

Phasen beobachtet wurden, sind die Präparate oftmals mit Kohlenoxyd behandelt worden, um genügende Mengen von Oxydul und amorphem Kohlenstoff zu bilden. Die Ergebnisse sind die folgenden. Zum Vergleich sind die Druckwerte für den reinen Eisenzementit noch einmal mit aufgeführt.

Zementit, rein		Präparat I		Präparat II		Präparat III		Präparat IV		Präparat V	
Temp. °	Druck mm	Temp. °	Druck mm	Temp. °	Druck mm	Temp. °	Druck mm	Temp. °	Druck mm	Temp. °	Druck mm
634	83	629	28	—	—	—	—	—	—	—	—
672	131	679	41	—	—	—	—	—	—	—	—
691	195	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
722	298	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
734	341	730	86	—	—	—	—	—	—	—	—
774	562	751	101	—	—	—	—	—	—	—	—
779	657	—	—	807	18	—	—	—	—	—	—
—	—	820	180	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	849	217	—	—	850	23	853	17	—	—
—	—	880	349	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	900	396	912	57	—	—	911	28	943	15
—	—	938	607	—	—	951	50	965	46	956	20
—	—	959	802	—	—	—	—	—	—	981	20
—	—	—	—	1070	236	1063	142	1010	74	1031	34
—	—	—	—	—	—	—	—	1088	162	1086	62
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1093	68
—	—	—	—	—	—	—	—	1103	170	1110	96

Der Einfluß des gelösten Mangans ist danach ein ganz gewaltiger.

236. J. Houben und H. Pohl: Über Carbithiosäuren. III. Die geschwefelte Propion-, Butter-, Isobaldrian- und Isocapronsäure.

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

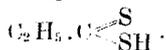
(Eingegangen am 9. April 1907.)

Die allgemeine Methode zur Synthese von Carbithiosäuren mittels Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Organomagnesiumverbindungen¹⁾ sei im folgenden durch einige neue Beispiele aus der aliphatischen Reihe erläutert. Wir kennen danach nunmehr die einfachsten Vertreter der erstgenannten Körperklasse in analysenreinem Zustande, es ist und wohl nicht zu bezweifeln, daß man bei weiterer Anwendung

¹⁾ Houben und Kesselkaul, diese Berichte **35**, 3696 [1902]. Houben und Pohl, diese Berichte **39**, 3219 [1906] und diese Berichte **40**, 1303 [1907].

der Reaktion noch zu einer Anzahl anderer Glieder der Reihe kommen kann.

Äthyl-carbithiosäure (geschwefelte Propionsäure).



11.2 g Magnesium wurden mittels 50 g Äthylbromid in ca. 200 cem absolutem Äther bis auf geringe Reste gelöst und in die mit Eis gekühlte Flüssigkeit 34.8 g Schwefelkohlenstoff langsam eingetropf. Man läßt den Äther dabei nicht zum Sieden kommen und das Gemisch nach Beendigung des Zutropfens noch 24 Stunden in Eis stehen. Dann wird genau in der bei der Synthese der Methylcarbithiosäure angegebenen Weise zersetzt, indem man die dunkelrotbraune, oft zwei Schichten bildende Flüssigkeit erst mit gestoßenem Eis, dann mit eiskalter Salzsäure behandelt, die ätherischen Auszüge mit Sodalösung extrahiert und diese vor dem Ansäuern und Ausäthern 5—6-mal mit Äther ausschüttelt, um Verunreinigungen zu entfernen. Da die Äthylcarbithiosäure einen furchtbaren Geruch besitzt und hierin die geschwefelte Essigsäure sogar noch übertrifft, macht sich bei der Reaktion das Entstehen der Säure sofort in der übelsten Weise bemerkbar, und es muß mit allen Vorsichtsmaßregeln gearbeitet werden, am besten in größerer Entfernung von aller Nachbarschaft.

Die ätherische Lösung der Säure wird nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat auf dem Dampfbad konzentriert und im Vakuum destilliert. Man leitet statt eines Luftstromes trockne Kohlensäure durch die Capillare, wie überhaupt die Substanz gleich allen Carbithiosäuren vor der Berührung mit der Luft auf alle Weise geschützt werden muß. Durch wiederholte Destillation erhält man eine konstant siedende Fraktion von etwa 5.8 g — entsprechend 11.9% der theoretisch möglichen Ausbeute — eines intensiv rotgelben Öls vom Sdp. 48° bei 17 mm Druck. Diese Substanz hat Zusammensetzung und Eigenschaften der geschwefelten Propionsäure.

0.1732 g Sbst.: 0.2156 g CO₂, 0.0890 g H₂O. — 0.1135 g Sbst.: 0.1410 g CO₂, 0.0630 g H₂O. — 0.1136 g Sbst.: 0.5010 g BaSO₄, (Zersetzung im Rohr nach Carius).

C₂H₆S₂. Ber. C 33.90, H 5.69, S 60.40.
Gef. » 34.00, 33.93, » 5.75, 6.21, » 60.57.

Sie ist eine starke Säure und läßt sich scharf titrieren. Bei der Titration (Rücktitration; Phenolphthalein), wurde ebenso verfahren wie bei der Neutralisierung der Methylcarbithiosäure¹⁾. Der Umschlag

¹⁾ Diese Berichte 40, 1305 [1907].

erfolgt von rot in weingelb, da das äthylcarbithiosaure Natrium stark gelbfärbende Kraft besitzt.

0.1001 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisierung 9.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Für eine einbasische Säure der Formel $C_2H_5S_2$ berechnen sich 9.43 ccm.

0.1068 g Sbst. verbrauchten 10.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Berechnet 10.06 ccm.

Das spezifische Gewicht bei 20° ist beträchtlich niedriger als das der Methylcarbithiosaure und beträgt 1.12.

Der Geruch ist nicht so stechend wie der der geschwefelten Essigsäure, dafür aber fauliger und widerlicher und der unangenehmste von allen Säuren dieser Reihe.

Sie ist in Wasser sehr wenig löslich, jedoch mit Wasserdämpfen flüchtig. Organische Lösungsmittel nehmen sie anscheinend in jedem Verhältnis auf.

Die Verbindung ist, obschon sie ca. 60 % Schwefel enthält, ähnlich schwer entflammbar wie die Methylcarbithiosaure.

Ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind wasserlöslich. Die neutrale Lösung des Kaliumsalzes gibt mit Zinkacetatlösung einen schön gelben, wasserunlöslichen Niederschlag, der beim Stehen sich rötet und verharzt, ausgewaschen und getrocknet aber ein haltbares gelbes Pulver bleibt. Dasselbe löst sich reichlich in Chloroform und scheidet sich daraus beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder aus. Wiederholte Versuche, die Verbindung zu analysieren, führten bis jetzt zu keinem bestimmten Resultat. Die Zusammensetzung kommt derjenigen eines Doppelsalzes der Formel $(C_2H_5.CS.S)_2Zn, ZnS$ immerhin recht nahe.

Kupfersulfat gibt einen dunkelrotbraunen Niederschlag, der sich sehr leicht zersetzt. Aus Chloroform wurde er in gallertweichen Kristallen erhalten.

Sublimatlösung liefert ebenfalls ein zersetzliches, gelbes Salz, Mercuronitrat erzeugt eine schwarze Fällung. Das Silbersalz ist rotbraun und schwärzt sich an der Luft. Das braunrote Ferri- und Ferrosalz ist in Äther spielend löslich.

Das Bleisalz entsteht mit Bleiacetatlösung als schön gelber Niederschlag, der, sofort filtriert und ausgewaschen, haltbar ist und aus der gesättigten methylalkoholischen Lösung bei Eiskühlung nach einiger Zeit in Form gelber bis gelbgrüner Blättchen wieder herauskommt. Beim Erhitzen tritt von ca. 110° an Schwärzung ein, zwischen 140° und 150° schmilzt das Salz zu einer dunkelbraunen Schmiere. Aus dem Bleisalz läßt sich die Äthylcarbithiosaure nur mit konzentrierten Mineralsäuren wieder in Freiheit setzen.

Zur Blei- und Schwefelbestimmung wurde die Substanz nach Carius im Bombenrohr zersetzt.

0.3149 g Sbst.: 0.2292 g SO_4Pb (Bleibestimmung). — 0.2030 g Sbst.:
0.5870 g SO_4Pb (Schwefelbestimmung).

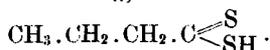
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{Pb}$. Ber. Pb 49.59, S 30.74.

Gef. » 49.71, » 30.61.

Danach kommt dem Salze die normale Formel $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CS}\cdot\text{S}\cdot\text{Pb}\cdot\text{S}\cdot\text{SC}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ zu.

Auch die Äthylcarbithiosäure ist der Reduktion und der Oxydation leicht zugänglich. Verdünnte Jod-Jodkalium-Lösung oxydiert sie zu einer festen gelben Verbindung, die wir für das Thiopropionyl-disulfid, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{S} \end{matrix}\text{—}\begin{matrix} \text{S} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{matrix}\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, halten.

n-Propyl-carbithiosäure (geschwefelte *n*-Buttersäure),



Die Synthese wurde ganz analog den beschriebenen vorgenommen. Wir gingen von 100 g reinem *n*-Propylbromid, 11.9 g Magnesium, ca. 200 ccm Äther und 61.1 g Schwefelkohlenstoff aus, erhielten aber nur 4.8 g reine Propylcarbithiosäure. Die geringe, nur 5 % der theoretisch möglichen betragende Ausbeute wurde zum Teil dadurch veranlaßt, daß ein großer Teil des Propylbromids nicht nach der Grignard'schen, sondern nach der Würtz'schen Reaktion sich umsetzte und dementsprechend bedeutende Reste des Magnesiums unangegriffen blieben. Außerdem aber entstehen bei dieser Synthese — wie bei der Darstellung der Carbithiosäuren im allgemeinen — in großer Menge Nebenprodukte, die mercaptanartiger Natur zu sein scheinen und, je höher molekular die betreffende Carbithiosäure ist, um so sorgfältiger durch Ausäthern der Sodalösung der Säure entfernt werden müssen. Sonst erhält man auch durch wiederholte Destillation kein analysenreines Produkt.

Die Propylcarbithiosäure ist ein rotgelbes, in Eis-Kochsalz nicht erstarrendes, sehr übel riechendes Öl vom Sdp. 59° bei 13 mm Druck, kaum löslich in Wasser, in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig etc. dagegen anscheinend in jedem Verhältnis. Das spezifische Gewicht bei 19° ist 1.08.

0.0985 g Sbst.: 0.1440 g CO_2 , 0.0600 g H_2O . — 0.1010 g Sbst.: 0.3910 g SO_4Ba (nach Carius' Methode).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$. Ber. C 39.94, H 6.71, S 53.35.

Gef. » 39.87, » 6.81, » 53.16.

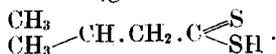
Die Titration wurde unter den bereits beschriebenen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt.

0.0650 g Sbst. verbrauchten bis zur Neutralisierung (Phenolphthalein; Rücktitration) 5.3 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Kalilauge. Auf eine einbasische Säure der Formel $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$ berechnen sich 5.4 ccm.

Von den Salzen der geschwefelten Buttersäure sind die Alkali- und Erdalkaliverbindungen wasserlöslich. Die Natriumsalzlösung liefert mit Bleiacetatlösung eine rein hellgelbe Fällung, die sich beim Stehen schwärzt. Zinkacetat erzeugt ebenfalls ein gelbes Salz, Silbernitrat ein rotbraunes, Kupfersulfat ein braunes. Sublimatlösung gibt einen gelben, Ferrichlorid und Ferrosulfat einen rotbraunen, in Äther löslichen Niederschlag.

Versetzt man die Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Jod-Jodkalium-Lösung, so fällt auch hier ein gelber, wohl das entsprechende Disulfid vorstellender Niederschlag aus.

Isobutyl-carbithiosäure (geschwefelte Isobaldriansäure),



100 g reines Isobutylbromid wurden mittels 17.8 g Magnesium in etwa 200 ccm Äther teilweise in die Organomagnesiumverbindung verwandelt. Eine beträchtliche Menge Metall blieb zurück, da die Würtzsche Reaktion einen erheblichen Anteil des Bromids verbrauchte. Zu der Lösung wurden 55.5 g Schwefelkohlenstoff gegeben und im übrigen genau wie bei den Anfangsgliedern der Reihe beschrieben verfahren.

Die geschwefelte Isobaldriansäure stellt ein rotgelbes, unter 33 mm Druck bei 84° destillierendes Öl von etwas weniger heftigem Geruch dar als ihn die niedrigeren Homologen besitzen. Sie hat bei 19° das spezifische Gewicht 1.008. In Eis-Kochsalz-Mischung erstarrt sie nicht. Die reine Säure wurde in einer Menge von 4.3 g erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 4.4 % der theoretisch möglichen.

0.1096 g Sbst.: 0.1800 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.1102 g Sbst.: 0.3840 g NO₂Ba (nach Carius). — 0.2160 g Sbst.: 0.7533 g SO₄Ba.

C₅H₁₀S₂. Ber. C 44.71, H 7.51, S 47.78.

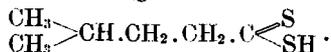
Gef. » 44.79, » 7.76, » 47.85, 47.89.

Die Titration (Rücktitration, Phenolphthalein) ergab: 0.0935 g Sbst. verbrauchten 7.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Berechnet auf eine einbasische Säure der Formel C₅H₁₀S₂: 6.97 ccm.

Salze. Alkali- und Erdalkalisalze der Säure sind in Wasser löslich. Blei- und Zinkacetat erzeugen mit der Lösung der Alkalisalze gelbe Niederschläge, ebenso Quecksilberchlorid. Silbernitrat liefert rotbraune, Kupfersulfat braune, Ferrichlorid und Ferrosulfat rotbraune Niederschläge. Die Eisensalze sind sowohl in Äther wie in Chloroform leicht löslich.

Jod-Jodkalium-Lösung scheidet aus der Lösung des isobutylcarbithiosäuren Kaliums einen gelben ätherlöslichen Niederschlag ab, wohl das entsprechende Disulfid.

Isoamyl-carbithiosäure (geschwefelte Isocaprionsäure).



Es wurde von 100 g reinem Isoamylbromid, 15.1 g Magnesium und 47.5 g Schwefelkohlenstoff ausgegangen und nach der gewöhnlichen Behand-

lung der Reaktionsflüssigkeit 4 g = 4.4 % der theoretisch möglichen Ausbeute an reiner Isoamylcarbithiosäure gewonnen. Auch hier wurde die Ausbeute sehr stark durch den Umstand geschmälert, daß ein großer Teil des Bromids die Würtzsche Reaktion einging und dementsprechend viel Magnesium unverbraucht zurückblieb. Außerdem zersetzt sich die Säure bei der Destillation im Vakuum (10 mm) erheblich.

Die Säure ist ein gelbrotes, in Eis-Kochsalz flüssig bleibendes Öl vom Sdp. 84° bei 10 mm Druck. Der Geruch ist wesentlich schwächer als bei den Anfangsgliedern der Reihe und ebenso weniger widerlich. Das spezifische Gewicht beträgt 0.98 bei 22°, ist also hier unter die Einheit gesunken.

Die Isoamyl-carbithiosäure ist in den organischen Solventien leicht löslich, in Wasser so gut wie nicht.

0.1343 g Sbst.: 0.2380 g CO₂, 0.0990 g H₂O. — 0.1462 g Sbst.: 0.4600 g SO₄Ba (nach Carius).

C₆H₁₂S₂. Ber. C 48.58, H 8.16, S 43.26.

Gef. » 48.33, » 8.25, » 43.20.

Bei der Titration verbrauchten 0.1104 g Sbst. zur Neutralisierung (Rücktitration; Phenolphthalein) 7.3 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-Kalilauge. Berechnet 7.4 ccm.

Salze. Die Alkali- und Erdalkalisalze lösen sich in Wasser. Blei- und Zinkacetat, sowie Quecksilberchlorid fallen aus der Natriumsalzlösung gelbe, wenig haltbare Niederschläge. Silbernitrat, Ferrichlorid und Ferrosulfat erzeugen rotbraune bis braune Fällungen. Die Eisensalze zeigen wieder die charakteristische Löslichkeit in Äther und Chloroform. Die Lösungsmittel färben sich dabei intensiv dunkelrotbraun.

Mit Jod-Jodkalium-Lösung gibt das Kaliumsalz einen gelben atherlöslichen Niederschlag.

236. L. Spiegel und Percy Spiegel: Über stickstoffhaltige Derivate der Trichloressigsäure.

(Eingegangen am 9. April 1907.)

Der chemisch und physiologisch sehr interessante Trichloracetylrest findet sich bisher nur in verhältnismäßig wenig bekannten Verbindungen. Von stickstoffhaltigen Substanzen dieser Art haben wir in der Literatur nur die folgenden gefunden: Amid, Mono- und Dimethylamid, Mono- und Diäthylamid, Allylamid, Anilid, *o*- und *p*-Toluidid, *m*-Nitro-*p*-toluidid, Piperidid, mono- und disubstituierten Harnstoff und monosubstituiertes Äthylendiamin. Die meisten dieser Verbindungen sind von Cloëz¹⁾ durch Einwirkung der entsprechenden

¹⁾ Ch. Cloëz, Ann. d. Chem. 122, 120.