

467. Ludwig Kaufmann: Triphenylstibin-sulfid.

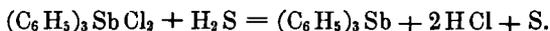
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. August 1908.)

Bei der Darstellung von Triphenylstibin mittels Grignardscher Lösung¹⁾ habe ich die Reinigung des Rohproduktes nach einem von Michaelis und Reese angegebenen Verfahren²⁾ vorgenommen. Dieses besteht in der Anlagerung von Halogen an das Triphenylstibin und Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung der Haloidverbindungen. Es ist mir hierbei gelungen, das von den genannten Forschern vergeblich gesuchte und schließlich von ihnen als nicht existenzfähig betrachtete Triphenylstibin-sulfid von der Formel $(C_6H_5)_3SbS^3)$ zu isolieren.

Wenn man nämlich bei Ausführung des Reinigungsverfahrens den Schwefelwasserstoff vorsichtig einleitet, so findet zunächst eine Abscheidung weißer Krystallnadeln statt, die nicht, wie Michaelis und Reese dies angeben, zusammenschmelzen, sondern bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff sich wiederum auflösen, wobei sich gleichzeitig die Flüssigkeit intensiv gelbrot färbt. Die zuerst auftretenden Krystalle, die von Michaelis und Reese als Triphenylstibin angesehen wurden, sind der Analyse zufolge nichts anderes wie das Triphenylstibinsulfid, während allerdings aus der gelbroten Lösung entsprechend den Angaben dieser Autoren nur Triphenylstibin zu erhalten ist.

Michaelis und Reese haben den Reaktionsvorgang bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Stibinchlorids folgendermaßen formuliert:



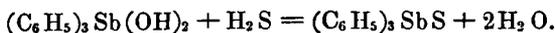
Nach meiner Beobachtung verläuft die Reaktion aber nicht in dieser einfachen Weise, sondern vollzieht sich in mehreren aufeinanderfolgenden Phasen. Zunächst ist zu bemerken, daß in der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung das Chlorid nicht mehr als solches vorhanden ist. Michaelis und Reese weisen schon darauf hin (l. c., S. 50), daß sich aus dieser Lösung nach kurzer Zeit Chlorammonium ausscheidet. Es ist sehr wahrscheinlich, daß hierbei ein Übergang

1) R. Pfeiffer, diese Berichte **37**, 4620 [1904].

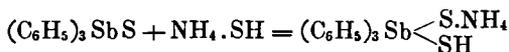
2) Ann. d. Chem. **233**, 44 [1886].

3) In der Tolyreihe haben Michaelis und Genzken (vergl. Ann. d. Chem. **244**, 188 [1887]) nur die *m*-Verbindung gewonnen und die *o*- und *p*-Verbindung nicht isolieren können.

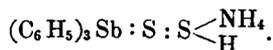
in das Hydroxyd $(C_6H_5)_3Sb(OH)_2$, bzw. in dessen Alkoholat $(C_6H_5)_3Sb(OC_2H_5)_2$, stattfindet, da man beim Eindunsten der Lösung im Vakuumexsiccator und darauffolgender Extraktion des Rückstandes mit Wasser eine weiße, amorphe Substanz erhält, die sich durch ihren Schmelzpunkt (212°) und ihr Verhalten zu Essigsäure (Löslichkeit und Fällbarkeit aus der Lösung durch Wasser) leicht als Triphenylstibin-hydroxyd charakterisieren läßt. Nimmt man der Einfachheit wegen an, daß das Hydroxyd in der Lösung enthalten ist, so läßt sich die erste Phase der Schwefelwasserstoff-Einwirkung durch folgende Gleichung ausdrücken:



Diese Umsetzung vollzieht sich in quantitativer Weise, und erst, wenn die Antimonverbindung in das in Alkohol schwerlösliche Sulfid übergeführt ist, findet beim weiteren Einleiten von Schwefelwasserstoff eine Auflösung statt, deren Beginn sehr scharf durch das Auftreten einer Gelbfärbung charakterisiert ist. Diese Färbung erklären Michaelis und Reese dadurch, daß sie annehmen, daß der nach ihrer Ansicht abgespaltene Schwefel (vergl. die Gleichung S. 2762) sich in dem Schwefelammonium zu Mehrfachschwefelammonium auflöst. Diese Annahme ist nicht richtig, weil bei Vermeidung eines Überschusses von Schwefelwasserstoff die gelbgefärbte Lösung, sich selbst überlassen, schon nach einiger Zeit vollkommen farblos wird, wobei sich Schwefel abscheidet. Auch gibt die entfärbte Lösung mit Kupfersulfat kein Schwefelkupfer. Es kann also die Gelbfärbung wohl nur der aus dem Sulfid gebildeten, in Alkohol gelösten Antimonverbindung zugeschrieben werden. Diese Verbindung aus der Lösung zu isolieren, ist mir bisher nicht gelungen, da beim Eindunsten, selbst im Vakuumexsiccator, stets Triphenylstibin und Schwefel erhalten wird. Immerhin dürfte für die Erklärung des Lösungsvorganges wohl kaum etwas anderes in Betracht zu ziehen sein, als entweder — nach Analogie der Löslichkeit der Antimonsulfide in Schwefelammonium — die Entstehung eines Sulfosalzes:



oder die Bildung eines Derivates des vierwertigen Schwefels, wie z. B.



Wenngleich das bisher beobachtete Verhalten der Lösung eher auf die in der zweiten Formel zum Ausdruck gebrachte Auffassung hinweist, wie überhaupt eine gewisse Analogie mit den in ähnlicher Weise aufgebauten Diazoverbindungen nicht zu verkennen ist, so dürfte

eine Aufklärung über die Konstitution erst von einer noch auszuführenden weiteren Untersuchung zu erwarten sein. In jedem Falle ist die in Frage kommende Verbindung sehr labiler Natur und neigt infolgedessen außerordentlich leicht zum Zerfall. Ein solcher findet, wie bereits oben angeführt, statt, sowohl wenn die Lösungen einige Zeit sich selbst überlassen, als auch wenn sie im Vakuumexsiccator eingedunstet werden. Stellt man eine Lösung des Sulfides in alkoholischem Schwefelammonium in der Weise her, daß ungelöstes Sulfid zurückbleibt und demnach ein Überschuß von Schwefelammonium vermieden ist, filtriert diese Lösung und läßt sie durch Stehenlassen zerfallen, so ist in ihr, nachdem man den Schwefel abfiltriert hat, weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelammonium vorhanden, da, wie gleichfalls schon angeführt, durch Zusatz von Kupfersulfat kein Schwefelkupfer gefällt wird. Wohl aber zeigt sie reduzierende Eigenschaften, indem aus einer alkoholischen Silbernitratlösung metallisches Silber abgeschieden wird. Die vom Schwefel getrennte, zersetzte, farblose Lösung hinterläßt beim Eindunsten im Vakuumexsiccator ausschließlich reines Triphenylstibin. Schließlich sei noch angeführt, daß die gelben, die komplexe Antimonverbindung enthaltenden Lösungen beim Zusammengeben mit einer alkoholisch-ammoniakalischen Stibinhaloidlösung sofort entfärbt werden und zwar in diesem Falle unter Abscheidung von Stibinsulfid. — Welcher Art nun aber auch diese komplexe Antimonverbindung sein mag, soviel steht wohl fest, daß sie die mit der Gelbfärbung einsetzende zweite Phase der Schwefelwasserstoff-Einwirkung bedingt, und daß sie dann in der dritten Phase dieser Reaktion unter Abspaltung von Triphenylstibin zerfällt.

Wie aus der im Vorstehenden gegebenen Beschreibung des Reaktionsverlaufes hervorgeht, lassen sich die einzelnen Phasen der Schwefelwasserstoff-Einwirkung gut aus einander halten. Infolgedessen hat man es vollkommen in der Hand, ob man die Reaktion zur Darstellung von Triphenylstibin oder von Triphenylstibinsulfid benutzen will. In ersterem Falle verfährt man nach den Angaben von Michaelis und Reese (l. c., S. 42 ff.), indem man den Prozeß alle drei Phasen durchlaufen läßt. Zur

Darstellung von Triphenylstibin-sulfid

bricht man die Reaktion nach der ersten Phase ab. Man verfährt dabei zur Erzielung einer nahezu quantitativen Ausbeute wie folgt:

10 g der Triphenylstibinhaloidverbindung — man nimmt am besten die Bromverbindung, da diese sich sehr bequem darstellen läßt (vergl. Michaelis und Reese, l. c., S. 50) — werden bei Zimmertemperatur in 160 ccm einer kaltgesättigten alkoholischen Ammoniaklösung gelöst. In die filtrierte Lösung wird unter fortgesetztem Umschütteln ein gleichmäßiger, gereinigter Schwefel-

wasserstoffstrom eingeleitet. Man fährt damit solange fort, bis eine ganz schwache Gelbfärbung eintritt, die man dann durch sehr kräftiges Umschütteln gerade noch zum Verschwinden bringen kann. Der entstandene Krystallbrei wird abgesaugt, mit etwas Alkohol ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 6 g, d. i. 80 % der Theorie. Das nahezu vollkommen reine Produkt kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen Nadeln erhalten werden.

Übrigens läßt sich das Sulfid auch, entgegen den Angaben von Michaelis und Reese (l. c., S. 53) schon durch Zusatz von alkoholischem Schwefelammonium zur alkoholisch-ammoniakalischen Lösung des Bromides in analoger Weise herstellen. Man hat auch hier nur die Vorsicht zu beobachten, daß ein die Auflösung des entstandenen Sulfides bewirkender Überschuß von Schwefelammonium vermieden wird.

Bei der nachfolgend angegebenen Analyse ist zur Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Schwefels das nach obiger Vorschrift erhaltene Produkt ohne weitere Reinigung verwendet worden. Die Antimonbestimmung wurde mit einem aus Alkohol umkrystallisierten Präparat ausgeführt.

0.2093 g Sbst.: 0.4239 g CO₂, 0.0779 g H₂O. — 0.1120 g Sbst.: 0.0801 g BaSO₄. — 0.2817 g Sbst.: 0.1250 g Sb₂S₃.

(C₆H₅)₃SbS. Ber. C 56.4, H 3.9, S 8.36, Sb 31.4.

Gef. » 56.4, » 4.1, » 8.34, » 31.7.

Das Triphenylstibinsulfid ist trotz seiner nahen Beziehung zum Antimonsulfid von reinweißer Farbe. Es schmilzt scharf bei 119—120° und zersetzt sich bei ungefähr 200° unter Zurücklassung eines rotgefärbten Rückstandes. Es löst sich leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol (1 Teil in 120 Teilen absolutem Alkohol von gewöhnlicher Temperatur, in 100 Teilen bei Siedetemperatur), sehr schwer in Äther und Petroläther. Bei länger anhaltendem Erhitzen der Lösungen tritt ein allmählicher Zerfall in Triphenylstibin und Schwefel ein. Dieser Zerfall kann auch durch die Einwirkung verdünnter Säuren, selbst Essigsäure, bewirkt werden. Bemerkenswert ist noch, daß das Sulfid weder in alkoholischem Ammoniak noch in alkoholischem Schwefelwasserstoff löslich ist, wohingegen es von einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium sehr leicht zu einer gelbroten Lösung gelöst wird, deren Eigenschaften vorausstehend besprochen sind.

Was schließlich die chemische Natur der Verbindung betrifft, so hat, wie dies nicht anders zu erwarten ist, der elektropositive Charakter des Antimons durch das Phenyl eine starke Einbuße erlitten. Während bekanntlich die entsprechende Alkylverbindung, das Triäthylstibinsulfid, eine außerordentlich große Ähnlichkeit mit den Alkalisulfiden besitzt, kommt der metallsulfidische Charakter des Triphenylstibinsulfids kaum mehr zum Vorschein. Nur seine Ent-

stehung und die Löslichkeit in Schwefelammonium erinnern noch an das Antimonsulfid, in allen übrigen Eigenschaften aber trägt es ganz den Stempel einer ausgesprochenen Kohlenstoffverbindung.

Ich beabsichtige, die Untersuchung der Triarylstibinsulfide und ihrer Derivate weiter fortzusetzen.

468. Adolf Jolles: Über den Nachweis von Gallensäuren.

[Aus dem Chem.-mikroskop. Labor. von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.]

(Eingegangen am 31. Juli 1908.)

Es ist mir gelungen, eine neue Farbenreaktion für Gallensäuren zu finden, die im Gegensatz zur bekannten Pettenkoferschen Reaktion den Vorteil hat, daß sie einfacher und sicherer auszuführen ist. Durch kurzes Kochen von 2—3 ccm einer 0.1-prozentigen Lösung von Taurocholat oder Glykocholat, wie auch reiner Cholalsäure mit 1—2 Tropfen einer 5-prozentigen Rhamnoselösung und 2—3 ccm konzentrierter Salzsäure tritt nach vorangehender Rotfärbung eine sehr schöne, grüne Fluoreszenz ein. — Dieselbe Erscheinung kann auch mit $\frac{1}{2}$ ccm konzentrierter Schwefelsäure an Stelle der Salzsäure hervorgerufen werden, nur tritt die Fluoreszenz nicht so bald auf. — Konzentriertere Cholatlösungen (1-prozentige) ergeben bei meiner Reaktion eine bei durchfallendem Licht rotbraune, bei auffallendem malachitgrün fluoreszierende Lösung. Der Vorteil der Reaktion beruht darauf, daß sie nur bei Cholalsäurederivaten auftritt und Albuminlösungen, Harnstoff, Kohlehydrate, Kohlenwasserstoffe, Säuren der Fett- und Benzolreihe dieselbe gar nicht, im Gegensatz zur Pettenkoferschen, beeinflussen.

Die geringste Menge von Cholalsäure, welche in 1 ccm Alkohol gelöst mit 1 Tropfen einer 0.1-prozentigen Rhamnoselösung und $\frac{1}{2}$ ccm konzentrierter Salzsäure das Auftreten der Fluoreszenz noch deutlich erkennen läßt, schwankt zwischen 0.0005 und 0.0001 g. Durch Zusatz von etwas Äther zur erkalteten Lösung und Umschütteln kommt die Fluoreszenz in der wäßrigen Lösung noch schöner zur Geltung. Die Versuche haben ergeben, daß die Fluoreszenz durch Methyl-furfurol bedingt wird, welches aus der Rhamnose entsteht.

Daß gerade Methylfurfurol und nicht das gewöhnliche Furfurol Fluoreszenzerscheinungen hervorruft, könnte als Beitrag zur vielbesprochenen Fluoreszenztheorie dienen.
