

zentrierte wäßrige Lösung von Chlornatrium (1.168 g reines NaCl in 1 l) auf ihre Leitfähigkeit bei 25° untersucht. Es ergab sich $\kappa = 0.00221$, also $\mu = 110.5$. Zieht man diesen Wert $\kappa = 0.00221$ von dem oben angegebenen Anfangswerte $\kappa = 0.0063$ ab, so erhält man die Zahl 0.0041, der eine gewisse Annäherung an den Wert der spezifischen Leitfähigkeit der freien Isatinsäure bei der Verdünnung (1 Mol in 50 l) zugeschrieben werden darf.

Unter dieser Annahme ist es auch möglich, den Dissoziationsgrad (α) der Isatinsäure bei $v = 50$ zu berechnen. μ_∞ ist bei Säuren mit 19 Atomen, wie sie die Isatinsäure besitzt, 377.5; mithin ist bei Anwendung der Formel $\alpha = \frac{\mu v}{\mu_\infty} = \frac{205}{377.5} = 0.54$.

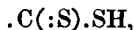
Es erscheint demnach auch durch diese Überlegung ziemlich sicher, daß die Isatinsäure stärker dissoziiert ist als die ihr nahe-stehende *o*-Amidobenzoessäure.

179. J. Houben und H. Pohl: Über Carbithiosäuren. II. Die geschwefelte Essigsäure, OH.CS.SH.

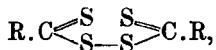
[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. März 1907.)

Vor kurzem berichteten wir in dieser Zeitschrift¹⁾ über einige Synthesen schwefelhaltiger Säuren, einer bis dahin so gut wie unbekannt Klasse von Verbindungen, die Seitenstücke der Carbonsäuren vorstellen und mit dem Namen Carbithiosäuren belegt wurden. Sie sind frei von Sauerstoff und charakterisiert durch die Gruppe



die anscheinend stärker saure Eigenschaften besitzt als der Carboxylrest. Diese Säuren sind außerordentlich unbeständig und besonders dem Luftsauerstoff gegenüber empfindlich. Sie gehen dabei unter Verlust des Sulfhydryl-Wasserstoffs in die Vertreter einer zweiten neuen Körperklasse, die Thioacyldisulfide, über



deren sauerstoffhaltige Analoga bei der Elektrolyse fettsaurer Alkalien durch Zusammentritt zweier Anionen auftreten müßten, aber, wie bekannt, sehr unbeständig und daher erst auf anderem Wege erhalten

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3219 [1906]. Siehe auch Inaugural-Dissertation von H. Pohl, Berlin 1907.

worden sind¹⁾. Bei den Carbithiosäuren liegen die Verhältnisse umgekehrt. Die Thioacyldisulfide sind durchweg beständige Verbindungen, während die entsprechenden Säuren, wenigstens in der aromatischen Reihe, erst durch ihre Salze und Abkömmlinge genauer charakterisiert werden konnten.

In der aliphatischen Reihe ist es uns aber nach manchen Fehlversuchen endlich gelungen, eine Reihe von Carbithiosäuren analysenrein zu gewinnen, zunächst auch das Seitenstück einer der bekanntesten Fettsäuren, die

Methyl-carbithiosäure oder geschwefelte Essigsäure,
 $\text{CH}_3\text{CS.SH}$.

8.6 g Magnesiumband²⁾ wurden in bekannter Weise mittels 50 g Jodmethyl in 150 ccm absolutem Äther zu Methylmagnesiumjodid gelöst, die Lösung mit Eis-Kochsalz abgekühlt und 31.7 g Schwefelkohlenstoff langsam zugetropft. Kommt die bald unter Siedeneinsetzende Reaktion zum Stillstand, so hebt man den Kolben für kurze Zeit aus dem Kältegemisch. Die Reaktionsflüssigkeit färbt sich erst grün, dann dunkelgrün, dann dunkelrotbraun. Sie bleibt 24 Stunden in schmelzendem Eis stehen. Ein intensiver, die Verschlüsse durchdringender Geruch macht sich schon zu Beginn der Umäetzung bemerkbar und vermag, selbst in weiteren Entfernungen den Aufenthalt zu einem unerträglichen zu gestalten. Gut wirkende Abzüge und sonstige Vorsichtsmaßregeln versagen anscheinend dem entsetzlichen Geruch der Methylcarbithiosäure gegenüber vollständig, und das Arbeiten mit der Substanz stellt an die Geduld des Experimentators außergewöhnliche Anforderungen.

Zur Zersetzung wird die Reaktionsflüssigkeit, die sich manchmal in zwei Schichten scheidet, wieder mit Eis-Kochsalz abgekühlt und vorsichtig erst mit Eis, dann mit eisgekühlter Salzsäure versetzt, wobei Ströme von Schwefelwasserstoff entweichen. Die rotbraune ätherische Schicht wird abgehoben und mit den ätherischen Auszügen der wäßrigen vereinigt, sodann wieder mit verdünnter Sodalösung extrahiert und die so gewonnene Lösung von methylcarbithiosäurem Natrium abermals gründlich — etwa 5—6 Mal — ausgeäthert. Diese letzte Extraktion erwies sich zur Entfernung mercaptanartiger Verunreinigungen als nötig. Darauf wird mit eiskalter Salzsäure angesäuert und die frei gemachte Carbithiosäure in Äther aufgenommen.

¹⁾ Brodie, Pogg. Ann. **121**, 382. Siehe auch diese Berichte **29**, 1726 [1896] und Ann. d. Chem **298**, 288.

²⁾ Wir benutzen jetzt mit Vorteil sehr reaktive Magnesiumspäne aus der Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen bei Bremen.

die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und konzentriert. Es hinterbleibt ein rotgelbes Öl, das im Vakuum destilliert wird. Durch die Capillare leitet man an Stelle des Luftstromes trocknes Kohlendioxyd. Mehrmals wiederholte Destillation führt schließlich zu einer völlig konstant siedenden Fraktion von analysenreiner Methylcarbitiosäure. Sie wurde in einer Menge von 5.8 g erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 17.9 % der theoretisch möglichen. Ihr Siedepunkt liegt unter 15 mm Druck bei 37°.

Die Säure stellt ein rotgelbes, intensiv widerlich und stechend riechendes Öl dar. Der Geruch erinnert gleichzeitig an Mercaptan, Allylsulfid und Essigsäure. Sie ist, obschon der Essigsäure vergleichbar, im Wasser so gut wie nicht löslich, wird jedoch von allen organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform, Petroläther, Benzol usw., reichlich aufgenommen, anscheinend in jedem Verhältnis. Geringe Spuren färben das Lösungsmittel deutlich gelb. Lackmus wird von ihr gerötet.

0.1556 g Sbst.: 0.1480 g CO₂, 0.0630 g H₂O. — 0.1389 g Sbst.: 0.7050 g BaSO₄ (Zersetzung im Rohr nach Carius).

C₂H₄S₂. Ber. C 26.04, H 4.37, S 69.59.

Gef. » 25.98, » 4.53, » 69.68.

Da die Substanz ganz frei von Sauerstoff ist, ließ sich also eine Totalanalyse ausführen. Die gefundenen Werte ergeben addiert 100.19 %, so daß ein Zweifel an der Zusammensetzung der Verbindung ausgeschlossen ist. Der verhältnismäßig niedrige Siedepunkt und die übrigen Eigenschaften der Säure zeigen, daß ihr wohl die einfache Formel C₂H₄S₂, nicht etwa eine polymere, zukommt.

Das spezifische Gewicht der Verbindung beträgt bei 20° 1.24.

Sie bildet mit den Alkalien völlig neutrale wasserlösliche Salze und ließ sich daher scharf titrieren.

0.1074 g Sbst. wurden in einem Kugeltörchen abgewogen in eine abgemessene Menge $\frac{1}{10}$ -n. Kalilösung gebracht und unter der Flüssigkeit das Röhrechen zertrümmert. (Trotz dieser Vorsichtsmaßregel machte sich der entsetzliche Geruch der Säure momentan bis in weitere Entfernungen geltend.) Dann wurde mit Wasser verdünnt, bis die Farbe sich stark aufgehellt hatte, ein Tropfen Phenolphthaleinlösung zugesetzt und mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Rötung neutralisiert. Der Umschlag ist völlig scharf und führt zu einer weingelben Lösung. Es wurden so verbraucht 11.61 cem $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Auf eine einbasische Säure der Formel C₂H₄S₂ berechnen sich 11.65 cem.

Die geschwefelte Essigsäure ist eine sehr starke, in der Affinität zu Basen ihr sauerstoffhaltiges Analogon übertreffende Säure. Dies kann nicht wundernehmen, wenn man bedenkt, daß auch die Mercaptane den entsprechenden Alkoholen gegenüber stärker saure Natur

zeigen. Ebenso ist ja auch der Schwefelwasserstoff in dieser Richtung dem Wasser überlegen, weshalb seinerzeit von Kekulé in seiner Habilitationsschrift die mittlerweile allgemein angenommene These aufgestellt werden konnte: »Der Schwefelwasserstoff ist eine Säure.« Wahrscheinlich übertrifft schon die Kekulé'sche Thiacetsäure die Essigsäure in der Affinität merkbar. Ebenso wirkt anscheinend der $\text{CH}_3\text{.CS}$ -Rest stärker acidifizierend als die Acetylgruppe. Die Methylcarbithiosäure vermag daher die Essigsäure aus ihren Salzen zu verdrängen. Gibt man sie zu einer Natriumacetatlösung, so färbt sich die Flüssigkeit sehr bald gelb unter Bildung von methylcarbithiosäurem Natrium und freier Essigsäure. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die Säure in feinen Tröpfchen wieder aus. Auch Ameisensäure Salze wie Kaliumformiat scheinen durch die Methylcarbithiosäure zerlegt zu werden, obschon die Ameisensäure eine etwa 12-mal stärkere Säure als Essigsäure ist. Jedenfalls besitzt auch verdünnte Alkali-formiatlösung ein weit größeres Lösungsvermögen für die Methylcarbithiosäure als Wasser, färbt sich damit sofort gelb und scheidet auf Zusatz von Mineralsäure die freie Carbithiosäure wieder aus. Destilliertes Wasser nimmt dagegen erst beim Erwärmen unter schwacher Gelbfärbung etwas der Säure auf und scheidet sie beim Erkalten teilweise als Trübung aus.

Mit Wasserdämpfen ist die Methylcarbithiosäure leicht flüchtig.

Um die Säure mit den Carbonsäuren, speziell der Essig- und Ameisensäure, bezüglich ihrer Stärke etwa vergleichen zu können, wurde versucht, ihre Dissoziationskonstante zu bestimmen. Sie oxydiert sich indessen so leicht, daß wir davon Abstand nehmen mußten. Beim Schütteln mit Wasser zur Herstellung einer verdünnten Lösung bildeten sich bald Klümpchen einer festen, gelben Verbindung, die vermutlich aus Thioacetyldisulfid bestand.

Obschon die Methylcarbithiosäure ca. 70 % Schwefel enthält, also beinahe flüssigen Schwefel vorstellt, ist sie überraschenderweise nicht leicht zu entzünden. Sie kann mit einer Bunsenflamme berührt werden, ohne sich zu entzünden. Erst beim Erwärmen und Verdampfen verbrennt sie mit blauer Flamme unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Hinterlassung schwer verbrennlicher Kohle.

Papier und andere organische Stoffe werden von der Substanz intensiv rotgelb gefärbt. Auf der Haut erzeugt sie unverwundliche schwarze Flecken.

Abkühlung mit Eis-Kochsalz brachte sie ebensowenig zum Erstarren wie rasch verdampfender Äther.

Die Alkali-, Erdalkali-, Aluminium- und Magnesiumsalze der Methylcarbithiosäure sind wasserlöslich. Eine neutrale, durch Titration

erhaltene Lösung von methylcarbithiosurem Natrium gab mit Bleiacetat hellgelbe, mit Sublimatlösung gelbe Fällung. Silbernitrat und Kupfersulfat gaben rotbraunen, Kobaltnitrat braunschwarzen, Nickelsulfat dunkelgrünen, Cadmiumsulfat gelben Niederschlag. Eisenchlorid lieferte eine braune, Ferrosulfat eine braunrote Fällung, die beide leicht von Äther wie von Chloroform gelöst wurden.

Leitet man trocknen Chlorwasserstoff in die Säure, so verwandelt sie sich bald in eine zähe, gelbe Masse, die beim Schütteln mit Äther in gelbliche Flocken übergeht.

Mit Jod-Jodkalium-Lösung entsteht ebenso wie bei der Einwirkung der Luft das Thioacetyldisulfid als gelber Niederschlag.

In alkalischer Lösung reduziert, gibt die Säure ein gelbliches, geruchloses Öl.

180. R. Cohn: Entgegnung auf die Mitteilung von D. Holde und F. Schwarz: Über die Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums.

[Vorgetragen in der Sitzung am 25. Februar 1907.]

(Eingegangen am 6. März 1907.)

In ihrer Entgegnung¹⁾ auf meine Abhandlung »Über die Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums«²⁾ bestreiten die HHrn. Holde und Schwarz von neuem die von mir durch zahlreiche Versuche bestätigte Möglichkeit, in einer mäßig konzentrierten, wäßrigen Lösung von Seife (palmitinsäurem Natrium) und freier Natronlauge den Gehalt an letzterer durch Titration mit wäßriger $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure quantitativ zu bestimmen. Auf die eintretende Seifenhydrolyse muß bei dieser Titration natürlich Rücksicht genommen werden; man darf also nicht bis auf farblos titrieren — als Indicator findet Phenolphthalein Verwendung und zwar ungefähr drei Tropfen einer 1-prozentigen alkoholischen Lösung —, sondern muß die Titration in dem Augenblick abbrechen, in dem ein Farbumschlag von dem ursprünglich bestehenden tiefrot zu blaßrosa gerade erfolgt. Nur bei genauer Innehaltung dieses Übergangspunktes berechnet sich aus der dann verbrauchten Salzsäure-Menge ein mit der Theorie übereinstimmender Palmitinsäuregehalt. Wird der Punkt überschritten, war also die Flüssigkeit gerade vor Beendigung der Titration nicht mehr tiefrot gefärbt, so erhält man bedeutend zu niedrige Werte.

Wie bei ihren früheren Versuchen³⁾ haben die HHrn. Holde und Schwarz aber auch bei ihren neuerdings unternommenen den richti-

¹⁾ Diese Berichte 40, 88 [1907].

²⁾ Diese Berichte 38, 3781 [1905].

³⁾ Ztschr. für öfftl. Chem. 11, 301 [1905].