

510. J. Houben: Ueber Carbitiosäuren. I. Arylcarbitiosäuren.

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

(Eingegangen am 15. August 1906.)

Während Thionsäuren vom Typus R.CS.OH bis jetzt nur in der aromatischen Reihe, in der Thionbenzoëssäure Fleischer's¹⁾, vertreten sind, hat Kekulé²⁾ schon im Jahre 1867 die erste aliphatische Thiolsäure, die Thiocetsäure, einmal durch Verseifung von Phenylacetat mit Kaliumsulfhydrat, dann aus Essigsäure und Phosphorpentasulfid³⁾ gewonnen.

Viel früher ist schon die .CS.S-Gruppe in der organischen Chemie aufgetaucht, zuerst 1824 in den Zeise'schen Xanthogenaten⁴⁾, ein Jahr später in den Dithiocarbaminaten desselben Forschers⁵⁾, und abermals kurz darauf, 1826, in der Trithiokohlensäure von Berzelius⁶⁾. Analog dem Zeise'schen Verfahren stellte dann 1868 A. W. Hofmann⁷⁾ die Alkyldithiocarbamate aus Alkylaminen und Schwefelkohlenstoff als Zwischenproducte bei der Bereitung der aliphatischen Senföle dar, während sich bei den schwächer basischen Arylaminen eine solche Zwischenstufe nicht festhalten liess, aber wie Losanitsch⁸⁾ zeigte, in Gegenwart stärkerer Basen, Ammoniak und Alkalien, ebenfalls beständig ist, da dann an Stelle der Arylaminsalze die weit stabileren Metallsalze gebildet werden können⁹⁾. Alle diese Reactionen gehen von dem 1796 durch Lampadius entdeckten Schwefelkohlenstoff aus, der sich also als ein vorzüglicher Baustein in der organischen Chemie erwiesen hat.

Während sich aber die .CS.SH-Gruppe leicht mit Sauerstoff oder Stickstoff verknüpfen liess, ist von Alkyldithiosäuren, in welchen also die genannte Gruppe mit Kohlenstoff kernsynthetisch verbunden ist, sehr wenig bekannt, und nur in der aromatischen Reihe, bei der Dithiobenzoëssäure, liegen einige Beobachtungen vor, die sich aber nur auf eine einzige analytische Angabe zu stützen vermögen. Genauer untersucht sind einige Dithiolactone, also innere Ester von Oxy-dithiosäuren, so das von Gabriel und Leupold¹⁰⁾ aus *o*-Cyanbenzyl-

1) Ann. d. Chem. 140, 236. 2) Zeitschr. Chem. 1867, 196.

3) Ann. d. Chem. 90, 309. 4) Berzelius' Jahrbuch 3, 80.

5) Berzelius' Jahrbuch 4, 96. 6) Pogg. Ann. 6, 444.

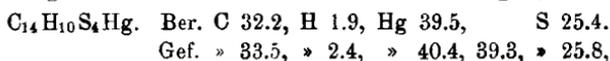
7) Diese Berichte 1, 25, 170 [1868]. 8) Diese Berichte 24, 3021 [1891].

9) Wir werden demnächst zeigen, dass auch die Aminmagnesiumbaloide durch Addition von Schwefelkohlenstoff in solche Salze übergeführt werden können.

10) Diese Berichte 31, 2646 [1898].

chlorid und Kaliumsulfhydrat gewonnene Dithiophthalid und das Diphenyldithiophthalid¹⁾.

Fleischer²⁾ ist der erste, der in seinem »Disulfobenzol« geringe Mengen einer wirklichen Dithiosäure, der Dithiobenzoësäure, in Händen hatte. Er gewann sie durch Erwärmen von Benzalchlorid mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat (wahrscheinlich in Folge von Verunreinigung des Letzteren mit Kaliumdisulfid) und nachheriges Fällen mit Wasser, welches, von den ausgefällten Reactionsproducten getrennt, auf Zusatz von Salzsäure ein rothes Oel, das »Disulfobenzol«, ausschied. Die weingeistige Lösung dieses Oels ergab mit Blei-, Silber- und Kupfer-Salzlösungen schwarze, mit Platin- und Gold-Salzen braune, mit Eisensalz weisse, mit Nickelsalz violette und mit Sublimatlösung hellgelbe Fällung. Das Quecksilbersalz krystallisirte aus Benzol in gelben Nadelchen. Die Analyse dieser nur in geringer Menge gewonnenen Verbindung ist die einzige, in der Literatur der Dithiosäuren sich vorfindende, #berdies, wie ein Vergleich der von Fleischer gefundenen und berechneten Werthe ergibt,



nicht von zwingender Beweiskraft. Auch die von Fleischer angegebenen Farben der von ihm gefällten Salze zeigen, dass die dargestellten Niederschläge wahrscheinlich mit Schwefelmetallen verunreinigt gewesen sind, denn das dithiobenzoësäure Blei ist nicht schwarz, sondern roth, das Silbersalz chokoladebraun, die beiden Eisensalze grün.

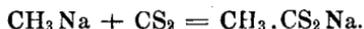
Zwei Jahre später als Fleischer erwähnen Engelhardt, Latschinoff und Malyscheff³⁾ in einer kurzen Bemerkung das dithiobenzoësäure Blei, das sie aus Benzoylchlorid und Schwefelblei in kleiner Menge erhalten hatten, und im gleichen Jahre erscheint eine ausführliche Mittheilung von Engelhardt und Latschinoff⁴⁾ »über Dithiobenzoësäure«, welche Bezeichnung hier zuerst auftritt. Die Autoren beschreiben genau Blei-, Silber- und Quecksilber-Salze der Säure, die sie nach einer neuen Methode, aus Benzotrichlorid und Schwefelkalium, darstellten, und die Dithiobenzoësäure selbst als roth-violettes, zersetzliches Oel. Ebenso geben sie schon die Beobachtung an, dass das dithiobenzoësäure Blei nur von starker Mineralsäure zersetzt werde, aus Schwefelkohlenstoff in feinen, orangerothen Nadeln krystallisire, dass das Quecksilbersalz in Aether, Alkohol und Benzol löslich und aus Alkohol in röthlich-goldgelben, dem Musivgold ähnlichen Blättchen zu erhalten sei. Analog gewannen sie aus Chlor-

¹⁾ Chem. Centralblatt 1900, II 575. ²⁾ Ann. d. Chem. 140, 241.

³⁾ Zeitschr. Chem. 1868, 353. ⁴⁾ Zeitschr. Chem. 1868, 455.

benzotrichlorid und Schwefelalkali die Chlordithiobenzoësäure, deren aus Benzol und Schwefelkohlenstoff in rothen Nadeln krystallisirendes Blei- sowie das Quecksilber-Salz, das sich aus alkoholischer Lösung in grün-goldgelben Blättchen abscheiden soll. Trotz all' dieser in's Einzelne gehenden Beobachtungen fehlen aber auch hier die analytischen Daten gänzlich, und es finden sich auch keine sonstigen Constanten, obschon deren Angabe besonders leicht gewesen wäre, da die meisten der dithiosäuren Salze Schmelzpunkte besitzen.

Klinger¹⁾ stellte 14 Jahre später abermals die Dithiobenzoësäure aus Benzalchlorid und Kaliumsulfhydrat her und erwähnt wieder das aus Xylol krystallisirende Bleisalz, bis endlich in neuerer Zeit C. V. Jörgensen²⁾ über ausgedehnte Versuche zur Gewinnung von Dithiosäuren berichtet. Der letztgenannte Forscher schlug zwei verschiedene Wege ein, um besonders auch zu aliphatischen Dithiosäuren zu gelangen. Einmal übertrug er die Methode von Engelhardt und Latschinoff auf aliphatische Verbindungen, indem er an Stelle des Benzotrichlorids Methylchloroform mit alkoholischem Schwefelkalium behandelte, und zweitens versuchte er durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natrium-Zinkmethyl eine Additionsreaction folgender Art auszuführen:



Beide Versuche verliefen nicht in der gewünschten Weise, obschon Jörgensen einmal rothviolette Tropfen eines Oels beobachtete, die möglicher Weise aus Dithiosäure bestanden haben.

Dagegen gaben kurz nach dem Erscheinen der Studie von Jörgensen Houben und Kesselkaul³⁾ in einer kurzen, vorläufigen Notiz an, dass es ihnen gelungen sei, die Alkylmagnesiumhaloide Grignard's durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in dithiosäure Salze zu verwandeln, und erbrachten damit den ersten Beweis für die Möglichkeit, auch an die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Schwefel Alkylmagnesiumhaloide ebenso anzulagern, wie an die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung. Sachs und Lövy⁴⁾ benutzten dies dann in der Folge zu einer Reihe interessanter Synthesen, in denen sie zeigten, dass sich die Alkylmagnesiumhaloide durch Senföle in die Alkylamide der um ein Kohlenstoffatom reicheren Thionsäuren überführen lassen, während Weigert⁵⁾ durch Umsetzung der

¹⁾ Diese Berichte 15, 862 [1882].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 66, 28 [1902].

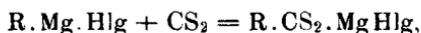
³⁾ Diese Berichte 35, 3696 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 36, 585 [1903]; 37, 874 [1904].

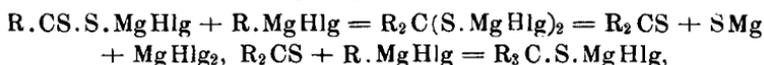
⁵⁾ Diese Berichte 36, 1007 [1903].

Organomagnesiumverbindungen mit Kohlenoxysulfid eine neue Darstellungsweise der Thioisäuren lehrte.

Im Folgenden wurde nun die Methode von Houben und Kesselaul bei einer Reihe aromatischer Magnesiumverbindungen angewandt. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung



und es zeigt sich damit also, dass auch gegenüber dem Schwefelkohlenstoff die Reactivität der Alkylmagnesiumhaloide derjenigen der Natrium-Zinkalkyle erheblich überlegen ist. Ebenso wie bei der Addition von Kohlendioxyd an die magnesiumorganischen Verbindungen eine Temperatursteigerung zur Erzielung guter Ausbeute an Carbonsäure vermieden werden muss, wie solches eben von R. Meyer und K. Tögel¹⁾ durch zahlreiche Versuche bewiesen wurde, ist ähnliches auch bei der Synthese der Dithioisäuren zu beachten. Anderenfalls lässt sich eine weitere Umsetzung zunächst gebildeten dithioisäuren Salzes mit dem Alkylmagnesiumhaloide voraussehen,



die zu Thioketonen und Mercaptanen führen müsste. Bis jetzt wurden solche Verbindungen indessen noch nicht isolirt, obschon bei der Darstellung der Dithioisäuren leicht Nebenproducte auftreten.

Die Dithioisäuren sind lebhaft gelb, roth oder violett gefärbte Oele — bekanntlich gehört der CS-Rest zu den chromophoren Gruppen — in freiem Zustande ziemlich unbeständig und starke Säuren. (So liess sich z. B. die Dithiopropionsäure scharf als einbasische Säure titriren.) Am leichtesten lassen sie sich durch ihre Schwermetallsalze charakterisiren, die zum Theil durch eine ausserordentliche Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Benzol, Aceton etc., ausgezeichnet sind. Bei aller Aehnlichkeit mit den Carbonsäuren zeigen aber die Dithioisäuren auch manche Abweichungen in ihrem Verhalten. So neigen sie weniger zur Anhydridbildung. Vielmehr lassen sie sich, da die Haftfestigkeit von Schwefel und Wasserstoff in der Sulfhydrylgruppe bedeutend geringer ist, als die von Sauerstoff und Wasserstoff in der Hydroxylgruppe, leicht in Thioacyldisulfide verwandeln, manchmal schon durch den Sauerstoff der Luft



in anderen Fällen durch die Einwirkung von Jod auf die Säuren oder deren Salze, ähnlich wie die Mercaptane und nach Kekulé und Linnemann²⁾ die Mercaptide in Disulfide übergeführt werden können. Bekanntlich geht ja auch die Kekulé'sche Thiacetsäure sowohl durch

¹⁾ Ann. d. Chem. 347, 55 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. 123, 277.

Elektrolyse¹⁾ wie durch Oxydation²⁾ ihrer Salze in Acetyldisulfid über und analog verhalten sich andere Thiolsäuren³⁾. Endlich hat Debus⁴⁾ mit ähnlichem Erfolge Xanthogenate in die entsprechenden »Bioxysulfocarbonate« verwandeln können:



In einer eben erschienenen Arbeit von Fromm⁵⁾ findet sich dann noch eine kurze Bemerkung über »die Spaltung des Disulfids der Dithiobenzoësäure«, über die der genannte Autor demnächst berichten will. Also hat Fromm diesen Abkömmling der Dithiobenzoësäure bereits in Händen.

Nomenclatur.

Mit dem Auftauchen einer allgemeinen Methode zur Synthese von Dithiosäuren und dem Bekanntwerden einer grösseren Zahl von Vertretern dieser bis jetzt so gut wie unbekanntem Klasse muss gleichzeitig die Frage ihrer Bezeichnung behandelt werden, denn die von Engelhardt und Latschinoff angewandte Benennung »Dithiobenzoësäure« wird sich kaum auf die andern Dithiosäuren übertragen lassen, ohne Verwirrung zu stiften. So giebt es verschiedene »Dithiosäuren«, die die CS.SH-Gruppe garnicht enthalten. Es sei nur an die Dithioglykolsäure, Dithiodilactylsäure, Dithiosalicylsäure etc. erionert, deren Structur eine ganz andere ist, wie nach der Formel der Dithiobenzoësäure zu schliessen wäre:



Andererseits suchte ich Bezeichnungen zu vermeiden, deren Anfangsilben das Typische der hier behandelten Körperklasse zum Ausdruck gebracht hätten, weil der Wortanfang schon durch die Substituenten des mit dem Säurerest verbundenen Radicals gewöhnlich zu stark in Anspruch genommen wird, und schlage daher vor, ebenso wie man die den Rest CO.OH tragenden Säuren als Carbonsäuren kennt, so die mit der CS.SH-Gruppe behafteten »Carbithiosäuren« zu nennen. Der Name ist gebildet durch Zusammenziehung von »Carbobithiosäuren« und die Zweizahl des Schwefels

¹⁾ Bunge, diese Berichte **3**, 297 [1870].

²⁾ Kekulé und Linnemann, Ann. d. Chem. **123**, 279.

³⁾ F. Weigert, diese Berichte **36**, 1007 [1903].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **72**, 1; **75**, 121.

⁵⁾ Ann. d. Chem. **348**, 149 [1906]. Man vergleiche auch die von Fromm (Ann. d. Chem. **275**, 20; Fromm und Schneider, Ann. d. Chem. **348**, 161) durch Oxydation von Dithiobiureten unter Bildung von Thiureten ausgeführten Ringschlüsse.

des dem »Carbonium« angehörenden Stammlauts b halber durch das lateinische »bi« ausgedrückt. Die Carboxylgruppe fände dann ihr Analogon in der »Carbithionyl«-Gruppe, und die Dithiobenzoësäure wäre als Phenyl-, die Dithiophenyllessigsäure als Benzyl-Carbithiosäure gekennzeichnet. Aehnlich würde man eine Amidochlorbromtoluylcarbithiosäure etc. bezeichnen können und allen solchen Benennungen den Vortheil der Eindeutigkeit sichern. Die Bezeichnung Dithio bleibt dann für die zahlreichen anderen, zweifach geschwefelten Substanzen erhalten.

Experimenteller Theil.

(Mitarbeitet von Heinr. Pohl.)

Synthese der Phenyl-carbithiosäure (Dithiobenzoësäure), $C_6H_5 \cdot CS \cdot SH$.

6.2 g blankes Magnesiumband in 100—150 ccm absolutem Aether wurden in bekannter Weise, unter Anregung der Reaction durch ein Körnchen Jod, mittels 40 g Brombenzol in Phenylmagnesiumbromid verwandelt und in die graugefärbte Lösung unter Kühlung mit Eiskochsalz die berechnete Menge Schwefelkohlenstoff (1 Mol.), nämlich 19.3 g, eingetropt. Unterlässt man es, zu kühlen, so beginnt die Reactionsflüssigkeit bald zu sieden, was die Ausbeute zu beeinträchtigen scheint. Nach etwa halbstündigem Schütteln des Reactionsgefäßes läst man ca. 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, kühlt dann wieder gut ab und zersetzt mit Eis. Bleibt bei der Zersetzung die Temperatur möglichst niedrig, so treten nur ganz unbedeutende Mengen von Schwefelwasserstoff auf, der anderenfalls sich stark bemerkbar macht. Die dunkelroth gefärbte Reactionsflüssigkeit verwandelt sich bei der Zersetzung in zwei ähnlich gefärbte Schichten, deren untere den Haupttheil des entstandenen Phenylcarbithionats enthält und zur Entfernung von Nebenproducten noch zwei Mal mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt wird. (Bei einer derartigen Reinigung der Carbithiosäuren ist vorher stets zu untersuchen, ob sich das vorliegende Magnesiumsalz nicht zu stark in Aether löst, da, wie schon erwähnt, die Carbithionate theilweise stark löslich in organischen Lösungsmitteln sind.) Die so gewonnene Salzlösung kann direct zur Herstellung der unten beschriebenen Salze verwandt werden. Versetzt man sie unter Kühlung mit eisgekühlter Salzsäure, so scheidet sich die Phenylcarbithiosäure als violettrothes, scharf riechendes Oel aus, das mit Aether leicht ausgezogen werden kann und demselben eine prachtvolle, intensiv carminrothe Farbe ertheilt. Eine solche ätherische Lösung ist ziemlich haltbar. Verjagt man den Aether, so verharzt die zurückbleibende Säure beim Stehen an der Luft beträcht-

lich und löst sich schon nach kurzer Zeit nur noch zum Theil in Aether auf. Auf der Haut hinterlässt die Phenylcarbithiosäure braunschwarze Flecke von grosser Echtheit.

Phenylcarbithiosaures Blei, $(C_6H_5.CS.S)_2Pb$. Versetzt man die wässrige Lösung eines wasserlöslichen phenylcarbithiosauren Salzes — wir wählten das Natriumsalz — mit Bleiacetatlösung, so fällt ein Bleisalz vorstehender Zusammensetzung, das schon oft beobachtete dithiobenzoësaure Blei, als braungelber amorpher Niederschlag aus, der in Wasser ganz unlöslich ist, aber von Benzol, Toluol, Xylol, ausserdem auch von Olivenöl, beim Erwärmen beträchtlich aufgelöst wird. Beim Erkalten seiner Lösung krystallisirte das Salz aus Toluol in purpurrothen Blättchen oder Nadeln und zeigte, abermals krystallisirt, den constanten Schmp. 204.5^0 (corr.). So ermöglicht sich eine sehr einfache Isolirung des Salzes und Trennung von etwa nebenher gebildetem Schwefelblei, dass sich übrigens schon in geringen Mengen durch eine Dunkelfärbung des Carbithionats zu erkennen giebt, jedoch von uns ebenso wenig wie andere Schwefelmetalle bei analogen Synthesen beobachtet werden konnte, wenn wir in der geschilderten Weise arbeiteten. Das Bleisalz zeigt elektrische Anziehungserscheinungen. Es ist sehr beständig und kann bei 100^0 getrocknet werden. Blei- und Schwefel-Bestimmung wurden durch Zersetzung der Substanz im Rohr mittels Salpetersäure und nachherige Fällung als Bleisulfat bestimmt.

0.1920 g Sbst.: 0.1133 g SO_4Pb (Bleibestimmung). — 0.1627 g Sbst.: 0.3825 g SO_4Pb (Schwefelbestimmung).

$C_{14}H_{10}S_4Pb$. Ber. Pb 40.31, S 24.99.
Gef. » 40.30, » 24.89.

Das Salz diente uns in einem Falle dazu, die Roh-Ausbeute bei dieser Art der Synthese an Phenylcarbithiosäure festzustellen. Dieselbe betrug hiernach ca. 70 pCt. der theoretisch möglichen.

Phenylcarbithiosaures Zink, $(C_6H_5.CS.S)_2Zn$, fällt als schön gelber, amorpher, wasserunlöslicher Niederschlag aus, wenn man die Natriumsalzlösung der Säure mit Zinkacetatlösung versetzt. Es ist bedeutend unbeständiger als das Bleisalz und zersetzt sich ungefähr bei 100^0 . In Benzol und in Petroläther löst es sich mit gelber Farbe und wurde aus letzterem in Form schöner Nadelchen erhalten. Die Zersetzung zur Zink- und Schwefel-Bestimmung wurde wie beim Bleisalz mit Salpetersäure im Rohr ausgeführt.

0.1360 g Sbst.: 0.0298 g ZnO. — 0.1630 g Sbst.: 0.4101 g SO_4Ba .

$C_{14}H_{10}S_4Zn$. Ber. Zn 17.59, S 34.51.
Gef. » 17.60, » 34.56.

Phenylcarbithiosaures Quecksilberoxyd, $(C_6H_5.CS.S)_2Hg$. Mit Sublimatlösung liefert das Natriumsalz einen braungelben Niederschlag des Mercurisalzes, das, in Wasser nicht löslich, von Benzol, Xylol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Aceton beträchtlich aufgenommen wird. Aus der benzolischen Lösung krystallisirt es beim Abkühlen der heiss gesättigten Lösung reichlich in bronzeglänzenden Blättchen vom Schmp. 150^0 .

0.1000 g Sbst.: 0.0463 g HgCl. — 0.2372 g Sbst.: 0.4340 g SO₄Ba.

C₁₄H₁₀S₄Hg. Ber. Hg 39.53, S 25.32.

Gef. » 39.34, » 25.13.

Die Quecksilberbestimmung wurde nach dem Verfahren der Reduction mittels phosphoriger Säure in der Kälte ausgeführt, nachdem die Substanz im Rohr zersetzt worden war.

Ausser den vorstehend beschriebenen Salzen wurden noch verschiedene Fällungen beobachtet. So entstand mit einer Lösung von Eisenchlorid eine dunkelgrüne, beim Erwärmen sich lösende Fällung, mit Ferrosulfat heller grüne, unlösliche, mit Zinntetrachlorid braunrothe, mit Kobaltnitrat schwarzbraune, mit Kupfersulfat schwarze, mit Silbernitrat chokoladenbraune Fällung. Mangansulfat gab gelbbraunen, Nickelsulfat blauschwarzen, Arsenchlorür rothen, Antimonchlorür hellrothen, Aluminiumsulfat weissen, Wismutnitrat braunen, Cadmiumsulfat gelbweissen, Chromisulfat und Kaliumchromat graugrünen Niederschlag. Baryum-, Strontium- und Calcium-Verbindungen riefen keinen Niederschlag hervor, da die entsprechenden phenylcarbithiosäuren Salze in Wasser ebenso wie die Natrium- und Kalium-Salze löslich sind. Während die löslichen Salze, wenigstens so weit wir beobachten konnten, schon durch verdünnte Mineralsäuren zerlegt werden, werden die meisten der schwerlöslichen nur von ziemlich starker Säure angegriffen.

Viele Salze sowohl von Leicht- wie von Schwer-Metallen der Phenylcarbithiosäure sind in Wasser absolut unlöslich, sodass man ihre Fällung möglicherweise zu analytischen Zwecken in qualitativer wie quantitativer Richtung wird benützen können.

Versuch zur Gewinnung des Methylesters.

Zur Darstellung des Methylesters wurde eine Lösung von phenylcarbithiosäurem Natrium mit der berechneten Menge Methylsulfat geschüttelt. Dabei entfärbte sich die Lösung fast momentan, das Methylsulfat verschwand, und unmittelbar darauf schied sich ein rothes schweres Oel am Boden aus, das einen geradezu furchtbaren Geruch besass. Es wurde mit Aether extrahirt, die Lösung nach dem Trocknen über Natriumsulfat concentrirt und der Rückstand unter stark vermindertem Druck (ca. 15 mm) zu destilliren versucht. Es trat aber eine Zersetzung auf, denn das übergehende, farblose Oel änderte seinen Siedepunkt beständig. Derselbe sank von 120—125° auf 94° und schliesslich auf 83°. Es scheint sich dabei um eine Abspaltung von Methylsulfid zu handeln. Die Isolirung eines einheitlich siedenden Stoffes von den Eigenschaften eines Methylesters gelang nicht.

Thiobenzoyldisulfid.

Versetzt man eine Lösung von phenylcarbithiosäurem Natrium mit einer verdünnten Jod-Jodkalium-Lösung unter kräftigem Schütteln, so fällt ein fester Körper von lebhaft rother Farbe aus, der sich in Aether, sehr reichlich auch in Benzol, mit prächtiger Färbung löst.

Es empfiehlt sich, bei der Fällung etwas weniger als die berechnete Menge Jod anzuwenden, sodass etwas Phenylcarbithionatlösung im Ueberschuss bleibt. Das Disulfid fällt dann nahezu rein aus. Ausser den schon genannten Mitteln lösen auch Petroläther, Essigester und absoluter Alkohol beträchtliche Mengen der Verbindung auf. Stellt man die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte alkoholische Lösung in Eis, so krystallisirt nach einiger Zeit das Disulfid aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum zeigte es einen constanten Schmelzpunkt, nämlich 92.5° . Die Elementaranalyse wurde mittels eines Bleichchromatrorhrs ausgeführt und ergab ebenso wie die Schwefel-Bestimmung annähernd mit der Formel stimmende Werthe:

0.1010 g Sbst.: 0.2040 g CO_2 , 0.0310 g H_2O . — 0.1020 g Sbst.: 0.3120 g SO_4Ba . (Zers. im Rohr mit concentrirter Salpetersäure.)

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_4$. Ber. C 54.84, H 3.29, S 41.87.

Gef. » 55.16, » 3.43, » 42.01.

Hiernach sind also zwei Molekeln der Carbithiosäure unter Verlust des Wasserstoffatoms der Sulphydrylgruppe zusammengetreten:



Die Oxydation der Phenylcarbithiosäure mit concentrirter Schwefelsäure, die bekanntlich in verschiedenen Fällen zur Verwandlung der Mercaptane in Disulfide dienen kann, führt hier zu einer gelbbraunen Lösung, die an Aether einen mit rother Farbe löslichen Körper abgibt und offenbar ebenfalls das Thiobenzoyldisulfid enthält. Sulfurylchlorid ergibt dagegen harzige Producte.

Benzyl-carbithiosäure (Dithiophenylessigsäure), $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{SH}$. Analog der Synthese der Phenylcarbithiosäure liess sich die Benzylcarbithiosäure aus Schwefelkohlenstoff und Benzylmagnesiumchloridlösung gewinnen. Auf 40 g Benzylchlorid, 7.7 g Magnesiumband und ca. 100 ccm Aether kamen 24 g Schwefelkohlenstoff, die berechnete Menge, zur Anwendung und wurden langsam zur eisgekühlten Magnesiumlösung zugetropft. Dann wurde die braungelb gefärbte Reactionsflüssigkeit einige Stunden in Eiswasser und sodann 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei sie allmählich eine dunkelrothe Farbe annimmt. Bei gut verlaufender Einwirkung darf sich nur eine ganz geringe Menge Niederschlag bilden. Ein Erwärmen verschlechtert die Ausbeuten und vermehrt die Fällung. Die Reactionsflüssigkeit wurde mit Eis zersetzt, mit eiskalter Salzsäure angesäuert, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Sodalösung extrahirt und die Sodalösung nach dem Ansäuern abermals ausgeäthert, die so erhaltene ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und concentrirt. Es hinterblieb in beträchtlicher Menge

eine scharf riechende, ölige, rothgelbe Flüssigkeit, die sich durch Destillation im Vacuum nicht reinigen liess, da sie sich dabei zersetzte. Auch oxydirt sich die Säure beim Stehen an der Luft sehr bald und kann nur in Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoff-Atmosphäre einigermassen davor geschützt werden. Sie löst sich ungemein leicht in vielen der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel. Die von Houben und Kesselkaul¹⁾ gemachte vorläufige Angabe, die Säure sei beträchtlich löslich in Wasser, konnte jedoch nicht bestätigt werden.

Benzylcarbithiosaures Blei, $(C_6H_5.CH_2.CS.S)_2Pb$. Eine ätherische Lösung der Benzylcarbithiosäure wurde mit etwas weniger als der erforderlichen Menge verdünnter Sodalösung geschüttelt, ein Theil der so gewonnenen, dunkelbraunroth gefärbten, neutral reagirenden Salzlösung mit Bleiacetatlösung versetzt. Es fiel sofort ein schwerer, gelber Niederschlag aus, der abfiltrirt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Benzylcarbithiosäure lässt sich vermittle ihres Bleisalzes quantitativ ausfällen, sodass das Filtrat wasserklar abläuft. Nach dem Trocknen stellte das Bleisalz ein intensiv orangegelbes Pulver vor, das aus Benzol in goldgelben Nadeln krystallisirte, die bei 149° schmolzen. Nach den Analysen ist das so erhaltene Präparat chemisch rein.

0.1020 g Sbst.: 0.0570 g SO_4Pb (Bleibestimmung). — 0.1133 g Sbst.: 0.2540 g SO_4Pb (Schwefelbestimmung).

$C_{16}H_{14}S_4Pb$. Ber. Pb 38.23, S 23.70

Gef. » 38.16, » 24.16.

Auch dieses Salz ist gegen verdünnte Schwefel- und Salz-Säure völlig beständig und wird erst durch concentrirte Säure zerlegt. Es lässt sich zu 70—80 pCt. aus Benzylmagnesiumchlorid nach der geschilderten Methode gewinnen.

Benzylcarbithiosaures Zink, $(C_6H_5.CH_2.CS.S)_2Zn$. Das Salz fällt als gelber, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag aus, wenn man die Natriumsalzlösung mit Zinksulfatlösung vermischt. Es krystallisirt aus Benzol in schönen, gelben Blättchen vom Schmp. 221° .

0.1630 g Sbst.: 0.0336 g ZnO. — 0.1344 g Sbst.: 0.3140 g SO_4Ba .

$C_{16}H_{14}S_4Zn$. Ber. Zn 16.36, S 32.09.

Gef. » 16.56, » 32.09.

Benzylcarbithiosaures Kupfer fällt als rothbrauner Niederschlag aus, wenn man verdünnte Kupferacetatlösung zu einer Lösung von Natriumsalz giebt. Kupfersulfatlösung wirkt gleichzeitig oxydirend und ist daher nicht verwendbar. Das Kupfersalz löst sich leicht in Benzol, Toluol, Xylol und Aceton, dagegen kaum in Alkohol und kann daher durch Letzteren aus seinen Lösungen gefällt werden. Es ist bei weitem unbeständiger als die bisher beschriebenen Salze und zersetzt sich schon beim Trocknen im Dampfkasten. Ebenso wenig gelang es, über Schwefelsäure im Vacuum ein Salz zu erhalten, dass bei der Analyse stimmende Zahlen gegeben hätte.

¹⁾ Diese Berichte 35, 3695 [1902].

Mit den meisten Schwermetallsalzen liefert die Benzylcarbithiosäure ebenso wie die Phenylcarbithiosäure in Wasser so gut wie unlösliche, lebhaft gefärbte Niederschläge, während die Natrium-, Kalium-, Erdalkali- und Magnesium-Salze wasserlöslich sind. Die meisten der schwerlöslichen Salze werden auch durch Mineralsäuren, sofern sie verdünnt sind, nicht zerlegt und erst durch starke Salz- oder Schwefel-Säure gespalten. Dagegen lassen sich die löslichen weit leichter zerlegen.

Es wurden noch folgende Fällungen beobachtet: Mit Ferrichlorid entsteht kakaobraune, später schwarz werdende, mit Eisenvitriol rothbraune, beim Erwärmen gleichfalls sich schwärzende Fällung. Silbernitrat liefert orangefelbes Silbersalz, Cobaltnitrat schwarzen, Nickelsulfat grünen, Sublimat gelben, Cadmiumsulfat gelben, Aluminiumsulfat weissen Niederschlag.

Phenylthioacetyldisulfid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot SC \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Diese Verbindung entsteht analog dem Thiobenzoyldisulfid, wenn man die Lösung von benzylcarbithiosäurem Natrium mit verdünnter Jod-Jodkaliumlösung oxydirt. Es scheidet sich dann annähernd quantitativ ein leuchtend gelber Körper aus, der sich bei Zugabe von Salmiak gut absetzt und filtriren lässt. Er löst sich in Aether, Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Essigester und Eisessig, dagegen so gut wie nicht in Weingeist. Nachdem er zwei Mal in Essigester gelöst und mit Alkohol gefällt worden war, zeigte er einen constanten Schmelzpunkt, nämlich 78^0 . Zur Schwefel-Bestimmung wurde die Substanz im Rohr mit concentrirter Salpetersäure nach Carius zersetzt.

0.1062 g Sbst.: 0.2244 g CO_2 , 0.0415 g H_2O . — 0.1018 g Sbst.: 0.2860 g SO_4Ba .

$C_{16}H_{14}S_4$. Ber. C 57.42, H 4.22, S 38.26.

Gef. » 57.71, » 4.37, » 38.59.

Es wurde auch versucht, den gleichen Körper durch Oxydation des Natriumsalzes mittels Luft und mit Schwefelsäure zu gewinnen, doch ohne Erfolg.

α -Naphthyl-carbithiosäure (α -Dithionaphthoësäure), $C_{10}H_7 \cdot CS \cdot SH$. Die Synthese wurde analog den vorhergehenden mit 5 g Magnesiumband, 100—150 ccm absolutem Aether, 42.2 g α -Bromnaphthalin und 15.6 g Schwefelkohlenstoff ausgeführt. Der Schwefelkohlenstoff reagirte etwas energischer als in den früheren Fällen beobachtet wurde. Nach 10-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur hatte sich die Reactionsflüssigkeit ganz in einen festen Kuchen von leuchtend gelber Farbe verwandelt, der in üblicher Weise zersetzt wurde. Die α -Naphthylcarbithiosäure ist ein schweres Oel von dunkelrother Farbe und kräftigem Geruch. Sie löst sich in Aether und den meisten organischen Lösungsmitteln. Beim Stehen an der Luft scheidet sich sehr bald schon aus der ätherischen Lösung ein rosenrothes Pulver aus, das nichts anderes wie α -Thionaphthoyldisulfid vorstellt

und so auf leichte Weise gewonnen werden kann. Lässt man die Säure in einer Wasserstoffatmosphäre stehen, so ist sie haltbarer. Die unten beschriebenen Salze wurden so dargestellt, dass eine neutrale Lösung des Natriumsalzes gefällt wurde.

α -Naphthylcarbitiosaurer Blei, $(C_{10}H_7.CS.S)_2Pb$, fällt als in Wasser unlöslicher, intensiv gelber Niederschlag aus, löst sich in Schwefelkohlenstoff und Benzol und krystallisirt aus letztgenanntem Lösungsmittel in kleinen, rothen Nadeln, die in Büscheln vereinigt sind. Sowohl das Blei wie der Schwefel mussten als Bleisulfat bestimmt werden, nachdem die Substanz im Rohr nach Carius mit Salpetersäure zersetzt worden war.

0.2236 g Sbst.: 0.1099 g SO_4Pb (Bleibestimmung). — 0.1760 g Sbst.: 0.3479 g SO_4Pb (Schwefelbestimmung).

$C_{22}H_{14}S_4Pb$. Ber. Pb 33.74, S 20.92.

Gef. » 33.57, » 20.92.

α -Naphthylcarbitiosaurer Zink, $(C_{10}H_7.CS.S)_2Zn$. Dieses Salz, mittels Zinkacetat gefällt, stellt einen gelben, in Wasser so gut wie unlöslichen Niederschlag vor, der in Benzol und Aceton löslich ist und aus Letzterem krystallisirt. Die Zersetzung zur Analyse geschah wieder mit Salpetersäure im Rohr.

0.1800 g Sbst.: 0.0307 g ZnO . — 0.1690 g Sbst.: 0.3360 g SO_4Ba .

$C_{22}H_{14}S_4Zn$. Ber. Zn 13.86, S 27.19.

Gef. » 13.70, » 27.31.

Ein Schmelzpunkt des Salzes liess sich ebenso wenig feststellen wie beim Blei- und Eisen-Salz, da vorher Zersetzung eintritt.

α -Naphthylcarbitiosaurer Eisenoxyd, $(C_{10}H_7.CS.S)_3Fe$, fällt beim Zusatz von Ferrichloridlösung zur Lösung des Natriumsalzes als dunkelgrüner Niederschlag aus und löst sich ausserordentlich leicht in Aether, Benzol, Toluol und Xylol. Am auffallendsten zeigt sich seine Löslichkeit in Aether, der sich momentan so dunkel färbt, dass die Lösung gänzlich undurchsichtig wird. Beim Verdunsten krystallisirt dann das Salz in grossen, tiefgrün gefärbten Blättern wieder aus, welche die von der Theorie geforderte Zusammensetzung haben.

0.1000 g Sbst.: 0.2190 g CO_2 , 0.0300 g H_2O . — 0.1836 g Sbst.: 0.0216 g Fe_2O_3 .

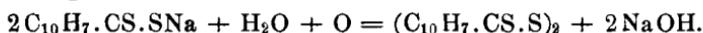
$C_{33}H_{21}S_6Fe$. Ber. C 59.49, H 3.18, Fe 8.42.

Gef. » 59.81, » 2.98, » 8.24.

Ausserdem wurden noch verschiedene Fällungen beobachtet. So giebt die Natriumsalzlösung mit Eisenchlorürlösung schwarze, mit Silbernitrat braunrothe, mit Sublimatlösung gelbe, bei 100° beständige, mit Platinchloridlösung braungelbe, im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder lösliche Fällung. Kaliumbichromat erzeugt grünlichen Niederschlag, der beim Kochen braun wird. Die Calcium-, Baryum- und Strontium-Verbindungen sind wasserlöslich.

α -Thionaphtoyldisulfid, $C_{10}H_7.CS.S.S.SC.C_{10}H_7$, scheidet sich, wie erwähnt, schon durch die Einwirkung der Luft auf ätherische

Lösungen von Naphtylcarbithiosäure aus, da es in Aether ganz unlöslich ist und durch Waschen mit diesem Mittel leicht von Verunreinigungen getrennt werden kann. Schneller und reichlicher erhält man es, wenn man die Oxydation durch einen Sauerstoffstrom vornimmt, den man in die Lösung einleitet. Das gleiche Product wird ebenso gewonnen, wenn man eine Lösung von naphtylcarbithiosäurem Natrium mit Jod-Jodkalium-Lösung behandelt, und endlich zeigte es sich, dass unter der Einwirkung der Luft sogar aus einer schwach alkalischen Lösung des Natriumsalzes das Thionaphtoyldisulfid sich bildet und als rosenrother Niederschlag ausfällt. Dabei ist wohl sicher eine Mitwirkung der Kohlensäure der Luft anzunehmen, da sich anderenfalls Natronlauge bilden müsste:



Es vollzieht sich hier also derselbe Vorgang ganz von selbst, der bei dem thiaceptsauren Natrium erst als Folge der Elektrolyse auftritt, und es wäre daher nicht verwunderlich, wenn bei dieser Zersetzung ein elektrischer Strom aufträte.

Das Disulfid löst sich in Benzol, Eisessig, Anilin und Chloroform. In Wasser, Alkohol und Aether ist es ganz unlöslich. Durch mehrmaliges Lösen und Füllen mittels Aether wurde es leicht rein und vom constanten Schmp. 169° erhalten.

Disulfid, aus ätherischer Lösung gewonnen:

0.2005 g Sbst.: 0.4794 g CO₂, 0.0630 g H₂O. — 0.1656 g Sbst.: 0.3780 g SO₄Ba. (Zersetzung im Rohr).

C₂₂H₁₄S₄. Ber. C 64.96, H 3.47, S 31.57.

Gef. » 65.30, » 3.52, » 31.35.

Disulfid, aus wässrigem Natriumsalz durch Luft gewonnen (Schmp. 169°):

0.1176 g Sbst.: 0.2710 g SO₄Ba.

C₂₂H₁₄S₄. Ber. S 31.57. Gef. S 31.65.

Zum Unterschied von den oben beschriebenen Disulfiden zeigt das Thionaphtoyldisulfid eine charakteristische Farbreaction, wenn man es mit concentrirter Schwefelsäure übergießt. Es färbt dann die Säure momentan herrlich dunkelblau. Auf Zusatz von Eis oder Wasser verschwindet die Färbung wieder. Starke Salpetersäure oxydirt das Disulfid zu α -Naphtoessäure. Ebenso wird es beim Kochen mit Kalilauge verändert und geht dabei, anscheinend unter Bildung von α -thionaphtoessäurem Kalium, in Lösung, eine Reaction, die in analoger Weise auch das Disulfid der Phenyl- und Benzyl-Carbithiosäure zeigen. Es liegt hier also die Möglichkeit zur Darstellung von Thionsäuren vor. So lässt sich z. B. aus der durch Kochen von Thionaphtoyldisulfid mit Kalilauge erhaltlichen Lösung durch verdünnte

Schwefelsäure ein schwach rosa gefärbter, ätherlöslicher Körper saurer Natur abscheiden. Dabei entwickelt sich zugleich Schwefelwasserstoff.

p-Bromphenyl-carbithiosäure, Br.C₆H₄.CS.SH. Zur Synthese dieser Säure wurde vom *p*-Dibrombenzol ausgegangen, das bei der Behandlung mit Magnesium in ätherischer Lösung fast ausschliesslich in *p*-Bromphenylmagnesiumbromid übergeht, während das zweite Bromatom kaum angegriffen wird¹⁾. Angewandt wurden 40 g *p*-Dibrombenzol, 4.2 g Magnesiumband und ca. 150 ccm Aether, ausserdem 12.9 g Schwefelkohlenstoff. Letzterer wurde unter Kühlung des Reaktionsgefässes mit einer Eis-Kochsalz-Mischung zugetropft. Nach 10-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur stellte die Reaktionsflüssigkeit eine tief braunrothe Lösung vor, die, mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure zersetzt, eine dunkelrothe, ätherische Schicht lieferte. Die darin enthaltene Carbithiosäure wurde mit Sodalösung ausgezogen, sodass eine wässrige, annähernd neutrale Lösung des Natriumsalzes entstand. Die freie *p*-Bromphenylcarbithiosäure ist ein braunrothes, unangenehm riechendes Oel, das sich ebenso wie die übrigen Carbithiosäuren an der Luft verändert und zum Theil in das entsprechende Disulfid übergeht. Durch Ueberführung in das Bleisalz wurde die Roh-Ausbeute an Carbithiosäure zu 67 pCt. bestimmt.

p-Bromphenylcarbithiosaures Blei, (Br.C₆H₄.CS.S)₂Pb. Das Salz entsteht durch Fällen der Lösung des Natriumsalzes mit Bleiacetatlösung als brauner Niederschlag und lässt sich aus Benzol oder Toluol umkrystallisiren.

0.1130 g Sbst.: 0.2020 g SO₄Pb. — 0.1090 g Sbst.: 0.1010 g CO₂, 0.0130 g H₂O.

C₁₄H₈Br₂S₄Pb. Ber. C 25.03, H 1.20, S 19.11.
Gef. » 25.31, » 1.33, » 18.92.

p-Bromphenylcarbithiosaures Zink, (Br.C₆H₄.CS.S)₂Zn, entsteht in gleicher Weise durch Fällung mit Zinkacetatlösung als gelber Niederschlag. Derselbe löst sich in Essigester und Benzol und wurde durch allmähliches Verdunsten des Lösungsmittels aus Ersterem als gelbes, amorphes Pulver erhalten. Wie die Analyse zeigte, besass die Verbindung die von der Theorie geforderte Zusammensetzung:

0.2698 g Sbst.: 0.0422 g ZnO. — 0.1888 g Sbst.: 0.1334 g AgBr. — 0.2674 g Sbst.: 0.4674 g SO₄Ba.

C₁₄H₈Br₂S₄Zn. Ber. Zn 12.35, Br 30.19, S 24.22.
Gef. » 12.57, » 30.07, » 24.01.

p-Bromphenylcarbithiosaures Eisenoxyd, (Br.C₆H₄.CS.S)₃Fe. Das Salz fällt auf Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung zur Lösung des Natriumsalzes als dunkelgrüner, in Aether, Benzol und Toluol leicht löslicher Niederschlag aus. Es wurde durch Auflösung in Benzol und Fällen mit

¹⁾ Diese Berichte 38, 3796 [1905].

Alkohol, in welchem es so gut wie unlöslich ist, als amorphes, dunkelgrünes Pulver erhalten.

0.1660 g Sbst.: 0.3065 g SO_4Ba . — 0.1760 g Sbst.: 0.0191 g Fe_2O_3 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{S}_6\text{Fe}$. Ber. Fe 25.57, Fe 7.45.

Gef. » 25.36, » 7.60.

Charakteristische Fällungsreactionen der *p*-Bromphenylcarbithiosäure sind noch folgende: Mit Eisenvitriollösung entsteht dunkelgrüner, mit Silbernitrat dunkelbraunrother, mit Sublimatlösung gelber, mit Nickelsulfat schwarzer, mit Cadmiumsulfat braungelber, mit Manganchlorür brauner, mit Arsenchlorür hellbrauner, mit Chromisulfat schwarzer, mit Zinnchlorür braunrother und mit Kupfersulfatlösung schwarzer Niederschlag.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Jod-Jodkalium-Lösung, so erhält man auch hier einen jodfreien, gelbbraunen Niederschlag des *p*-Bromthiobenzoyldisulfids, der sich bei Zusatz von Salmiak gut absetzt und filtriren lässt. Er löst sich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform und kann aus Letzterem mit Petroläther wieder gefällt werden. Als einziges Krystallisationsmittel erwies sich das Benzylchlorid. Doch gelang es uns bis jetzt noch nicht, die Substanz völlig analysenrein zu erhalten. Nach dem Schmelzpunkt lässt sich die Einheitlichkeit der Verbindung nicht beurtheilen, da sie beim Erhitzen von etwa 150° ab langsam verkohlt.

Ausser den vorstehend beschriebenen haben wir auch verschiedene Alkylcarbithiosäuren gewonnen und beabsichtigen ferner, Olefincarbithiosäuren zu synthetisiren. Wir werden dann zum Studium ihrer Derivate übergehen, da sich gezeigt hat, dass die Carbithiosäuren ausserordentlich reactionsfähig sind.

511. J. Houben und Walter Brassert:
Ueber Alkylierung und Arylierung der Anthranilsäure.

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

(Eingegangen am 15. August 1906.)

Versuche, die in einer folgenden Arbeit mitgetheilt werden sollen, haben uns veranlasst, einige Alkyl- und Aryl-Anthranilsäuren darzustellen und hierbei verschiedene Methoden mit einander zu vergleichen.

I. Methylierung der Anthranilsäure.

Willstätter und Kahn¹⁾ geben an, dass sich die Methylanthranilsäure mit fast quantitativer Ausbeute gewinnen lasse, wenn man

¹⁾ Diese Berichte 37, 408 [1904].