

Die Bildung von Thioglycolsäure aus Sulfhydanthoin durch die Einwirkung einer alkalischen Lösung erklärt auch in der einfachsten Weise, warum alle Versuche, das Sulfhydanthoin zu entschwefeln, um so zu einem Glycolylcyanamid zu kommen, stets zu negativen Resultaten führten.

343. Rudolph Andreasch: Ueber eine der Thioglycolsäure eigenthümliche Eisenreaction.

Aus dem Laboratorium von Prof. R. Maly in Graz.

[Der k. Akad. d. Wissenschaften in Wien vorgelegt am 23. Mai 1879.]

(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der vorstehenden Abhandlung wurde erwähnt, dass die aus Sulfhydanthoin durch Barythydrat entstehende, sowie die aus Monochloressigsäure und Kaliumsulfhydrat erhaltene Thioglycolsäure auf Zusatz von Eisenchloridlösung und Ammoniak eine dunkelrothe Färbung geben.

Da aber bei der letzteren Darstellungsweise neben Thioglycolsäure gleichzeitig beträchtliche Mengen der durch Schulze¹⁾ entdeckten Thiodiglycolsäure entstehen, so war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass den von mir analysirten Salzen noch eine kleine Menge von thiodiglycolsaurem Salze beigemischt gewesen wäre, und dass gerade diese Säure es sei, der eigentlich die Eisenreaction zukomme. Um darüber Gewissheit zu erlangen ward Thiodiglycolsäure nach der Gleichung:

$2 \text{ COOK}_2 \text{---CH}_2\text{Cl} + \text{K}_2\text{S} = 2 \text{ KCl} + \text{S}(\text{CH}_2\text{---COOK})_2$
dargestellt.

2 Mol. chloressigsauren Kalis, in Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von 1 Mol. Kaliumsulfid versetzt, und das Gemisch eingedampft, wobei keine Schwefelwasserstoffentwicklung eintrat. Das zurückbleibende Gemenge von Chlorkalium und thiodiglycolsaurem Kali wurde nach der Angabe von Wislicenus²⁾ wiederholt mit kochendem, 95procentigem Alkohol extrahirt; der abfiltrirte Alkohol setzte ein Salz in feinen Nadeln ab. Da es noch beigemengtes Chlorkalium enthielt und von diesem durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht leicht zu trennen war, so verwandelte ich dasselbe in das Silbersalz dadurch, dass ich aus der stark mit Salpetersäure angesäuerten Lösung zunächst das Chlor durch überschüssiges Silbernitrat fällte, das Filtrat mit Ammoniak übersättigte und die schwach erhitze Lösung nun vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure neutralisirte. Dabei schied sich das Silbersalz in feinen, mikroskopischen Nadeln ab; es ist in

¹⁾ Gmelin's Handbuch. Supplement, S. 329.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 156.

Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich und wird aus der heissen, ammoniakalischen Lösung durch Salpetersäure unverändert gefällt.

1) 0.324 g bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Zersetzen mit Salzsäure 0.19116 Silber.

2) 0.247 g umkrystallisirten Salzes gaben 0.1466 Silber.

Der Formel $S(CH_2\text{---}COO Ag)_2$ entspricht:

| Berechnet | Gefunden | |
|-----------|----------|--------|
| | I. | II. |
| 59.34 | 59.00 | 59.34. |

Ein Theil des Silbersalzes wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und die erhaltene freie Säure, die in dünnen Blättchen krystallisirte, auf ihr Verhalten zu Eisenchlorid geprüft.

Dabei zeigte sich nun, dass die Thiodiglycolsäure die bekannte Reaction nicht giebt und diese also nur der Thioglycolsäure zukommt.

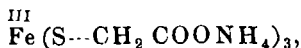
Zugleich ist hervorzuheben, dass bei der eben beschriebenen Darstellung von Thiodiglycolsäure neben dieser überhaupt keine Thioglycolsäure entsteht, so dass obiges Verfahren sich vollkommen zur Darstellung von reiner Thiodiglycolsäure eignet. Man verfährt dabei in passender Weise so, dass man die nach der Einwirkung erhaltene Lösung soweit concentrirt, dass der grösste Theil des Chlorkaliums auskrystallisirt, und dann die wieder verdünnte Mutterlauge mit Bleiacetat ausfällt. Nach der Zerlegung dieses Salzes erhält man die Thiodiglycolsäure vollkommen rein.

Ich will nun noch einige Bemerkungen über die Reaction selbst beifügen.

Versetzt man die Lösung eines thioglycolsauren Salzes, die man etwas angesäuert hat, oder auch die Lösung der freien Säure selbst mit einem Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung (von ungefähr $\frac{1}{10}$ pCt. Eisen), so bemerkt man meistens eine sehr schnell vorübergehende, indigblaue Färbung der Flüssigkeit; macht man nun mit einigen Tropfen Ammoniak die Lösung alkalisch, so tritt sofort die dunkelrothe, ins Violette ziehende Färbung auf, die beim Schütteln mit Luft unter Sauerstoffabsorption noch intensiver wird.

Setzt man dagegen zuviel Eisenchlorid zu, so fällt beim Uebersättigen mit Ammoniak Eisenoxydhydrat aus, ohne dass eine Farbenveränderung bemerkbar wird. Nach einigem Stehen verschwindet die Färbung beinahe ganz, kehrt aber beim Schütteln mit Luft wieder zurück; dieses Spiel lässt sich öfters wiederholen, nach einiger Zeit jedoch scheidet sich Eisenoxydhydrat in Flocken ab, und die Lösung scheint zersetzt zu sein.

Möglicherweise bildet sich beim Zusatz von Eisenchlorid zur ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit das Ammoniumsalz einer Ferridthioglycolsäure:



dem eben die rothe Farbe eigen ist, und das unter Oxydation eines Antheils der Säure in das farblose Eisenoxydulsalz übergeht, das sich seinerseits wieder unter Aufnahme des Luftsauerstoffes in das Eisenoxydsalz verwandelt, so dass dem Eisen eigentlich die Rolle eines Sauerstoffüberträgers zukommt. Diese Annahme erscheint um so gerechtfertigter, als Claesson¹⁾ bei der Darstellung der Kupferverbindung der Thioglycolsäure die Beobachtung machte, dass sich das zuerst entstehende Kupferoxydsalz unter gleichzeitiger Oxydation eines Theils der Säure in die Oxydulverbindung verwandelt.

Besonders umgekehrt in Beziehung auf den Nachweis kleiner Eisenmengen ist die Reaction sehr empfindlich.

Eine Lösung des neutralen Barytsalzes mit einem Tropfen Ammoniak (ein grösserer Ueberschuss verhindert die Reaction) versetzt, wird auf Zusatz eines Cubikcentimeters Eisenchloridlösung, in welchem nur 0.005 mg Eisen enthalten sind, noch deutlich roth gefärbt, während dieselbe Eisenmenge von Rhodanammon nicht mehr angezeigt wird und auch mit Blutlaugensalz nur eine schwache, grünliche Färbung hervorruft.

344. Richard Meyer: Verhalten des Hämatoxylin's bei der trockenen Destillation.

(Eingegangen am 8. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon in seiner ersten Arbeit über das Gallein wies Baeyer auf die grosse Aehnlichkeit dieses Körpers mit den Farbstoffen des Blau- und Rothholzes hin, und hielt es kaum für zweifelhaft, dass dasselbe zur Familie der letzteren gehöre. In der That beweisen die Spaltungen des Hämatoxylin's und Brasilins, dass beide zu der Klasse der Phenolfarbstoffe gehören, aber im übrigen ist ihre Constitution noch jetzt eine offene Frage.

Das Brasilin giebt, wie E. Kopp gezeigt hat, bei der trockenen Destillation Resorcin. Nachdem nun in neuerer Zeit durch die Untersuchungen von Liebermann und Burg für dasselbe die Formel $C_{16}H_{14}O_5$ wahrscheinlich geworden ist, liegt der Gedanke nahe, das Brasilin für ein Succinin oder Isosuccinin des Resorcins zu halten. Der Umstand, dass Baeyer bereits ein Resorcinsuccinein dargestellt hat, welches nach seinen Eigenschaften offenbar kein Brasilein ist, dürfte nicht gegen die erstere Auffassung sprechen, da hier ja Isomerien stattfinden können.

Wie das Brasilin durch die Beobachtung E. Kopp's als ein Resorcinderivat characterisirt ist, so erscheint das Hämatoxylin, welches

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 120.