

Dimorphismus, analog denjenigen, die beim Benzophenon, Schwefel u. a. m. auftreten, denken. Diese Ansicht könnte durch die dilatometrischen, mit dem Hydrophthalsäurederivat des Anisidins vorgenommenen Bestimmungen unterstützt werden, wenn sie mit der häufig beobachteten Thatsache in Einklang gebracht werden könnte, dass die Umwandlung der weissen Formen in die gelben — wie aus der Farbe der Lösung ersichtlich ist — auch in Lösungen vor sich geht, — eine Erscheinung, die beim *p*-Methoxyphenylhydrophthalimid bei einer Temperatur zum Vorschein kommt, welche viel niedriger liegt als diejenige, die mit dem Dilatometer bestimmte.

Wir behalten uns vor, durch weitere Versuche diese interessante Frage womöglich zu lösen.

Neapel, Januar 1903.

### 197. Fritz Weigert: Ueber organische Synthesen mittels Kohlenoxysulfid.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin].

(Eingegangen am 17. März 1903.)

#### I. Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf magnesiumorganische Verbindungen.

Grignard, dem es gelungen war, mit den magnesiumorganischen Verbindungen Körper von ausserordentlicher Reactionsfähigkeit der organischen Synthese nutzbar zu machen, war der Erste, welcher durch die Einwirkung von trockenem Kohlendioxyd auf substituirte Magnesiumhaloide eine neue bequeme Synthese von Carbonsäuren fand<sup>1)</sup>. Nach ihm bearbeiteten andere Forscher, wie Zelinsky<sup>2)</sup>, Houben und Kesselkaul<sup>3)</sup> dasselbe Gebiet. Die beiden Letzteren liessen ferner auf Benzylmagnesiumchlorid anstatt Kohlensäure Schwefelkohlenstoff einwirken und gelangten so zu einer Dithiophenyllessigsäure<sup>4)</sup>. Da ich zur Zeit mit dem Studium über die Verwendbarkeit des Kohlenoxysulfides zu organischen Synthesen beschäftigt bin, liess ich dieses Gas auch auf magnesiumorganische Verbindungen einwirken. Hierbei entstehen der Hauptmenge nach zwei Reactionsproducte in wechselndem Mengenverhältniss: 1. Die Thiolsäuren, welche sich durch Ersatz des Halogens des verwendeten Halogenderivates durch die Gruppe.COSH

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [7] 24, 455 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2687; 2692; [1902]; 36, 208 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 2519 [1902].    <sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 3695 [1902].

ableiten; 2. symmetrische trisubstituirte Carbinole. Thionsäuren konnten nicht nachgewiesen werden.



Bis jetzt wurden Bromäthyl, Brombenzol, *p*- und *o*-Bromtoluol untersucht und daraus Thiolpropionsäure, Thiolbenzoësäure, Thiol-*p*- und -*o*-Toluylsäure und andererseits Triäthylcarbinol und Triphenylcarbinol gewonnen. Die Tritolylicarbinole entstanden nicht in erheblicher Menge. Als Nebenproduct hatte sich Bitolyl direct aus Bromtoluol und Magnesium gebildet. Das Mengenverhältniss der Reactionproducte ist von der Natur der Radicale abhängig, doch scheinen auch die Versuchsbedingungen von Einfluss zu sein. Ueber die Zwischenproducte bei der Entstehung der trisubstituirten Carbinole kann noch nichts Sicheres mitgetheilt werden. Die in einzelnen Fällen recht glatte Synthese der Thiolsäuren (bis 70 pCt.) aus den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Halogenderivaten scheint insofern von einigem Nutzen zu sein, als diese Säuren in manchen Fällen ein sehr bequemes Acyilirungsmittel darstellen.

#### Darstellung, Aufbewahrung und Verwendung des Kohlenoxysulfides.

Das Kohlenoxysulfid wurde nach den Angaben von Klason<sup>1)</sup> und Hempel<sup>2)</sup> durch Zersetzen von Rhodanammonium- oder Rhodankalium-Lösungen mit starker Schwefelsäure dargestellt. Das Gas wurde durch zwei Waschflaschen mit 33 pCt. Kalilauge, ein in einer Kältemischung liegendes Schlangenrohr und durch concentrirte Schwefelsäure geleitet. Die vollkommene Reinigung durch Triäthylphosphin war für die vorliegenden Zwecke unnöthig. Zum Aufbewahren des Gases erwies sich wasserfreies Toluol als recht geeignet, welches bei tiefen Temperaturen eine beträchtliche Menge desselben absorbirte (bei  $-14^{\circ}$ :17 Gew.-Proc.). In einem starkwandigen Rundkolben von  $\frac{1}{2}$  L. Inhalt führte ein eingeschmolzenes Rohr bis nahe zum Boden, ein anderes war am Halse eingesetzt. Beide waren mit Hähnen versehen. Der in der Kälte gesättigten Toluollösung konnte man das Kohlenoxysulfid bei gewöhnlicher Temperatur bequem und ohne Verluste entnehmen, bei Erschöpfung der Lösung durch Erwärmen. Zur Verarbeitung wurde das Gas in einem aus zwei grossen tubulirten Flaschen zusammengesetzten Gasometer über 50-proc. Schwefelsäure aufgefangen und von dort unter dem Drucke einer Schwefelsäuresäule von ca. 1 m Höhe über die in absolutem Aether gelösten Magnesium-Alkylhaloide geleitet, nachdem es vorher zwei Flaschen mit concentrirter

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [N. F.] 36, 64 [1887].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorg. Chem. 14, 865 [1901].

Schwefelsäure passiert hatte. Die ätherische Lösung befand sich in einem weithalsigen Kolben. Zu- und Ab-Flussrohr für das Gas endigten dicht unter dem doppelt durchbohrten Gummistopfen; Das Abflussrohr war mit einem Chlorcalciumrohr verbunden. Nachdem zur Vertreibung der Luft das Gas eine kurze Zeit durch das System gestrichen war, wurde das Abflussrohr verschlossen und der Aether in einer Kältemischung gekühlt. Er absorbirte bei dieser Temperatur eine beträchtliche Menge des Gases, welches theilweise in Reaction trat. Der andere Theil ging wieder in das Gasometer zurück, wenn man den Kolben auf gewöhnliche Temperatur erwärmte. Die Reaction ist beendet, wenn auch beim Umschütteln kein Gas mehr in das Reactionsgefäß übergeht.

Die aufgenommene Menge Kohlenoxysulfid stimmt gut mit der aus der Menge der Reactionsproducte berechneten überein.

#### Aethylmagnesiumbromid und Kohlenoxysulfid.

4.8 g Magnesiumband werden in 24 g Bromäthyl und 30 g absolutem Aether gelöst. Nach der Einwirkung des Kohlenoxysulfids hatte das Gefäß 2.3 g zugenommen. Die in farblosen Prismen ausgeschiedene complexe Magnesiumverbindung wurde nicht weiter untersucht und sofort mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Dabei entwickelte sich reichlich Schwefelwasserstoff. Die wässrige Lösung wurde ausgeäthert und die ätherische Schicht mit verdünnter Natronlauge mehrmals durchgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieben 2.8 g eines campherartig riechenden Oeles (A). Die abgelassene alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und das sich abscheidende Oel mit Aether ausgezogen. Beim Verdampfen desselben blieben 1.5 g einer stechend schwefelartig riechenden Flüssigkeit zurück (B).

A. Das farblose Oel destillirte vollkommen zwischen 138° und 142° über, musste aber zur Analyse 5 Mal fractionirt werden. Das farblose, campherähnlich riechende Oel siedet dann bei 142° [F. g. i. D.] (764 mm). Sowohl Analyse als Eigenschaften lassen es als Triäthylcarbinol<sup>1)</sup>,  $(C_2H_5)_3C.OH$ , erkennen.

0.1648 g Sbst.: 0.4346 g  $CO_2$ , 0.2041 g  $H_2O$ .

$C_7H_{16}O$ . Ber. C 72.41, H 13.79.

Gef. » 71.94, » 13.86.

B. Das saure Oel scheint die Thiolpropionsäure,  $C_2H_5.CO.SH$ , zu sein. Es wurde mit Natronlauge in Lösung gebracht und die Lö-

<sup>1)</sup> Barataeff und Saytzeff, Journ. für prakt. Chem. [N. F.] 34, 464 [1886].

sung genau mit Schwefelsäure neutralisirt. Auf Zusatz von Jodkaliumlösung scheidet sich ein farbloses Oel ab, welches ausgeäthert wurde. Es scheint das Propionyldisulfid,  $(C_2H_5 \cdot CO \cdot S)_2$ , vorzuliegen. Zur Analyse konnte es bis jetzt nicht gereinigt werden, da es weder erstarre, noch unzersetzt destillirte.

2.8 g Triäthylcarbinol entsprechen einer Ausbeute von 38 pCt. der theoretischen und verlangten zur Bildung 1.4 g Kohlenoxysulfid. 1.5 g Thiopropionsäure = 9 pCt. der Theorie verlangen 1.0 g Kohlenoxysulfid. Die so berechneten Mengen Kohlenoxysulfid = 2.4 g entsprechen der beobachteten Gewichtszunahme von 2.3 g. Die Ausbeuten sind zu verbessern, da dieser Versuch vorzeitig unterbrochen wurde.

Die im Folgenden beschriebenen Versuchsanordnungen entsprechen im allgemeinen der geschilderten. Die auf entsprechende Weise gewonnenen Antheile seien wiederum A. und B. genannt.

#### Phenylmagnesiumbromid und Kohlenoxysulfid.

2.4 g Magnesiumband werden in 18 g Monobrombenzol und 30 g absolutem Aether bei Gegenwart von etwas Jod gelöst. Bei Einwirkung des Kohlenoxysulfids bildeten sich zunächst farblose Krystalle, welche bald verschwanden und einer dunklen, öligen Fällung Platz machten. Gewichtszunahme: 3.5 g.

A. Beim Verdunsten des Aethers blieb eine schwach gefärbte Krystallmasse zurück, welche nach dem Trocknen auf Thon 4.2 g wog. Auf Triphenylcarbinol berechnet: 52 pCt. der Theorie. Der Körper krystallisirte aus Alkohol in farblosen, sechsseitigen Blättchen und hat nach zweimaligem Umkrystallisiren den Schmp.  $158^\circ$  [corr.]. Er zeigt alle Eigenschaften und Reactionen des Triphenylcarbinols.

0.1789 g Sbst.: 0.5737 g  $CO_2$ , 0.0994 g  $H_2O$

$C_{19}H_{16}O$ . Ber. C 87.69, H 6.15.

Gef. » 87.48, » 6.22.

B. Beim Verdampfen des Aethers blieben 5.5 g eines gelben, widerlich riechenden Oeles zurück. [Auf Thiolbenzoësäure berechnet = 40 pCt. der Theorie.] Dasselbe ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Die alkoholische Lösung scheidet beim Stehen an der Luft farblose, sechsseitige Prismen des Disulfids ab. Zur Identificirung wurde 1 g der Thiolbenzoësäure in das Natriumsalz übergeführt und mit Jod oxydirt. Ausbeute: quantitativ. Die krystallinische Masse ist leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem. Nach zweimaligem Umkrystallisiren zeigen die sechseckigen, farblosen Krystalle den charakteristischen Schmp.  $129-130^\circ$  [corr.] des Benzoyldisulfides,  $[C_6H_5 \cdot CO \cdot S]_2$ , indem sie sich purpurviolett färben.

0.1806 g Sbst.: 0.4032 g  $CO_2$ , 0.0616 g  $H_2O$ ; 0.1997 g Sbst.: 0.3378 g  $BaSO_4$ .

$C_{14}H_{10}O_2S_2$ . Ber. C 61.31, H 3.65, S 23.36.

Gef. » 60.90, » 3.82, » 23.22.

Aus den erhaltenen Mengen des Triphenylcarbinols und der Thiolbenzoesäure berechnet sich die Menge des verbrauchten Kohlenoxysulfides zu 3.44 g, während 3.5 g gefunden waren.

*p*-Tolylmagnesiumbromid und Kohlenoxysulfid.

1.2 g Magnesiumband werden bei Gegenwart von Jod in 9.5 g *p*-Tolylbromid und 20 g absolutem Aether unter Erwärmen gelöst. Bei der Einwirkung von Kohlenoxysulfid färbt sich die Flüssigkeit bräunlich. Es werden dabei 2.2 g aufgenommen.

A) Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine farblose Krystallmasse, die nach dem Absaugen auf Thon 1 g wog. (Auf Bitolyl bezogen = 22 pCt. der Theorie.) Der Körper zeigt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmp.  $123^{\circ}$  (corr.). Er bildet flache, zugespitzte, farblose Nadeln. Analyse, Eigenschaften und Schmelzpunkt kennzeichnen ihn als Bi-*p*-tolyl<sup>1)</sup>, (Schmp.  $121^{\circ}$ ).

0.1796 g Sbst.: 0.6055 g  $CO_2$ , 0.1256 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{14}$ . Ber. C 92.25, H 7.75.

Gef. » 91.96, » 7.83.

Eine Gelbfärbung des Aetherrückstandes mit concentrirter Schwefelsäure entspricht einer ähnlichen Färbung des Triphenylcarbinols und macht die Gegenwart des Tritolylcarbinols wahrscheinlich.

B) Nach dem Verjagen des Aethers erstarrte der gelbe Rückstand zu Krystallen, die auf Thon von anhaftender Flüssigkeit befreit wurden. Die lufttrockne Substanz wog 3.8 g (= 50 pCt. der Theorie an Thiotolylsäure). Die gelben Krystalle sind mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig, leicht löslich in allen nicht wässrigen Lösungsmitteln. Aus Petroläther lassen sie sich umkrystallisiren.

Sie stellen dann längliche, schwach grünlich gefärbte, schief abgeschnittene Prismen dar, die einen widerlichen Geruch haben und bei  $43-44^{\circ}$  zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Der Analyse zufolge liegt die Thiol-*p*-Toluylsäure,  $CH_3.C_6H_4.COSH$  vor.

0.1479 g Sbst.: 0.3436 g  $CO_2$ , 0.0746 g  $H_2O$ .

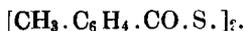
$C_8H_8OS$ . Ber. C 63.16, H 5.26.

Gef. » 63.37, » 5.64.

1 g der Thiosäure wurde in das Natriumsalz übergeführt und mit Jod oxydirt. Ausbeute quantitativ. Die zunächst ausfallenden, gelblichen, amorphen Massen lösen sich leicht in heissem Alkohol und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 4, 396, 514 [1871].

krystallisiren beim Abkühlen in farblosen, langen, flachen Prismen, die nach dreimaligem Umkrystallisiren bei 116° (corr.) unter schwacher Rothviolettfärbung schmelzen. Der Körper ist das *p*-Toluyldisulfid.



0.1717 g Sbst.: 0.4010 g CO<sub>2</sub>, 0.0746 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 63.58, H 4.64.

Gef. » 63.71, » 4.86.

*o*-Tolylmagnesiumbromid und Kohlenoxysulfid.

1.2 g Magnesiumband werden bei Gegenwart von Jod in 9.5 g *o*-Tolylbromid und 25 g absolutem Aether durch einstündiges Sieden auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Kohlenoxysulfid brachte in der abgekühlten Lösung zuerst eine gelbliche Färbung und dann eine schwere, ölige, braune Fällung hervor.

A) Beim Verdunsten des Aethers hinterblieben nur sehr geringe Mengen einer nicht krystallisirenden Substanz.

B) Das gewonnene gelbe Oel, die Thiol-*o*-Toluylsäure,



wog 5.5 g (73 pCt. der Theorie). Es ging mit Wasserdämpfen ziemlich leicht über und hatte einen intensiven, schwefligen Geruch. Beim Destilliren zersetzte es sich. Zur Charakterisirung wurde es auf dem gewöhnlichen Wege in das Disulfid übergeführt. Dasselbe schied sich zunächst als farbloses Oel ab, welches beim längeren Schütteln amorph erstarrte (Ausbeute quantitativ). In heissem Methylalkohol gelöst, krystallisirt es beim Abkühlen in kurzen, derben, schief abgeschnittenen Prismen, die trotz mehrfachen Umkrystallisirens einen uncharakteristischen Schmelzpunkt zeigen. Sie werden bei 62° weich und sind erst bei 75° vollkommen geschmolzen. Sie machen jedoch den Eindruck einer einheitlichen Substanz. Bei Erwärmung auf 100° färbt sich die Schmelze ebenso wie die der schon beschriebenen Disulfide allmählich rothviolett. Die Krystalle sind leicht löslich in Aether, heissem Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, wenig in Petroläther, unlöslich in Wasser. Es liegt in ihnen das *o*-Toluyldisulfid,  $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{S}]_2$  vor.

0.1764 g Sbst.: 0.4109 g CO<sub>2</sub>, 0.0748 g H<sub>2</sub>O. — 0.1963 g Sbst.: 0.3037 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 63.58, H 4.64, S 21.18.

Gef. » 63.54, » 4.75, » 21.24.

Da die Thiolsäuren mit dem Wasserstoff der Amine leicht unter Bildung der monoacylirten Amine reagiren, wurde auf diese Weise das *o*-Toluylanilid, CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, durch einstündiges Erwärmen von 0.8 g Thiol-*o*-Toluylsäure mit 0.5 g Anilin auf dem Wasserbade dargestellt. Es entweicht dabei Schwefelwasserstoff, und

allmählich erstarrt das Gemisch zu einem Brei nadelförmiger Krystalle. Nach dem Versetzen mit Wasser wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute fast quantitativ. Trotz der Reinigung durch häufiges Umkrystallisiren schmolz die Substanz zwischen 102 und 108° (*o*-Toluylanilid = 125°<sup>1)</sup>).

0.2085 g Subst.: 11.8 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{14}H_{13}NO$ . Ber. N 6.64. Gef. N 6.62.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4047 [1891].

---

#### Berichtigung.

Jahrg. 36, Heft 1, S. 293, 117 mm v. o. lies: » $\frac{4}{5}$  Mol.« statt »4—5 Mol.«