodukte (Molgew. etwa 400), zur anderen Hälfte ein Gemisch fester Polythioglykolsäureester verschiedener Kettenlänge (bis Molgew. etwa 1500) (Fp je nach Kondensationsgrad 60–65 °C, 87–99 °C, 100–112 °C, 122–126 °C). Gute Lösungsmittel sind Dioxan, Dimethylformamid, Pyridin oder heißes Cyclohexanon<sup>4)</sup>. Die Molgewichte wurden durch Titration der SH-Endgruppen in Dimethylformamid (1960, 1310), kryoskopisch in Phenol (500, 1150) und ebullioskopisch in Pyridin (1400)<sup>5)</sup> ermittelt. Titration der COOH-Endgruppen mittels Alkali gelang nicht<sup>6)</sup>.

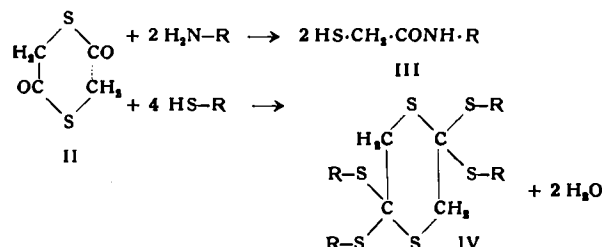
Die Labilität der COS-Bindung der Polythioglykolsäureester (I) ermöglicht die Darstellung von Thioglykolsäureamid, Thioglykolsäureanilid und anderen Säureamiden, von Thioglykolsäurehydrazid sowie die Einführung von Thioglykoly-Resten in  $\text{NH}_2$ -Gruppen der verschiedensten Art<sup>7)</sup>. Bei solchen Ringsprengungen neu entstehende SH-Gruppen sind reaktionsfähig, etwa mit Eiweißstoffen. Zugleich sehen wir hierin eine Möglichkeit, bei der Destillation von Thioglykolsäure anfallende Rückstände zu verwerten.

Diesen Befunden nach befindet sich das Dithioglykolid (II) u. E. nicht unter den ersten Kondensationsprodukten der Thioglykolsäure, sondern wird sekundär durch thermische Zersetzung der kurz- oder langkettigen Polythioglykolsäureester im Vakuum gebildet. Es läßt sich auch aus Rückständen der Thioglykolsäure-Destillation gewinnen. Mit anderen Methoden und Katalysatoren,

z. B. der azeotropen Destillation der Thioglykolsäure in Benzol (und Homologen) mit Zinkchlorid oder p-Toluolsulfonsäure, der Wasserabspaltung in der Gasphase an erhitztem Kieselgel<sup>8)</sup> oder der Abspaltung von Kochsalz aus dem Natriumsalz der Chlorthioessigsäure<sup>9)</sup> konnte keine andere Darstellungsmethode für II gefunden werden.

II kann besonders gut aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert und gereinigt werden. Es sublimiert rasch im Hochvakuum bei 70–80 °C Badtemperatur; Fp 96,5–97,5 °C<sup>10)</sup> (nicht wie früher angegeben 119,3 °C). Kryoskopische Molgew.-Bestimmungen sind in Phenol, Campher und Naphthalin möglich. Das UR-Spektrum zeigt eine für CO-Gruppen charakteristische Absorptionsbande, aber keine Enolstruktur<sup>11)</sup>.

II wird als innerer Ester leicht durch Alkalien (Hydrolyse) und Amine aufgesprengt, wobei mit Aminen die gleichen Reaktionsprodukte (III) wie aus den Polythioglykolsäureestern (vgl. oben) entstehen.



Mercaptane bilden in Gegenwart von HCl fast quantitativ Mercaptole (IV), z. B.:

- IVa: Dithioglykolid + Thioglykolsäure, Fp 204 °C (Zers.)  
IVb: Dithioglykolid + Thioglykolsäure-äthylester, Fp 93–93,5 °C.  
IVc: Dithioglykolid + Thiohydracrylsäure, Fp 181–182,5 °C (Zers.)  
IVd: Dithioglykolid + Benzylmercaptan, Fp 154,5–155 °C  
IVe: Dithioglykolid + Thiophenol, Fp 190 °C (Zers.).

Die Reaktion gelingt nicht mit sek. oder tert. Mercaptanen<sup>12)</sup>. Die Mercaptole zeigen mit konz. Schwefelsäure Halochromie.

Die rasche Bildung von IVa ist von besonderem Interesse, da die direkte Darstellung aus Thioglykolsäure und konz. Salzsäure mehrere Wochen erfordert<sup>13)</sup>. Sie beweist, daß Thioglykolsäure und konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur zuerst langsam Dithioglykolid bilden, das dann rasch zum Mercaptol IVa weiter reagiert<sup>14)</sup>. Zur präparativen Darstellung der Tetracarbonsäure aus Thioglykolsäure können z. B. auch HBr oder Bortrifluorid-ätherat benutzt werden.

Die Untersuchungen erfreuen sich der Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den „Fonds der Chemie“.

Eingeg. am 26. April 1954 [Z 105]

<sup>1)</sup> Nach R. Kuhn, G. Quadbeck u. E. Röhm, Chem. Ber. 86, 468 [1953].

<sup>2)</sup> F. Arndt u. N. Bekir, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2390 [1930].

<sup>3)</sup> Im Kupferblock mit Kurzthermometer. Den gleichen Fp besaß ein Dithioglykolid-Präparat, das nach unserer Vorschrift im Ammoniaklaboratorium Oppau der BASF in Ludwigshafen/Rh. auf Veranlassung von Dr. M. Jahrsdorfer dargestellt und uns gestiftet wurde.

<sup>4)</sup> Die Aufnahme des UR-Spektrums verdanken wir der großen Freundlichkeit von Prof. Dr. W. E. Parham vom Institute of Technology der Universität in Minneapolis/USA.

<sup>5)</sup> Die in etwa vergleichbaren Ringsysteme des Glykolids, Lactids, Benzilids und des Diketopiperazins reagieren Mercaptanen gegenüber nicht als  $\gamma$ -Diketone.

<sup>6)</sup> A. Schöberl u. G. Wiehler, diese Ztschr. 65, 33 [1953].

<sup>7)</sup> Vgl. A. Schöberl, ebenda 64, 82 [1952].

<sup>1)</sup> A. Schöberl u. F. Krumei, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 371 [1944].

<sup>2)</sup> Die Fa. E. Merck, Darmstadt, stellte wiederum größere Mengen Thioglykolsäure zur Verfügung.

<sup>3)</sup> In der Reihe der  $\alpha$ -Oxycarbonsäuren ist die Bildung solcher analog gebauter Polyester bekannt.

<sup>4)</sup> Die Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, unterstützten uns durch Vermittlung von Prof. Dr. O. Bayer mehrfach durch Überlassung von Chemikalien.

<sup>5)</sup> Diese Bestimmung ließ dankenswerterweise Prof. Dr. O. Bayer im wissenschaftl. Labor. der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für uns durchführen.

<sup>6)</sup> Diese Methode konnte S. Bezzi, Gazz. chim. Ital. 68, 215 [1938] mit Erfolg bei den alkalibeständigen Polyacetylmilchsäuren verwenden.

<sup>7)</sup> Vgl. A. Schöberl, diese Ztschr. 60, 7 [1948].