

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.  $\mu_{\infty} = 368$ .

$\nu$	$\mu_{\nu I}$	$\mu_{\nu II}$	100 $\alpha_I$	100 $\alpha_{II}$	$K_I$	$K_{II}$
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  $BaSO_4$ .

$Ba(O.CO.CH_2.SO_2)_2 C_2H_4$  (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  $BaSO_4$ .

$(C_2H_5.O.CO.CH_2.SO_2)_2 C_2H_4$  (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 Untersuchung<sup>1)</sup> anschließend, habe ich einige neue komplexe Verbindungen der Äthylen-thioglykolsäure und ihrer Ester dargestellt.

Die Ester der Dichloro-(äthylen-thioglykolato)-plato-säure,  $(RO.CO.CH_2.S)_2.C_2H_4.PtCl_2$ , wurden aus den Estern der Äthylenthio-glykolsäure und Kaliumplatinchlorür dargestellt. Nur eine gelbe Modifikation wurde hierbei beobachtet<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Ramberg und Tiberg, B. 47, 730 [1914].

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Tschugaeff und Subbotin, B. 43, 1200 [1910].

Die Dichloro-(äthylen-thioglykolato)-cuprosäure<sup>1)</sup> und deren Ester,  $(R.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ ,  $CuCl_2$ , wurden analog den Platorbindungen erhalten. Unter gewissen Verhältnissen wurde bei Addition von Kupferchlorid an den Methylester der Äthylen-thioglykolsäure die Verbindung  $[(CH_3.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4]_2, CuCl_2$  erhalten, welche man als den Methylester der Dichloro-bis-(äthylen-thioglykolato)-cuprosäure betrachten kann. Analoge Platorbindungen sind schon von Tschugaeff und Chlopin dargestellt<sup>2)</sup>.

Ebenso wie (Äthylen-thioglykolato)-platin<sup>3)</sup> gehören wahrscheinlich auch das Silbersalz,  $Ag_2(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$  und das Kupfersalz,  $Cu(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4 + H_2O$  zur Klasse der inneren Komplexsalze.

Man erhält das saure Silbersalz,  $AgH(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ ,  $(HO.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ , wenn man eine genügende Menge äthylen-thioglykolsaures Natrium auf Silbernitrat einwirken läßt und die Lösung mit Schwefelsäure ansäuert. Das Salz ist also dem früher beschriebenen Cuprasalz<sup>4)</sup>,  $CuH(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ ,  $(HO.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$  analog zusammengesetzt. Beide Salze geben bei Neutralisation mit Soda analog gebaute Natriumsalze,  $NaAg(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ ,  $(Na.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4 + 10H_2O$ , bzw.  $NaCu(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ ,  $(Na.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4 + 10H_2O$ . Eine orientierende Untersuchung zeigte, daß die beiden Salze bei gleicher Verdünnung fast gleiche Leitfähigkeit besitzen. Die Natriumsalze wurden durch einen Überschuß an Soda nicht zersetzt, woraus die komplexe Bindung des Silbers bzw. Kupfers hervorgeht. Ferner wurde durch Überföhrungsversuche nachgewiesen, daß das Silber im Natrium-Silbersalz zum Anion gehört. Die komplexe Natur des sauren Silbersalzes geht auch aus dem Umstande hervor, daß der Umschlag beim Titrieren nach Volhard unscharf ist. Die sauren Salze sind somit als komplexe, dreibasische Säuren aufzufassen und sollten Bis-(äthylen-thioglykolato)-argentasäure bzw. Bis-(äthylen-thioglykolato)-cuprasäure benannt werden.

Bei Einwirkung von den Estern der Äthylenthio glykolsäure auf Kupferchlorür, -bromür und -jodür entstehen sehr beständige Verbindungen, deren Zusammensetzung aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht. Von Wasser werden sie bei Zimmertemperatur langsam zersetzt, schneller beim Kochen mit verdünnten Säuren. Trotz Variation der Versuchsbedingungen habe ich nur diese Substanzen

<sup>1)</sup> Nach dem Nomenklaturprinzip Werners bezeichne ich die Verbindungen des 2-wertigen Kupfers als Cupro-, diejenigen des 1-wertigen als Cupra-Verbindungen.

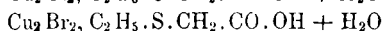
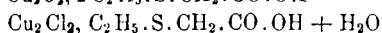
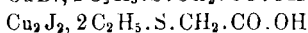
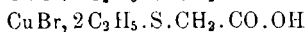
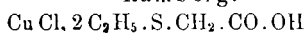
<sup>2)</sup> Z. a. Ch, 86, 241 [1914].

<sup>3)</sup> B. 47, 730 [1914].

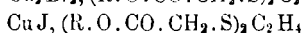
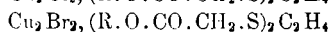
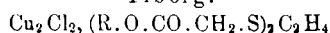
<sup>4)</sup> B. 47, 732 [1914].

herstellen können, und es ist mir nicht gelungen, die entsprechenden Verbindungen der freien Äthylthioglykolsäure völlig sicher zu isolieren. Zum Vergleiche sind auch einige nahestehende Cupraverbindungen der Äthylthioglykolsäure in der Tabelle angeführt worden, welche von Ramberg hergestellt wurden<sup>1)</sup>. Ein eigentümlicher Gegensatz tritt zwischen Rambergs Substanzen und den meinigen hervor. Die Jodverbindungen nehmen in beiden Fällen eine Sonderstellung ein.

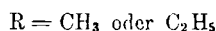
Ramberg:



Tiberg:



—



Die Beobachtungen zeigen, daß die Ester der komplexen, zwei-basischen  $\alpha$ -Sulfidsäuren sehr leicht entstehen, wenn man Metallsalz und Äthylthioglykolsäure in alkoholischer Lösung bei Gegenwart einer Mineralsäure zusammenbringt, was von Ramberg bei den ein-basischen Säuren vorher beobachtet worden ist<sup>2)</sup>. Die zuletzt erwähnten Verbindungen können nämlich als Ester der Dichloro-(-bromo)-(äthylen-thioglykolato)-dicuprasäure bzw. der Jodo-(äthylen-thioglykolato)-cuprasäure aufgefaßt werden.

Die angeführten Formeln machen keinen Anspruch darauf das wirkliche Molekulargewicht auszudrücken, da wegen der Schwerlöslichkeit der Substanzen keine solchen Bestimmungen möglich waren<sup>3)</sup>.

In einigen Fällen zeigen die Analysen keine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten, was möglicherweise auf Einschlüsse verschiedener Art beruhen kann. Die Bestimmung des Schwefels geschah stets durch Verbrennung nach Klason, wobei Chlor und bei den Platinverbindungen auch Platin gleichzeitig bestimmt wurde. Das Kupfer wurde elektrolytisch aus salpetersaurer Lösung auf eine Winklersche Drahtnetz-Kathode niedergeschlagen, nachdem die zu analysierende Substanz nach einer der folgenden Methoden behandelt wurde:

1. Bei halogenhaltigen Substanzen wurde das Kupfer als Sulfid in salzsaurer Lösung gefällt. Nach dem Filtrieren auf gehärtetem Fil-

<sup>1)</sup> Kungl. Fysiogr. Sällsk's Handl. (Lund), N. F., Bd. 19, Nr. 2 [1908].

<sup>2)</sup> B. 46, 3886 [1913]; Kungl. Fysiogr. Sällsk's Handl. (Lund), N. F., Bd. 25, Nr. 2 [1914].

<sup>3)</sup> Vergl. Abegg, Handb. d. an. Ch., II, 1 698; Arbusow, C. 1906, II, 750; Ramberg, Kungl. Fysiogr. Sällsk's Handl. (Lund), N. F., Bd. 19, Nr. 2 [1908].

ter und Waschen mit 4-prozentiger Essigsäure wurde das Sulfid in ein Becherglas hineingespült und in 5 ccm heißer, konzentrierter Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde durch dasselbe Filter filtriert, das darauf mit warmem Wasser gewaschen wurde. Das Filter wurde getrocknet, verascht, die Asche mit Salpetersäure behandelt und diese Lösung mit der Hauptmenge vereinigt.

2. Bei andern Substanzen wurde mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand in Salpetersäure gelöst.

Das Silber wurde teils als Chlorsilber, teils als metallisches Silber bestimmt, letzteres sowohl bei direktem Abrauchen wie nach Fällung als Silbersulfid.

Hrn. Dr. L. Ramberg, welcher mit größtem Interesse der Arbeit gefolgt ist und viele wertvolle Beiträge geliefert hat, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

#### Experimentelles.

Dichloro-(äthylene-thioglykolato)-platosäure,  
 $(\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S})_2 \text{C}_2\text{H}_4, \text{PtCl}_2$ .

Methylester. Eine kalte Lösung von 2.07 g (0.005 Mol.) Kaliumplatinchlorür in 25 ccm Wasser wurde mit 2.38 g (0.01 Mol.) Äthylene-thioglykolsäuremethylester geschüttelt. Ein braungelber, klebriger Niederschlag entstand sogleich. Dieser wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und zweimal auf dem Wasserbade mit Methylalkohol während 30 Minuten digeriert. Die Masse wurde dabei kristallinisch. Die Mutterlauge enthielt nur wenig Kaliumplatinchlorür, aber viel Methyl-äthylene-thioglykolat. Die Platoverbindung ist ein gelbbraunes Pulver, unlöslich in Benzol, Chloroform, *p*-Aldehyd, etwas löslich in Aceton und Eisessig. Schmp. 188.5°.

Analyse der Substanz nach der ersten Digerierung: 0.1960 g Subst.: 0.0752 g Pt, 0.1108 g AgCl, 0.1866 g BaSO<sub>4</sub>.

Nach der zweiten Digerierung: 0.2046 g Subst.: 0.0791 g Pt, 0.1163 g AgCl, 0.1889 g BaSO<sub>4</sub>.

$(\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S})_2 \text{C}_2\text{H}_4, \text{PtCl}_2$  (504.3).

Ber. Pt 38.68, Cl 14.07, S 12.72.

Gef. » 38.37, 38.66, » 13.98, 14.06, » 13.05, 12.68.

Der Äthylester wurde in gleicher Weise wie die vorstehende Verbindung dargestellt und behandelt. Im Gegensatz zu dieser in heißem Chloroform sowie Eisessig löslich. Gelbe, mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmp. 153.5°.

0.2456 g Subst.: 0.0901 g Pt, 0.1314 g AgCl, 0.2136 g BaSO<sub>4</sub>. — Nach Umkrystallisieren aus Eisessig: 0.4007 g Subst.: 0.1472 g Pt.

$(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{PtCl}_2$  (532.2).

Ber. Pt 36.64, Cl 13.33, S 12.05.

Gef. » 36.69, 36.74, » 13.24, » 11.95.

Dichloro-(äthylen-thioglykolato)-cuprosäure,

$(\text{HO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ .

Werden Acetonlösungen von 1.70 g (0.01 Mol.) Kupferchlorid und 2.10 g (0.01 Mol.) Äthylen-thioglykolsäure mit einander gemischt, entsteht fast momentan eine hellgrüne, krystallinische Masse. Diese wird abgesaugt und mit trockenem Äther gewaschen. Ausbeute 1.96 g (56 % der Theorie). Etwas hygroskopisch. Im Vakuumexsiccator bleibt das Gewicht unverändert. Es ist mir nicht gelungen, die Substanz ganz rein zu erhalten.

0.2865 g Sbst.: 0.2311 g  $\text{CO}_2$ , 0.0816 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2459 g Sbst.: 0.1998 g AgCl. — 0.5446 g Sbst.: 0.0981 g Cu. — 0.2557 g Sbst.: 0.3379 g  $\text{BaSO}_4$ .

$(\text{HO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$  (344.7).

Ber. Cu 18.44, Cl 20.57, C 20.89, H 2.92, S 18.61.

Gef. » 18.01, » 20.10, » 22.00, » 3.19, » 18.15.

Methylester. I. 2.10 g (0.01 Mol.) Äthylen-thioglykolsäure wurden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und dazu wurde eine Lösung von 1.70 g (0.01 Mol.) Kupferchlorid in 25 ccm Methylalkohol hinzugegeben. Nach 48 Stunden trat beim Reiben reichliche Krystallisation ein. Die dunkelgrüne Masse wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 1.42 g (38 % der Theorie). Schmp. 138°.

II. Zu einer Lösung von 1.70 g (0.01 Mol.) Kupferchlorid in 10 ccm Methylalkohol wurden 4.76 g (0.02 Mol.) Äthylenthioglykolsäuremethylester hinzugegeben. Binnen 5 Minuten wurden dunkelgrüne Krystalle gebildet. Ausbeute 3.4 g (92 % der Theorie). Schmp. 138°. Die Substanz hielt sich in der Luft unverändert.

I. 0.8722 g Sbst.: 0.1494 g Cu. — 0.1584 g Sbst.: 0.1999 g  $\text{BaSO}_4$ , 0.1211 g AgCl. — II. 1.0585 g Sbst.: 0.1799 g Cu.

$(\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$  (372.7).

Ber. Cu 17.06, Cl 19.03, S 17.21.

Gef. I. » 17.13, II. 17.03, » 18.91, » 17.34.

Dichloro-bis-(äthylen-thioglykolato)-cuprosäure,

$[(\text{HO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4]_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ .

Methylester. I. 1.70 g (0.01 Mol.) Kupferchlorid wurden in 15 ccm Methylalkohol gelöst und mit 2.38 g (0.01 Mol.) Methylester unter Rühren gemischt. Die Mischung wurde sehr dunkel und ein

schwarzes Öl kroch an der Wand des Gefäßes empor, wo es beim Reiben zu braungrünen Krystallen erstarrte, womit die Lösung geimpft wurde. Die Krystallmasse wurde abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen. Ausbeute 1.7 g (56 % der Theorie).

II. 0.85 g (0.005 Mol.) Kupferchlorid wurden in 5 ccm Methylalkohol gelöst und zu 3.1 g (0.013 Mol.) Methylester gesetzt. Nach 5 Minuten wurden die emporkriechenden schwarzen Öltropfen vorsichtig mit Krystall von I. geimpft. Die Krystallisation trat sogleich ein. Ausbeute 2.21 g (72 % der Theorie).

I. 0.1747 g Sbst.: 0.0813 g AgCl, 0.2687 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.6801 g Sbst.: 0.0685 g Cu. — II. 0.9103 g Sbst.: 0.0953 g Cu.

$[(\text{CH}_2\text{O.CO.CH}_2\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4]_2, \text{CuCl}_2$  (611).

Ber. Cu 10.40, Cl 11.61, S 21.00.

Gef. I. » 10.07, II. 10.47, » 11.51, » 21.13.

Neutrales Kupfersalz der Äthylen-thioglykolsäure,  
 $\text{Cu}(\text{O.CO.CH}_2\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Eine wäßrige Lösung von Kupfersulfat wurde mit äthylenthioglykolsaurem Natrium versetzt. Das Kupfersalz fiel als voluminöse Masse aus. Die Substanz wurde aus kochendem Wasser umkrystallisiert, wobei geringe Zersetzung eintrat. Haarfeine Nadeln, die im Exsiccator sehr langsam an Gewicht verloren.

0.1335 g Sbst. (lufttr.): 0.2154 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.4169 g Sbst.: 0.0913 g Cu. — 0.3911 g Sbst.: 0.0857 g Cu.

$\text{Cu}(\text{O.CO.CH}_2\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (289.6). Ber. Cu 21.94, S 22.13.

Gef. » 21.90, 21.92, » 22.16.

Neutrales Silbersalz der Äthylen-thioglykolsäure,  
 $\text{Ag}_2(\text{O.CO.CH}_2\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4$ .

Eine Lösung von 5.08 g (0.02 Mol.) äthylenthioglykolsaurem Natrium in 500 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 6.80 g (0.04 Mol.) Silbernitrat in 100 ccm Wasser gemischt. Ein gelbes, unlösliches Pulver entstand sogleich. Ausbeute 8.10 g (95 % der Theorie).

0.4062 g Sbst. (lufttr.): 0.2731 g AgCl. — 0.3262 g Sbst.: 0.2223 g AgCl. — 0.6161 g Sbst.: 0.3120 g Ag. — 0.1989 g Sbst.: 0.2176 g BaSO<sub>4</sub>.

$\text{Ag}_2(\text{O.CO.CH}_2\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4$  (424). Ber. Ag 50.89, S 15.13.

Gef. » 50.60, 51.29, 50.64, » 15.03.

Bis-(äthylen-thioglykolato)-argentasäure,  
 $\text{Ag}_2\text{H}(\text{O.CO.CH}_2\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4, (\text{HO.CO.CH}_2\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4$ .

Zu einer warmen Lösung von 10.16 g (0.04 Mol.) äthylenthioglykolsaurem Natrium in 20 ccm Wasser wird 3.4 g (0.02 Mol.) Silbernitrat in 50 ccm Wasser unter fortwährendem Rühren in kleinen

Portionen zugesetzt. Nach jedem Zusatz wartet man, bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat. Um den letzten Rest des Niederschlages in Lösung zu bringen, ist auch Erhitzung erforderlich. Nach einigen Stunden wird eine kalte Mischung von 5.88 g (0.06 Mol.) konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser hinzugegeben. Bald entsteht ein Niederschlag, der nach 24 Stunden abgesaugt wird. Ausbeute 10.0 g (95 % der Theorie). Kleine farblose Prismen, welche auch in heißem Wasser sehr schwer löslich, aber in verdünnter Salpetersäure leicht löslich sind.

0.3815 g Sbst.: 0.0785 g Ag. — 0.6853 g Sbst.: 0.1407 g Ag. — 0.1687 g Sbst.: 0.2967 g BaSO<sub>4</sub>.

AgC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (527.4). Ber. Ag 20.46, S 24.33.  
Gef. » 20.58, 20.53, » 24.16.

Natriumsalz. 5.27 g (0.01 Mol.) der Säure werden in einer Lösung von 4.50 g (0.016 Mol.) krystallisierter Soda in 50 ccm Wasser aufgelöst. Das Salz krystallisiert sehr schön in großen Tafeln, welche sich wochenlang unverändert an der Luft halten. Sehr leicht löslich in Wasser.

0.3616 g Sbst.: 0.0501 g Ag. — 0.6205 g Sbst.: 0.0867 g Ag. — 0.8336 g Sbst.: 0.1167 g Ag. — 0.7406 g Sbst.: 0.2055 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.2288 g Sbst.: 0.2777 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.6825 g Sbst.: 0.1573 g H<sub>2</sub>O (Verlust über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator).

AgNaC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> + 10 H<sub>2</sub>O (773.5).

Ber. Ag 13.95, S 16.58, Na 8.92, H<sub>2</sub>O 23.29.  
Gef. » 13.86, 13.97, 14.00, » 16.67, » 8.98, » 23.05.

Überführungsversuche. I. Apparat: Zwei Bechergläser waren durch ein Heberrohr verbunden. Die Anode bestand aus Platin, die Kathode aus Silber. Die Lösung enthielt pro 25 ccm 0.0976 g Ag (0.036 Mol.) und war durch Zusatz von Natriumacetat 0.3-molar mit Bezug auf Natrium. Stromstärke etwa 15 Milliampere. Dauer des Versuchs: 2 Stunden. An der Kathode wurde etwas Silber ausgeschieden und die Flüssigkeit bräunlich gefärbt.

#### Silbergehalt

	der Anodenflüssigkeit	der Kathodenflüssigkeit
Vor dem Versuche	0.0976 g Ag pro 25 ccm,	0.0976 g Ag pro 25 ccm,
Nach » »	0.1059 g » » 25 ccm,	0.0805 g » » 25 ccm.

Die Kathode hatte 0.0095 g an Gewicht zugenommen. Weil jedes Becherglas 28 ccm Lösung enthielt, so war also die durch Ionenwanderung verursachte Verminderung des Silbergehaltes der Kathodenschicht  $0.0171 \times \frac{28}{25} - 0.0095 = 0.0097$  g, und die entsprechende Zunahme des Silbergehaltes der Anodenschicht  $0.0083 \times \frac{28}{25} = 0.0093$  g.

II. Apparat: Drei U-Röhren waren durch Heberröhren verbunden. Die Lösung war ca. 0.11-molar und enthielt pro 25 ccm 0.290 g Ag. Stromstärke etwa 22 Milliamp. In dem eingeschalteten Silbervoltmeter wurden 0.1512 g Ag ausgeschieden. Dauer des Versuchs: 90 Minuten. Die Kathode nahm an Gewicht zu. Leider ging die Kathodenflüssigkeit durch einen Unfall beim Auseinandernehmen des Apparates verloren.

	Die Anodenschicht pro 25 ccm	Die mittlere Schicht pro 25 ccm
Vor dem Versuche	0.290 g Ag	0.290 g Ag
Nach dem Versuche	0.302 » »	0.287 » »

Beide Versuche zeigen übereinstimmend, daß das Silber zur Anode wandert.

Bis-(äthylen-thioglykolato)-cuprasäure,  
 $\text{CuH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4, (\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4$ .

Zufällig wurde diese früher aus Äthylenthio glykolsäure und Kupferoxydul dargestellte Säure in folgender Weise erhalten. 0.99 g (0.01 Mol.) Kupferchlorür wurden mit 4.20 g (0.02 Mol.) Äthylenthio glykolsäure und 30 ccm Methylalkohol eine Stunde in gelindem Sieden gehalten. Der ungelöst gebliebene Rückstand war farblos, zeigte nur schwache Chlorreaktion und hielt sich unverändert in der Luft. Ausbeute 3.5 g. Berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{S}_4\text{Cu}$  4.83 g. Das Chlor war somit von dem Rest der Äthylenthio glykolsäure verdrängt worden.

1.3951 g Sbst.: 0.1825 g Cu.

$\text{CuH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4, (\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4$  (483).

Ber. Cu 13.16. Gef. Cu 13.08.

Natriumsalz. I. Die Säure löst sich leicht in dem berechneten Volumen 1-n-Sodalösung. Alkohol schlägt ein beinahe farbloses Salz in dünnen Schuppen nieder. An der Luft sehr haltbar.

II. 0.57 g (0.003 Mol.) Kupferjodür werden in einer Lösung von 1.4 g (0.003 Mol.) mit Soda genau neutralisierter Äthylenthio glykolsäure leicht gelöst.

Nach dreistündigem, gelindem Erwärmen wurde Alkohol hinzugegeben, wobei farblose Schuppen herausfielen. Diese zeigten Natrium- und Kupfer-, aber keine Jodreaktion. Ausbeute (lufttrocken) 1.9 g (88% der Theorie).

I. 0.8051 g Sbst.: 0.0698 g Cu. — 0.1543 g Sbst.: 0.1976 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.4028 g Sbst.: 0.1178 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.7593 g Sbst.: 0.1888 g  $\text{H}_2\text{O}$  (Verlust bei 100°).

II. 1.1861 g Sbst.: 0.2911 g  $\text{H}_2\text{O}$  (Verlust bei 100°).



$\text{CuNa}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S})_2 \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Na}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S})_2 \text{C}_2\text{H}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  (729.1).

Ber. Cu 8.72, Na 9.46, S 17.59,  $\text{H}_2\text{O}$  24.71.

Gef. » 8.67, » 9.47, » 17.59, » I. 24.87, II. 24.54.

Dichloro-(äthylen-thioglykolato)-dicuprasäure,  
 $(\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S})_2 \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .

Methylester. 0.99 g (0.01 Mol.) Kupferchlorür wurden in 5 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 2.10 g (0.01 Mol.) Äthylthioglykolsäure in 10 ccm Methylalkohol gemischt. Nach zehn Minuten wurden einige Tropfen herausgenommen, welche bald zu einer krystallinischen Masse erstarrten, womit die Lösung geimpft wurde. Eine reichliche Krystallisation trat sogleich ein. Nach einiger Zeit wurde die Masse abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen. Ausbeute 1.1 g (50% der Theorie). Die farblose, krystallinische Substanz schmolz unscharf bei 146—147°.

0.1642 g Sbst.: 0.1073 g AgCl. — 0.2483 g Sbst.: 0.2674 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.6146 g Sbst.: 0.1780 g Cu.

$(\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S})_2 \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (436.3). Ber. Cu 29.14, Cl 16.28, S 14.70.

Gef. » 28.96, » 16.17, » 14.79.

Äthylester. I. Eine Lösung von 0.53 g (0.0025 Mol.) Äthylen-thioglykolsäure in 20 ccm Alkohol wurde mit einer Lösung von 0.5 g (0.005 Mol.) Kupferchlorür in 5 ccm konzentrierter Salzsäure gemischt und etwas wäßrige, schweflige Säure hinzugegeben. Nach 10 Stunden wurde der farblose, krystallinische Niederschlag abgesaugt und wie oben angegeben behandelt. Ausbeute 0.33 g (30% der Theorie). Schmp. 112—114°.

II. Die Mengen waren 1.05 g (0.005 Mol.) Äthylthioglykolsäure und 1.49 g (0.015 Mol.) Kupferchlorür. Ausbeute nach 6 Stunden 0.5 g (22% der Theorie).

0.3579 g Sbst.: 0.0985 g Cu. — 0.1354 g Sbst.: 0.0840 g AgCl. — 0.1437 g Sbst.: 0.1457 g  $\text{BaSO}_4$ .

$(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S})_2 \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (464.3). Ber. Cu 27.38, Cl 15.27, S 13.81.

Gef. » 27.52, » 15.35, » 13.93.

Dibromo-(äthylen-thioglykolato)-dicuprasäure,  
 $(\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S})_2 \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ .

Methylester. I. Eine Lösung von 2.10 g (0.01 Mol.) Äthylen-thioglykolsäure in 20 ccm Methylalkohol wurde mit 0.8 g (0.0055 Mol.) Kupferbromür geschüttelt. Das Bromür löste sich nach und nach, die Flüssigkeit wurde durchsichtig und nach Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure durchaus klar. Allmählich trat Krystallisation ein und nach 6 Stdn. wurde die krystallinische Masse

abgesaugt. Ausbeute 1.2 g (83 % der Theorie). Schmolz unscharf bei 176—177°.

II. 1.43 g (0.01 Mol.) Kupferbromür wurden in 20 ccm 5-molar Bromnatriumlösung, die mit Alkohol versetzt war, gelöst. Unter Rühren wurde 1.19 g (0.005 Mol.) Methylester hinzugefügt. Nach einigen Minuten entstand eine krystallinische Fällung, die mit Bromnatriumlösung, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurde. Ausbeute 2.35 g. Ber. 2.62 g. Die farblose Substanz schmolz unscharf bei 176—177°.

I. 0.2894 g Sbst.: 0.1978 g CO<sub>2</sub>, 0.0710 g H<sub>2</sub>O. — 0.4001 g Sbst.: 0.0941 g Cu. — 0.3050 g Sbst.: 0.0718 g Cu. — 0.3016 g Sbst.: 0.2776 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1907 g Sbst.: 0.1321 g AgBr.

II. 0.2611 g Sbst.: 0.1862 g AgBr. — 0.2641 g Sbst.: 0.2327 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.5159 g Sbst.: 0.1224 g Cu.

(CH<sub>3</sub>.O.CO.CH<sub>2</sub>.S)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (525.2).

Ber. Cu 24.21, Br 30.44, C 18.28, H 2.69, S 12.21.

Gef. I. » 23.52, 23.54, » 29.48, » 18.64, » 2.75, » 12.64.

» II. » 23.73, 30.35, — » 12.10.

Äthylester. Die Mengen waren 2.10 g (0.01 Mol.) Äthylenthio-  
glykolsäure und 0.72 g (0.005 Mol.) Kupferbromür in 20 ccm Äthyl-  
alkohol. Ausbeute 0.95 g (68 % der Theorie). Mikroskopische farb-  
lose Prismen. Schmp. 135—136°.

0.1703 g Sbst.: 0.1364 g CO<sub>2</sub>, 0.0507 g H<sub>2</sub>O. — 0.1747 g Sbst.: 0.1380 g CO<sub>2</sub>, 0.0514 g H<sub>2</sub>O. — 0.2062 g Sbst.: 0.1818 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.4886 g Sbst.: 0.1086 g Cu. — 0.1012 g Sbst.: 0.0668 g AgBr.

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.O.CO.CH<sub>2</sub>.S)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (553.3).

Ber. Cu 22.98, Br 28.89, C 21.69, H 3.28, S 11.59.

Gef. » 22.23, » 28.09, » 21.84, 21.54, » 3.33, 3.29, » 12.11.

Jodo-(äthylen-thioglykolato)-cuprasäure,  
(HO.CO.CH<sub>2</sub>.S)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CuJ.

Methylester. I. 0.57 g (0.003 Mol.) Kupferjodür werden in einer Stunde von einer Lösung von 2.10 g (0.01 Mol.) Äthylenthio-  
glykolsäure in 30 ccm Methylalkohol aufgenommen. Bisweilen wird die  
Esterverbindung als ein gelbes Öl ausgeschieden, welches bald er-  
starrt. Ausbeute 1.15 g (85 % der Theorie) nach 10 Stdn.

II. 0.95 g (0.005 Mol.) Kupferjodür wurden in konzentrierter Jod-  
natriumlösung aufgenommen und 0.59 g (0.0025 Mol.) Methylester  
unter Rühren zugegeben. Nach einigen Minuten entstand ein Nieder-  
schlag, der mit Jodnatriumlösung, Wasser, Alkohol und Äther ge-  
waschen wurde. Ausbeute 0.77 g. Ber. 1.07 g.

Die farblose, krystallinische Substanz wurde beim langsamen Er-  
hitzen im Capillarrohre bei 75—78° durchsichtig und zeigte das Aus-

sehen einer sehr viscosen Flüssigkeit, beim Erhöhen der Temperatur wurde sie wieder undurchsichtig, um bei 127—128° zu einer beweglichen Flüssigkeit zu schmelzen.

I. 0.4973 g Sbst.: 0.0738 g Cu. — 0.2701 g Sbst.: 0.1481 g AgJ. — 0.2454 g Sbst.: 0.2689 g BaSO<sub>4</sub>.

II. 0.2550 g Sbst.: 0.1393 g AgJ. — 0.1807 g Sbst.: 0.1977 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3249 g Sbst.: 0.0479 g Cu.

(CH<sub>3</sub>.O.CO.CH<sub>2</sub>.S)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CuJ (428).

Ber. Cu 14.83, J 29.61, S 14.96.

Gef. I. » 14.84, II. 14.74, » 29.64, 29.53, » 15.05, 15.03.

Äthylester. 0.95 g (0.005 Mol.) Kupferjodür und 2.10 g (0.01 Mol.) Äthylthioglykolsäure in 30 ccm Äthylalkohol. Ausbeute 1.85 g (81 % der Theorie) nach 10 Stdn. Farblose, mikroskopische Blättchen. Beim langsamen Erhitzen im Capillarrohre wurde die Substanz bei 66—69° durchsichtig und zeigte das Aussehen einer sehr viscosen Flüssigkeit, beim Erhöhen der Temperatur wurde sie wieder undurchsichtig, um bei 111—112° zu einer beweglichen Flüssigkeit zu schmelzen.

0.3046 g Sbst.: 0.1557 g AgJ. — 0.5121 g Sbst.: 0.0710 g Cu. — 0.2502 g Sbst.: 0.2545 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.O.CO.CH<sub>2</sub>.S)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CuJ (456.8). Ber. Cu 13.92, J 27.78, S 14.04.

Gef. » 13.86, » 27.63, » 13.97.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Lund, Universitätslaboratorium, Juni 1916.

## 215. W. Madelung und F. Hager: Über neue Derivate des Diindolyls.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 27. Juli 1916.)

Das Diindolyl kann als Muttersubstanz des Indigos unter den verschiedenen Indolderivaten ein besonderes Interesse beanspruchen. Wir wollen im Folgenden einige neue Derivate dieser Verbindung beschreiben, bei denen besonders die Neigung hervortritt, neue Ringsysteme zu bilden. Diese Neigung wurde bereits von dem einen von uns bei der Reduktion der Mononitrosoverbindung zur Iminoverbindung beobachtet, wobei ebenfalls Ringbildung eintritt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> A. 405, 75 [1914].