

Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit $1\frac{1}{2}$ l Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt war, aufgekocht. Beim Ausschütteln der etwa 50° warmen Lösung mit Chloroform wurde das Methylenviolett abgetrennt. Dann wurde mit Lauge stark alkalisch gemacht und die Base des Methylenazurs mit Chloroform extrahiert. Nach dem Ausschütteln der Chloroform-Auszüge mit 30 ccm verd. Essigsäure fiel nach Zusatz von Salzsäure Dimethyl-thionin in brauen, grünschimmernden Krystallchen aus (636 $\mu\mu$ in Wasser), während in der Mutterlauge Trimethylthionin (651 $\mu\mu$ in Wasser) nachgewiesen wurde. Die Lösung des verwendeten Methylenblaus absorbierte in wäßriger Lösung bei 667 $\mu\mu$.

Dieselben Reaktionsprodukte erhält man auch bei der Autoxydation von Methylenblau mit Kupferbronze in ammoniakalischer Lösung: Durch die Lösung von 1.5 g Methylenblau in 400 ccm 12-proz. wäßrigem Ammoniak wurde nach Zusatz von 5 g Naturkupfer C 10 Stdn. bei Zimmer-Temperatur Luft geleitet. Die blaue Farbe der Lösung schlug über violett in rotviolett um. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Chloroform extrahiert. In der wäßrigen Lösung blieben neben Kupfer-tetramminhydroxyd geringe Mengen von unverändertem Methylenblau zurück. Die Chloroform-Lösung enthielt ebenfalls Methylenviolett und Methylenazur.

Versuche zur sauerstoff-losen Oxydation von Indigo.

In einem 50 ccm fassenden Schlenkschen Gefäß wurde die Luft mittels sauerstoff-freier Kohlensäure entfernt und 1.0 g Palladiumschwarz³⁰⁾ mit einer konz. Lösung von Chinon in Pyridin (CO_2 -gesättigt) innerhalb 6 Stdn. durch Erwärmen vom Wasserstoff-Gehalt befreit. Nach dem Absitzen wurde in Kohlensäure-Atmosphäre dekantiert, der Katalysator mit trocknem Pyridin gewaschen und unter peinlichstem Ausschluß von Sauerstoff mit einer frischen Lösung von Indigo und $\frac{1}{2}$ g Chinon in 30 ccm Pyridin eingeschmolzen. Das Chinon war gegenüber dem Farbstoff in sehr großem Überschuß vorhanden. Seine Konzentration war so gewählt, daß man das Indigo-Spektrum gut beobachten konnte. Nach 24-stdg. Schütteln bei 15° war die Indigo-Bande der grünen Farblösung nicht geschwächt. Dasselbe Resultat konnte auch nach 5-stdg. Erwärmen auf 30 und 100° festgestellt werden. Ebensowenig fand in Xylool-Lösung eine sauerstoff-lose Oxydation des reinen Indigos unter diesen Bedingungen statt.

200. Erik Larsson:

Die Dissoziationskonstanten einiger Alkyl-thioglykolsäuren.

(Eingegangen am 9. April 1930.)

Anläßlich einiger Betrachtungen über die Dissoziationskonstanten der Thio-difettsäuren mußte ich die Dissoziationskonstanten einiger einfacher, am Schwefelatom substituierter Thio-glykolsäuren kennen. Bisher bekannt waren nur die Dissoziationskonstanten für Äthyl-thioglykolsäure¹⁾, Phenyl-thioglykolsäure²⁾ und eine Anzahl im Kern substituierter Phenyl-thioglykolsäuren³⁾; dagegen fehlten Angaben über die Stärke von Methyl-,

³⁰⁾ Das verwendete Palladium-Mohr war dargestellt nach den Angaben von H. Wieland, B. 45, 489 [1912]; s. a. R. Willstätter, B. 54, 123 [1921].

¹⁾ Ramberg, B. 40, 2588 [1907].

²⁾ Ramberg, Bestämning av några affinitets-konstanter, Lund 1901; Behaghel, Journ. prakt. Chem. [2] 114, 287 [1926]. ³⁾ Behaghel, I. c.

Propyl- und Butyl-thioglykolsäure. Diese Säuren scheinen übrigens nicht in der Literatur beschrieben zu sein. Ich habe daher einige von ihnen dargestellt und ihre Dissoziationskonstanten bestimmt. Außerdem habe ich die Dissoziationskonstanten der schon bekannten Benzyl- und Triphenylmethyl-thioglykolsäuren bestimmt.

Tabelle I enthält eine Zusammenstellung der Dissoziationskonstanten der untersuchten und einiger ihnen nahestehender Säuren. Außerdem enthält die Tabelle zum Vergleich die Dissoziationskonstanten der entsprechenden Oxy-säuren, soweit sie bekannt sind.

Tabelle I.
Die Dissoziationskonstanten K_o für $R.O.CH_2.COOH$ und K_s für $R.S.CH_2.COOH$ bei 25° .

R	$K_o \cdot 10^4$	$K_s \cdot 10^4$	$\frac{K_o}{K_s}$
H—	1.52 ⁴⁾	2.14 ⁵⁾	0.71
CH_3 —	2.94 ⁶⁾	1.92 ⁷⁾	1.53
C_2H_5 —	2.50 ⁶⁾	1.83 ¹⁾	1.37
$n-C_3H_7$ —	2.21 ⁶⁾	1.68 ⁷⁾	1.32
$i-C_3H_7$ —	—	1.9 ⁷⁾	—
$n-C_4H_9$ —	2.19 ⁶⁾	1.54 ⁷⁾	1.41
C_6H_5 —	7.6 ⁴⁾	3.00 ²⁾	2.52
$C_6H_5.CH_2$ —	—	1.87 ⁷⁾	—
$(C_6H_5)_3C$ —	—	0.5 ⁷⁾	—

Über die Dissoziationskonstanten der Tabelle I ist nur folgendes zu sagen: Wird das am Schwefelatom der Thio-glykolsäure gebundene Wasserstoffatom gegen eine normale Alkylgruppe ausgetauscht, so verringert sich die Dissoziationskonstante etwas. Diese Verringerung ist um so größer, je schwerer die Alkylgruppe ist. Die Isopropylgruppe verhält sich etwa wie die Methylgruppe. Wird anstatt der Alkylgruppe eine Phenylgruppe eingeführt, so zeigt sich dagegen eine starke Erhöhung der Dissoziationskonstante. Steht die Phenylgruppe entfernt von der Carboxylgruppe, was wahrscheinlich bei der Benzyl-thioglykolsäure der Fall ist, so wird ihre Wirkung auf die Dissoziationskonstante kleiner: Die Benzyl-thioglykolsäure ist etwa von derselben Stärke wie die Methyl-thioglykolsäure. Die Triphenylmethyl-thioglykolsäure mit ihrer Häufung von Phenylgruppen an demselben Kohlenstoffatom ist im Vergleich mit den anderen Säuren schwach.

Ein Vergleich zwischen den Dissoziationskonstanten einer substituierten Thio-glykolsäure und der entsprechenden Oxy-säure zeigt, daß die Thio-glykolsäure 1.3—2.5-mal schwächer als die Oxy-säure ist. Bei den Grundsubstanzen, Thio-glykolsäure und Glykolsäure, ist die Oxy-säure dagegen die stärkere von beiden.

Beschreibung der Versuche.

Außer bei der Triphenylmethyl-thioglykolsäure wurden die Dissoziationskonstanten der Säuren nach der üblichen Leitfähigkeits-Methode bestimmt. Die Stärke der Ausgangs-

⁴⁾ Wilh. Ostwald, Ztschr. physikal. Chem. **8**, 183 [1889].

⁵⁾ Larsson, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **172**, 375 [1928].

⁶⁾ Palomaa, C. **1912**, II 596.

⁷⁾ Diese Abhandlung.

lösungen wurde bei jeder der Säuren sorgfältig durch Titration mit Natronlauge und Phenol-phthalein ermittelt. Die weitere Verdünnung dieser Lösungen wurde in dem Leitfähigkeits-Gefäß vorgenommen. Das zum Bereiten der Lösungen verwendete Wasser hatte bei 25° eine spez. Leitfähigkeit von 0.8×10^{-6} rez. Ohm, die bei den Leitfähigkeiten der Säure-Lösungen unberücksichtigt blieb. In den Tabellen bedeutet: C die Säure-Konzentration in Mol pro Liter, μ die molekulare Leitfähigkeit in rez. Ohm, α den Dissoziationsgrad, K die Dissoziationskonstante. Bei der Berechnung von α und K wurden die interionischen Kräfte nicht berücksichtigt.

Methyl-, n-Propyl-, i-Propyl- und n-Butyl-thioglykolsäure.

Diese vier Säuren habe ich nach der folgenden Methode dargestellt: 0.1 Mol. reine Thio-glykolsäure wurde in 200 ccm 1.0-n. Natronlauge gelöst. Zu der Lösung wurde 0.105 Mol. Alkylhaloid (Methyljodid, n-Propylbromid, i-Propylbromid bzw. n-Butylbromid) hinzugesetzt. Die Mischung wurde dann in der Schüttelmaschine geschüttelt, bis sie keine Reaktion⁸⁾ auf Thio-glykolsäure gab. Dies traf nach etwa 1 Tage zu. Die Lösung wurde dann 1-mal mit Äther extrahiert, um das überschüssige Alkylhaloid zu entfernen. Danach wurde Schwefelsäure im Überschuß zugesetzt und die Lösung mit Äther extrahiert. Der Äther-Extrakt wurde mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet. Nachdem der Äther abgetrieben war, wurde die Alkyl-thioglykolsäure unter verminderter Druck destilliert. Bei den Synthesen wurde eine Ausbeute an reinen Alkyl-thioglykolsäuren von 70—80 % erzielt.

Die Methyl-, n- und i-Propyl-, sowie die n-Butyl-thioglykolsäure sind bei Zimmertemperatur farblose, etwas hygroskopische Flüssigkeiten. In reinem Zustande sind sie fast geruchlos.

Methyl-thioglykolsäure: Sdp.₂₇ 130—131°, $d_{20}^{20} = 1.223$, $n_D^{20} = 1.495$, K = 1.92×10^{-4} (Tabelle 2).

0.1710 g Sbst.: 16.68 ccm 0.0965-n. Natronlauge.

C3H6O2S (106.1). Ber. Äquiv.-Gew. 106.1. Gef. Äquiv.-Gew. 106.3.

Tabelle 2.
Dissoziationskonstante der Methyl-thioglykolsäure.

C	μ	α	$K \cdot 10^{-4}$
0.0425	24.73	0.0646	1.90
0.02125	34.7	0.0906	1.92
0.01063	48.2	0.1259	1.92
0.00531	66.5	0.1736	1.93
0.002656	90.2	0.2355	1.92
0.001328	120.5	0.315	1.92
0	383	—	—
			Mittel: 1.92

n-Propyl-thioglykolsäure: Sdp.₁₆ 132°, $d_{20}^{20} = 1.109$, $n_D^{20} = 1.483$, K = 1.68×10^{-4} (Tabelle 3).

0.2601 g Sbst.: 20.13 ccm 0.0965-n. Natronlauge.

C5H10O2S (134.1). Ber. Äquiv.-Gew. 134.1. Gef. Äquiv.-Gew. 133.9.

⁸⁾ Färbung mit Eisenchlorid in ammoniakalischer Lösung.

Tabelle 3.
Dissoziationskonstante der *n*-Propyl-thioglykolsäure.

C	μ	α	$K \cdot 10^{-4}$
0.0520	20.83	0.0551	1.67
0.02600	29.27	0.0774	1.69
0.01300	40.7	0.1077	1.69
0.00650	55.9	0.1479	1.67
0.003250	76.9	0.2034	1.69
o	378	—	—
		—	Mittel: 1.68

i-Propyl-thioglykolsäure: Sdp.₁₃ 128°, $K = 1.9 \times 10^{-4}$ (Tabelle 4).

0.3010 g Sbst.: 22.44 ccm 0.1000-*n*. Natronlauge.

C3H10O2S (134.1). Ber. Äquiv.-Gew. 134.1. Gef. Äquiv.-Gew. 134.1.

Tabelle 4.
Dissoziationskonstante der *i*-Propyl-thioglykolsäure.

C	μ	α	$K \cdot 10^{-4}$
0.02790	30.2	0.0799	1.94
0.01395	41.7	0.1103	1.95
0.00698	57.2	0.1513	1.88
0.00349	77.9	0.2061	1.87
0.001745	104.6	0.2767	1.85
o	378	—	—
		—	Mittel: 1.9

n-Butyl-thioglykolsäure: Sdp.₂₀ 153°, $K = 1.54 \times 10^{-4}$ (Tabelle 5).

0.3890 g Sbst.: 25.55 ccm 0.1027-*n*. Natronlauge.

C6H13O2S (148.1). Ber. Äquiv.-Gew. 148.1. Gef. Äquiv. Gew. 148.2.

Tabelle 5.
Dissoziationskonstante der *n*-Butyl-thioglykolsäure.

C	μ	α	$K \cdot 10^{-4}$
0.02146	30.2	0.0803	1.50
0.01073	42.5	0.1130	1.55
0.00536	59.0	0.1569	1.57
0.002680	86.6	0.2144	1.57
0.001340	108.2	0.2878	1.53
o	376	—	—
		—	Mittel: 1.54

Benzyl-thioglykolsäure.

Wurde in ähnlicher Weise wie die vorangehenden Säuren aus Benzylchlorid und Natrium-thioglykolat dargestellt. Die Säure ist in Wasser schwer-

löslich und fällt daher aus, wenn das Reaktionsgemisch mit Schwefelsäure versetzt wird. Sie wurde in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der Äther-Lösung unter verminderter Druck destilliert: Sdp.₂₀ 204°. Die Säure ist bei Zimmer-Temperatur fest. Die für die Leitfähigkeits-Bestimmungen verwendete Säure wurde aus Benzin (Sdp. 120°) umkrystallisiert: Schmp. 64°. Lesser und Mehrländer⁹⁾ geben den Schmp. 62–63° an. Die Dissoziationskonstante habe ich zu $K = 1.87 \times 10^{-4}$ bestimmt (Tabelle 6).

0.1825 g Säure: 10.03 ccm 0.1000-n. Natronlauge.

$C_9H_{16}O_2S$ (182.1). Ber. Äquiv.-Gew. 182.1. Gef. Äquiv.-Gew. 182.0.

Tabelle 6.

Dissoziationskonstante der Benzyl-thioglykolsäure.

C	μ	α	$K \cdot 10^{-4}$
0.01000	48.0	0.1277	1.87
0.00500	65.5	0.1742	1.83
0.002500	90.0	0.2394	1.89
0.001250	119.9	0.319	1.87
0	376	—	—
		—	Mittel: 1.87

Triphenylmethyl-thioglykolsäure.

Diese Säure haben Biilmann und Due¹⁰⁾ aus Triphenylmethyl-chlorid und Thio-glykolsäure in Toluol-Lösung erhalten; ich habe sie wie folgt dargestellt: Thio-glykolsäure und Triphenyl-carbinol wurden in molaren Mengen gemischt und in einem Metallbade auf 110° erhitzt. Bei dieser Temperatur trat eine lebhafte Gasentwicklung ein, die etwa $1\frac{1}{4}$ Stde. dauerte; Thio-glykolsäure konnte dann in der Schmelze nicht mehr nachgewiesen werden. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in heißem Essigester gelöst; schon beim Erkalten der Lösung begann die Säure auszukristallisieren. Um die Löslichkeit zu vermindern, wurde Petroläther zugesetzt. Ich erhielt auf diese Weise reine Triphenylmethyl-thioglykolsäure in einer Ausbeute von 62 %. Schmp. 162°.

0.4126 g Säure, in 10 ccm Alkohol gelöst, verbrauchten 12.05 ccm Natronlauge. Indicator: Phenolrot.

$C_{11}H_{18}O_2S$ (334). Ber. Äquiv.-Gew. 334. Gef. Äquiv.-Gew. 333.

Die Triphenylmethyl-thioglykolsäure ist in Wasser sehr schwer löslich: bei Zimmer-Temperatur etwa 0.00005 Mol. pro Liter. Um eine approximative Bestimmung der Dissoziationskonstante in Wasser zu erhalten, verfuhr ich in folgender Weise: Zuerst wurde die Stärke der Säure mit der der Essigsäure in 50-volumproz. Alkohol verglichen. Zu diesem Zweck wurden die elektromotorischen Kräfte der Elemente bei 25° gemessen:

Pt	0.01-n. NaO.OC.CH ₃	{	in	3.5-n. KCl	—
	0.01-n. HO.OC.CH ₃		50-proz.	HgCl	Hg
	0.005-m. Chinchydrone		Alkohol		
Pt	0.01-n. NaO.OC.CH ₃ .S.C(C ₆ H ₅) ₃	{	in	3.5-n. KCl	—
	0.01-n. HO.OC.CH ₃ .S.C(C ₆ H ₅) ₃		50-proz.	HgCl	Hg
	0.005-m. Chinchydrone		Alkohol		

⁹⁾ Lesser u. Mehrländer, B. 56, 1642 [1923].

¹⁰⁾ Biilmann u. Due, Bull. Soc. chim. France [4] 85, 384 [1924].

Für das erste Element wurde $E = 0.130$ Volt und für das zweite $E = 0.155$ Volt gefunden. Hieraus berechnet sich, daß die Triphenylmethyl-thioglykolsäure in dem verwendeten Alkohol 2.6-mal stärker als Essigsäure ist. Unter der Annahme, daß diese Relation zwischen den beiden Dissoziationskonstanten unabhängig von dem Lösungsmittel sei, würden wir, mit $K = 1.86 \times 10^{-5}$ für Essigsäure in Wasser, $K = 4.8 \times 10^{-5}$ für Triphenylmethyl-thioglykolsäure in Wasser erhalten.

Lund, Chem. Institut (Anorgan. Abteil.) d. Universität, März 1930.

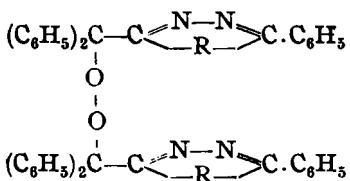
201. Helge Aspelund: Über die Bildung von Ketonen aus Diarylmethyl-peroxyden durch Einwirkung von Schwefelsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie Åbo, Finnland.]

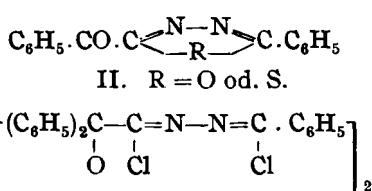
(Eingegangen am 14. April 1930.)

Gomberg hat gezeigt, daß man durch Auflösen des Triphenylmethyl-peroxyds in konz. Schwefelsäure, bzw. in einem Gemisch von dieser Säure und Eisessig, und durch nachheriges Verdünnen der Lösung mit Eiswasser das Triphenyl-carbinol in 80-proz. Ausbeute erhalten kann¹⁾. Bei dem Tritolylmethyl-peroxyd ist es sogar gelungen, das entsprechende Carbinol in einer Ausbeute von 95 % zu gewinnen²⁾. Da sich fast alle analogen Verbindungen aber ziemlich leicht sulfonieren lassen, so erklärt sich vielleicht dadurch die große Schwierigkeit, andere Peroxyde auf diese Weise in Carbinole umzuwandeln.

Bei meinen früheren Untersuchungen über Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff³⁾ habe ich u. a. zwei Peroxyde von der Zusammensetzung I dargestellt. Um ihre Konstitution zu ermitteln, versuchte ich, sie mit Hilfe der



I. R = O od. S.



III.

oben erwähnten Methode in die betreffenden Carbinole umzuwandeln. Dabei konnte ich gut krystallisierende, stickstoff-haltige Stoffe, neben amorphen, sauer reagierenden Substanzen, isolieren. Die so erhaltenen Verbindungen entsprachen jedoch nicht den erwarteten Carbinolen. Ihre Konstitution wurde nicht klargestellt; es schien aber in bezug auf die Zusammensetzung und die Eigenschaften nicht ausgeschlossen, daß die krystallisierten Stoffe Ketone vom Typus II seien. Durch weitere Versuche ist es mir jetzt gelungen nachzuweisen, daß diese Verbindungen tatsächlich Ketone von der vermuteten Konstitution sind.

Überraschenderweise erhält man aus dem Peroxyd III, das aus dem Benzoyl-diphenyl-chlor-acethydrazidchlorid erhalten werden kann,

¹⁾ Gomberg, B. 89, 3157 [1900].

²⁾ Gomberg, B. 87, 1630 [1904].

³⁾ Aspelund, Acta Acad. Aboens. Math. et Phys. V 1, S. 65, 79 [1929].