

213. Åke Tiberg: Zur Kenntnis der Äthylen-thioglykolsäure und ihrer Oxydationsprodukte.

(Eingegangen am 15. Juli 1916.)

Ein kurzer Bericht über die Darstellung und einige Eigenschaften der Äthylenthiothioglykolsäure ist früher von Ramberg und mir veröffentlicht worden¹⁾. Da hierbei aber hauptsächlich auf die Komplexbildungsfähigkeit der Säure Gewicht gelegt wurde, dürfte eine nähere Beschreibung der Säure selbst, ihrer Salze, Ester, Oxydationsprodukte u. a. m. einiges Interesse beanspruchen können.

Die Äthylenthiothioglykolsäure nimmt bei Behandlung mit Brom in wäßriger Lösung zwei Atome Sauerstoff auf und liefert eine zweibasische Säure $C_6H_{10}O_6S_2 + 2H_2O$. Um die Konstitution dieser Säure zu entscheiden, wurden einige Zentigramm mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig übergossen. Die Lösung wurde schon bei Zimmertemperatur gelb gefärbt, wodurch die Gegenwart der Sulfoxydgruppe (SO) angezeigt wurde²⁾. Das Oxydationsprodukt dürfte somit als Äthylensulfoxy-essigsäure von der Konstitution $HO.CO.CH_2.SO.CH_2.CO.OH$ aufzufassen sein.

Analog mit dem Verhältnis bei der Thiodiglykolsäure wurden bei der Oxydation zwei Mole Brom von einem Mol der Säure verbraucht, d. h. ein Mol Brom pro Schwefelatom, ehe die Bromfarbe bestehen³⁾ bleibt. Der Reaktionsverlauf ist somit $(HO.CO.CH_2.S)_2C_2H_4 + 2Br_2 + 2H_2O = (HO.CO.CH_2.SO)_2C_2H_4 + 4HBr$.

Indessen geht die Reaktion zum größten Teil in anderer Richtung, und ich hoffe, bei einer anderen Gelegenheit auf diese Untersuchung zurückkommen zu können.

Durch Kaliumpermanganat wird die Äthylenthiothioglykolsäure zu Äthylensulfon-essigsäure, $(HO.CO.CH_2.SO_2)_2C_2H_4$ oxydiert, welche durch Bromwasserstoff in Eisessig nicht reduziert wird. Die Oxydation mit Brom liefert also hier keine Sulfonsäure, wie es bei der Thiodihydracrylsäure der Fall ist⁴⁾.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit in wäßriger Lösung zeigt, daß die Äthylenthiothioglykolsäure der Methylenbisthioglykolsäure an Stärke ziemlich nahe kommt⁵⁾. Die Oxydationsprodukte sind sehr starke Säuren.

¹⁾ B. 47, 730 [1914]. ²⁾ Fries und Vogt, B. 44, 756 [1911].

³⁾ Vergl. K. Jönsson, Sv. Kem. Tidskr. 16, 12 [1904]; 26, 122 [1914].

⁴⁾ Lovén, B. 29, 1138 [1896]. ⁵⁾ A. 353, 125 [1907].

Äthylen-thioglykolsäure,
 $\text{HO.CO.CH}_2\text{S.CH}_2\text{CH}_2\text{S.CH}_2\text{CO.OH}$.

Die bei den folgenden Bestimmungen verwendete Säure war fünfmal aus Wasser umkristallisiert. Sie ist in Eisessig mäßig löslich, in Chloroform sehr schwer löslich.

0.1849 g Sbst.: 0.2319 g CO_2 , 0.0811 g H_2O . — 0.1224 g Sbst.: 0.2729 g BaSO_4 .

$(\text{HO.CO.CH}_2\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4$ (210.22). Ber. C 34.25, H 4.80, S 30.51.
 Gef. » 34.21, » 4.91, » 30.63.

0.1897 g Säure verbrauchten 16.65 ccm 0.1084-*n*. Barytlauge (Phenolphthalein).

Äquiv.-Gew. Ber. 105.1 Gef. 105.1.

5.01 ccm bei 25° gesättigter Lösung verbrauchten 22.08 ccm 0.1084-*n*. Barytlauge.

Die Lösung ist also 0.4786-*n*., entsprechend 50.3 g in 1000 ccm.

Die Molekulargewichtsbestimmungen zeigen durchgehends zu niedrige Werte, obwohl die Versuche wiederholt worden sind und die Methode variiert wurde. Als Beispiel sei folgende Serie angeführt.

g Eisessig	g Sbst.	Depression	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
16.00	0.1630	0.211°	188	210
16.00	0.3246	0.418°	192	210
16.00	0.4755	0.600°	193	210

Das elektrische Leitvermögen wurde bei 25° in gewöhnlicher Weise bestimmt. v bedeutet die Verdünnung in Litern, μ_v das molekulare Leitvermögen in $\frac{1}{\text{cm Ohm}}$, α den Dissoziationsgrad und K den Affinitätskoeffizienten:

$$K = \frac{100 \alpha^2}{v(1-\alpha)}, \mu_\infty = 369 \text{ (nach Ostwald-Luther).}$$

v	μ_{vI}	μ_{vII}	$100 \alpha_I$	$100 \alpha_{II}$	K _I	K _{II}
16	29.16	29.02	7.902	7.864	0.0424	0.0420
32	40.92	40.80	11.10	11.06	0.0433	0.0430
64	57.10	56.76	15.47	15.38	0.0442	0.0437
128	78.41	78.17	21.25	21.18	0.0448	0.0445
256	107.0	106.6	29.00	28.90	0.0463	0.0459
512	145.0	144.5	39.30	39.20	0.0497	0.0494
1024	191.8	192.0	51.98	52.03	0.0549	0.0551

Das rapide Anwachsen der K-Werte ist ohne Zweifel durch erhebliche sekundäre Dissoziation bedingt. Als wahrscheinlichen Wert von K dürfte man 0.043 annehmen können.

Neutrales Natriumsalz. Sehr leicht lösliche, farblose Krystallmasse.

0.7710 g Sbst.: 0.3550 g Na_2SO_4 .

$\text{Na}_2(\text{O.CO.CH}_2\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4$ (254.2). Ber. Na 18.11. Gef. Na 18.14.

Saures Natriumsalz. Gleicht dem vorhergehenden.

1.1706 g Sbst.: 0.3556 g Na₂SO₄.

NaH(O.CO.CH₂.S)₂C₂H₄ (232.2). Ber. Na 9.91. Gef. Na 9.84.

Neutrales Kaliumsalz. Krystallisiert sehr gut. Farblose rhombische Tafeln.

0.4646 g Sbst.: 0.2825 g K₂SO₄.

K₂(O.CO.CH₂.S)₂C₂H₄ (286.4). Ber. K 27.31. Gef. K 27.28.

Saures Kaliumsalz. Ziemlich schwer lösliche, dünne, farblose Kristallblättchen.

0.6412 g Sbst.: 0.2239 g K₂SO₄.

KH(O.CO.CH₂.S)₂C₂H₄ (248.3). Ber. K 15.75. Gef. K 15.65.

0.1642 g Sbst. verbrauchten 5.43 ccm 0.1254-n. Barytlauge.

Äquiv.-Gew. Ber. 248.3. Gef. 248.3.

Calciumsalz. Krystallisiert in kleinen Prismen mit einem Mol Krystallwasser. Mäßig löslich.

0.4621 g Sbst. (luftr.): 0.2367 g CaSO₄. — 0.8473 g Sbst.: 0.0577 g H₂O (Verlust bei 135°).

Ca(O.CO.CH₂.S)₂C₂H₄ + H₂O (266.3). Ber. Ca 15.05, H₂O 6.76.
Gef. » 15.08, » 6.76.

0.4858 g Sbst. (wasserfrei): 0.2670 g CaSO₄.

Ca(O.CO.CH₂.S)₂C₂H₄ (248.3). Ber. Ca 16.15. Gef. Ca 16.18.

Methylester. Wurde durch zweistündiges Kochen einer mit etwas konzentrierter Schwefelsäure versetzten Lösung der Säure in Methylalkohol am Rückflußkühler dargestellt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium war er ein farbloses Öl, das im Vakuum destilliert werden konnte. Sdp.₁₁ 190°. D₂₅ = 1.2332. n_D = 1.524.

0.1811 g Sbst.: 0.2670 g CO₂, 0.0977 g H₂O. — 0.2304 g Sbst.: 0.4509 g BaSO₄.

(CH₃.O.CO.CH₂.S)₂C₂H₄ (238.3). Ber. C 40.29, H 5.92, S 26.92.
Gef. » 40.21, » 6.04, » 26.89.,

Äthylester. Wurde wie der Methylester dargestellt. Farbloses Öl. Sdp.₁₁ 195°. D₂₅ = 1.1609. n_D = 1.510.

0.1400 g Sbst.: 0.2325 g CO₂, 0.0868 g H₂O. — 0.1708 g Sbst.: 0.2986 g BaSO₄.

(C₂H₅.O.CO.CH₂.S)₂C₂H₄ (266.3). Ber. C 45.07, H 6.84, S 24.09.
Gef. • 45.29, • 6.94, » 24.02.

Amid. Der Methyl- oder Äthylester wurde mit dem vier- bis fünffachen Gewicht konzentrierten wäßrigen Ammoniaks geschüttelt, wobei nach einer Weile eine weiße, körnige Masse entstand, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurde.

Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 175.5°.

0.1894 g Sbst.: 0.4219 g BaSO₄. — 0.1505 g Sbst.: 17.40 ccm N (15°, 760 mm).

(NH₂.CO.CH₂.S)₂C₂H₄ (208.26). Ber. N 13.45, S 30.80.

Gef. » 13.47, » 30.60.

p-Toluidid. 2.10 g (0.01 Mol.) Äthylen-thioglykolsäure wurden mit 2.14 g (0.02 Mol.) *p*-Toluidin während 15 Minuten bis 150° erhitzt. Nach dieser Zeit erstarrte das Ganze zu einer Masse, die aus Eisessig umkristallisiert wurde. Farblose Nadeln. Schmp. 204—205°. Beckurts und Frerichs (Beyer)¹⁾ geben den Schmp. 194—195° an.

0.2371 g Sbst.: 14.80 ccm N (15.5°, 754 mm). — 0.1412 g Sbst.: 0.1680 g BaSO₄.

(C₆H₄[CH₃].NH.CO.CH₂.S)₂C₂H₄ (388.35). Ber. N 7.22, S 16.52.

Gef. » 7.20, » 16.35.

Mehrere Versuche sind nach verschiedenen Methoden gemacht worden, das Anhydrid der Säure herzustellen, sie blieben aber alle erfolglos.

Bei der Behandlung der trocknen Säure mit Thionylchlorid entstand eine dunkelbraune, sirupöse Flüssigkeit, die im Vakuum über Kali eingedampft wurde. Beim Versuch, einen Teil des flüssigen Rückstandes bei 14 mm Druck zu destillieren, trat Zersetzung ein. Ein anderer Teil wurde mit Ammoniak versetzt. Hierbei entstand ein weißer Niederschlag vom Amid. Schmp. 175.5°. Eine dritte Portion wurde auf Chlor und Schwefel analysiert.

0.1575 g Sbst.: 0.1403 g AgCl, 0.3178 g BaSO₄.

(Cl.CO.CH₂.S)₂C₂H₄ (247). Ber. Cl 28.72, S 25.39.

Gef. » 22.04, » 27.72.

Das Chlorid war also nicht rein.

Äthylensulfoxy-essigsäure,



Diese Säure wird am besten in folgender Weise dargestellt: 21 g (0.1 Mol.) gepulverte Äthylen-thioglykolsäure werden mit 100 ccm Wasser übergossen. 32 g (0.2 Mol.) Brom werden im Laufe einer Stunde in kleinen Portionen unter Rühren und Kühlung mit Eis hinzugegeben. 10 Minuten nach dem Eintritt bleibender Gelbfärbung wird die krystallinische Masse abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 8.9 g = 32 % der Theorie. Das Rohprodukt wurde aus heißem Wasser umkristallisiert, wobei die Säure als kleine Prismen erhalten wurde, die bei 132—133° schmolzen. Über Schwefelsäure getrocknete wasserfreie Säure schmolz bei 138—139°.

¹⁾ J. pr. [2] 74, 25 [1906].

1.1468 g Sbst.: 0.1458 g H₂O (Verlust über Schwefelsäure).
 $(HO.CO.CH_2.SO_2)C_2H_4 + 2H_2O$ (278.2). Ber. H₂O 12.94. Gef. H₂O 12.71.

0.1709 g Sbst. (lufttr.) verbrauchten 9.94 ccm 0.1254-n. Barytlauge.
 Äquiv.-Gew. Ber. 139.1. Gef. 137.1.

0.2145 g Sbst. (wasserfrei): 0.2342 g CO₂, 0.0813 g H₂O. — 0.1181 g
 Sbst.: 0.2260 g BaSO₄.

$(HO.CO.CH_2.SO_2)C_2H_4$ (242.2). Ber. C 29.73, H 4.16, S 26.48.
 Gef. » 29.78, » 4.24, » 26.29.

0.2040 g Sbst. (wasserfrei) verbrauchten 18.45 ccm 0.1254-n. Barytlauge.
 Äquiv.-Gew. Ber. 121.1. Gef. 121.0.

Die Löslichkeit der Säure liegt bei 16° etwas unter, bei 25° etwas über $\frac{1}{32}$ Mol. pro Liter. In Eisessig und Äther ist sie sehr schwer löslich. Die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens geschah wie bei der Äthyleen-thioglykolsäure. $\mu_\infty = 368$.

v	μ_{vI}	μ_{vII}	100 α_I	100 α_{II}	K _I	K _{II}
32	151.0	151.0	41.03	41.03	0.89	0.89
64	200.2	200.2	54.40	54.40	1.01	1.01
128	260.8	260.8	70.90	70.90	1.35	1.35
256	334.1	334.0	90.74	90.76	3.49	3.48
512	416.0	417.8	—	—	—	—
1024	503.9	507.9	—	—	—	—

Die primäre Dissoziationskonstante kann somit — offenbar wegen starker sekundärer Dissoziation — nicht direkt berechnet werden.

Äthylensulfon-essigsäure,
 $HO.CO.CH_2.SO_2.CH_2.CH_2.SO_2.CH_2.CO.OH$.

Eine Lösung von 5.72 g (0.02 Mol.) äthylenthioglykolsaurem Kalium in 50 ccm Wasser wurde mit einer kalten 5-prozentigen Lösung von übermangansaurem Kalium bei guter Kühlung tropfenweise so lange versetzt, bis bleibende Rotfärbung eintritt, wobei etwa die berechnete Menge verbraucht wurde. Das Mangansuperoxyd wurde abfiltriert und mit kochendem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde mit wäßriger schwefliger Säure entfärbt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei das Oxydationsprodukt fast sogleich herausfiel. Ausbeute 3.9 g (71 % der Theorie). Dünne Blättchen (aus Wasser). Schmp. 195—196°. Krystallisiert wasserfrei.

0.1418 g Sbst.: 0.2414 g BaSO₄. — 0.2014 g Sbst.: 0.1943 g CO₂, 0.0684 g H₂O.

$(HO.CO.CH_2.SO_2)C_2H_4$ (274.2). Ber. C 26.26, H 3.68, S 23.39.
 Gef. » 26.32, » 3.80, » 23.39.

0.2261 g Sbst. verbrauchten 14.90 ccm 0.1086-n. Barytlauge.
 Äquiv.-Gew. Ber. 137.1. Gef. 136.9.

10.06 ccm bei 25° gesättigter Lösung verbrauchten 3.43 ccm 0.1086-n. Barytlauge.

Die Lösung ist also 0.037-normal, entsprechend 5.076 g in 1000 ccm. Die Äthylen-sulfonessigsäure ist unlöslich in Eisessig und Äther.

Bestimmung des elektrischen Leitvermögens. $\mu_{\infty} = 368$.

v	μ_{vI}	μ_{vII}	100 α_I	100 α_{II}	K _I	K _{II}
64	253.7	253.1	68.94	68.78	2.39	2.37
128	321.1	320.2	87.25	87.01	4.67	4.55
256	395.6	393.2	—	—	—	—
512	474.3	470.9	—	—	—	—
1024	554.3	548.4	—	—	—	—

Aus demselben Grunde, wie bei der Sulfoxysäure ist somit eine direkte Bestimmung des primären Affinitätskoeffizienten nicht möglich.

Bariumsalz. Sehr schwer löslich und fällt daher als lockeres Pulver beim Neutralisieren der Säure mit Barytwasser aus.

0.2739 g Sbst.: 0.1557 g BaSO₄.

Ba(O.CO.CH₂.SO₂)₂C₂H₄ (409.6). Ber. Ba 33.54. Gef. Ba 33.45.

Äthylester. Wurde dargestellt durch Kochen der Äthylen-sulfonessigsäure mit absolutem Alkohol nach Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure. Kleine, farblose Nadeln. Schmp. 80—81°.

0.1386 g Sbst.: 0.1975 g BaSO₄.

(C₂H₅.O.CO.CH₂.SO₂)₂C₂H₄ (330.3). Ber. S 19.42. Gef. S 19.58.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Lund, Universitätslaboratorium, Juni 1916.

214. Åke Tiberg: Einige komplexe Verbindungen der Äthylen-thioglykolsäure.

(Eingegangen am 15. Juli 1916.)

An eine frühere Untersuchung¹⁾ anschließend, habe ich einige neue komplexe Verbindungen der Äthylen-thioglykolsäure und ihrer Ester dargestellt.

Die Ester der Dichloro-(äthylen-thioglykolato)-platosäure, (RO.CO.CH₂.S)₂.C₂H₄.PtCl₂, wurden aus den Estern der Äthylenthio-glykolsäure und Kaliumplatinchlorür dargestellt. Nur eine gelbe Modifikation wurde hierbei beobachtet²⁾.

¹⁾ Ramberg und Tiberg, B. 47, 730 [1914].

²⁾ Vergl. z. B. Tschugaeff und Subbotin, B. 43, 1200 [1910].