

$C_9H_{17}N_3O$ . Ber. C 59.0, H 9.3, N 22.9, O 8.7.

Gef. » 58.4, » 9.3, » 23.5, » 8.8.

Diese Base ist jedenfalls aus dem Elektrokondensationsprodukt des Äthers mit Ammoniak entstanden.

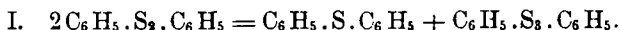
Zuletzt will ich eine kleine Veränderung erwähnen, welche ich am Verbrennungs-Ofen angebracht habe, um die Erhitzung der Substanz im Verbrennungsrohr besser regulieren zu können. Von der eisernen Rinne, in welcher das Verbrennungsrohr liegt, habe ich nämlich ein Stück von 15 cm an der Stelle ausgeschnitten, wo das Schiffchen mit der Substanz im Verbrennungsrohr liegt; diese leere Stelle habe ich mit Asbestpapier ausgefüllt. Auf diese Weise wird die vorzeitige Erhitzung der Substanz durch die warme eiserne Rinne beseitigt, was für die Verbrennung von leichtflüchtigen Körpern Bedeutung hat. Sogar in einem Ofen von 60 cm Länge kann man auf diese Weise auch die leichtflüchtigen Körper ganz bequem verbrennen.

#### 294. O. Hinsberg: Über das Verhalten aromatischer Disulfide bei höherer Temperatur.

(Eingegangen am 11. Juni 1910.)

In Beilsteins Handbuch<sup>1)</sup> findet sich eine Notiz, nach welcher Phenyldisulfid beim längeren Kochen in Monosulfid und freiem Schwefel zerfällt.

Ich habe diesen Versuch unter etwas anderen Bedingungen — das Phenyldisulfid wurde während einiger Stunden im geschlossenem Rohr auf ca. 280° erhitzt — wiederholt und habe dabei ein Gemisch von Phenylmonosulfid und -trisulfid, aber keine Spur von freiem Schwefel erhalten; die Reaktion verläuft nach der einfachen Gleichung:



Die obige Angabe beruht daher in ihrem zweiten Teil sehr wahrscheinlich auf einem Irrtum<sup>2)</sup>. Eine Ausdehnung der Untersuchung auf andere aromatische Disulfide hat dann Folgendes ergeben:

<sup>1)</sup> III. Auflage Bd. II, 815.

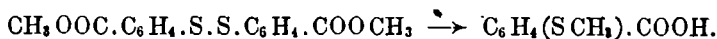
<sup>2)</sup> Daß ein solcher vorliegt geht auch aus der Angabe von Krafft und Vorster (diese Berichte 26, 2815 [1893]) hervor, welche besagt, daß Schwefel bei Gegenwart von siedendem Phenylsulfid gar nicht beständig ist, sondern sich mit diesem zu Phenylsulfid vereinigt.

$\alpha$ -Naphthylsulfid zerfällt im geschlossenen Rohr bei 280° in ganz derselben Weise in Monosulfid und Trisulfid.

$\alpha$ -*p,p*-Dithioacetanilid (Schmp. 215°) geht bei 180° im geschlossenen Rohr zunächst in ein Gemisch der drei isomeren Dithioacetanilide vom Schmp. 215°, 182° und 122° über<sup>1)</sup>. Erhitzt man höher — auf 240—260° —, so entsteht ein schwer zu trennendes Gemisch, in dem bisher nur das *p,p*-Thioacetanilid,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , nachgewiesen werden konnte.

Dithiosalicylsäure gibt bei 280° ebenfalls das entsprechende Monosulfid, die Diphenylsulfid-dicarbonssäure; die daneben zu erwartende Trithiosalicylsäure wird in diesem Falle in Form ihres Thioanhydrids,  $\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{S}$ , isoliert.

Auch der Dimethylester der Dithiosalicylsäure liefert bei 260—280° die eben genannte Monosulfiddicarbonssäure, resp. deren Dimethylester, aber keine erheblichen Mengen von Trithiosalicylsäure in Form des Esters oder eines anderen Derivates. In diesem Falle macht sich noch eine zweite, auf Wanderung der Methylgruppe beruhende Reaktion bemerkbar, welche zur Methyl-thiosalicylsäure führt:



Zusammenfassend kann man sagen, daß die einfachen aromatischen Disulfide im geschlossenen Rohr bei 240—280° glatt in Monosulfid und Trisulfid zerfallen. Bei komplizierter zusammengesetzten Disulfiden wird diese auf der Wanderung eines Schwefelatoms beruhende Reaktion durch Reaktionen anderer Art gestört und unter Umständen in den Hintergrund gedrängt.

#### Phenylsulfid bei 280°.

Dauer des Erhitzens im geschlossenen Rohr eine Stunde. Das flüssige Reaktionsprodukt gibt, in Chloroformlösung mit Natronlauge geschüttelt, eine sehr kleine Menge Phenylmercaptan an letztere ab. Das nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende Öl ist leichtflüchtig, gelb gefärbt und hat den schwachen, nicht unangenehmen Geruch des Phenylsulfids. Es enthält keinen freien Schwefel. Die Ermittlung der Bestandteile dieses Öls durch fraktionierte Destillation macht Schwierigkeiten, doch führt die folgende indirekte Methode zum Ziel.

2 g des Öls werden, in verdünntem Alkohol gelöst, etwa ¼ Stunde lang mit Zinkstaub unter Zugabe von starker Salzsäure gekocht.

<sup>1)</sup> Hierüber soll bei einer späteren Gelegenheit eingehender berichtet werden.

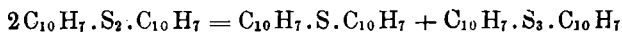
Nach dem Aufhören der alsbald eintretenden Schwefelwasserstoff-Entwicklung wird vom Zinkstaub filtriert, letzterer mit etwas Alkohol ausgewaschen und das Filtrat samt Waschkohol in Wasser gegossen. Man schüttelt nun mit Chloroform aus und befreit die Chloroformlösung durch Schütteln mit Natronlauge von dem in reichlicher Menge in ihr enthaltenen Phenylmercaptan. Sie hinterläßt nun beim Verdunsten reines Phenylsulfid (0.75 g, berechnet nach Gleichung I 0.85 g).

Die untersuchte Flüssigkeit, das gelbe Öl, enthält demnach Phenylsulfid und zwar sehr annähernd in der nach Gleichung I verlangten Quantität. Daß der zweite Bestandteil Phenyltrisulfid ist, ergibt sich aus seinen Reduktionsprodukten, Schwefelwasserstoff und Phenylmercaptan, aus den quantitativen Verhältnissen (wäre Tetrasulfid neben Monosulfid vorhanden, so müßte die Menge des letzteren größer sein, als sie tatsächlich gefunden wurde)<sup>1)</sup> sowie aus den physikalischen Eigenschaften, soweit sie sich aus dem Gemisch erschließen lassen<sup>2)</sup>.

#### $\alpha$ -Naphthylsulfid bei 260—270°.

Dauer des Erhitzens im geschlossenen Rohr  $1\frac{1}{2}$  Stunde. Das Reaktionsprodukt, ein dickflüssiges gelbes Öl, wird zunächst durch Schütteln seiner Chloroformlösung mit verdünnter Natronlauge von geringen Mengen einer sauren Substanz befreit. Daß das so gereinigte Produkt nicht einheitlich ist, geht aus dem Verhalten seiner alkoholischen Lösung hervor, welche beim Verdunsten farblose Nadeln neben einem gelben Öl abscheidet. Die Ermittlung seiner Zusammensetzung geschah ganz in der beim Phenylsulfid angegebenen Weise durch Behandeln mit Zinkstaub, Alkohol und Salzsäure.

Erhalten  $\alpha$ -Naphthylsulfid (Schmp. 106—107°),  $\alpha$ -Naphthylmercaptan und Schwefelwasserstoff. Es liegt also auch hier sehr wahrscheinlich im wesentlichen ein nach der Gleichung



entstandenes Gemisch von  $\alpha$ -Naphthylmono- und -trisulfid vor.

#### *p,p*-Dithio-acetanilid bei 240°.

Wenn man Dithioacetanilid vom Schmp. 215° 2 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 240—250° erhitzt, so erhält man als Reaktionsprodukt eine gelbe amorphe Masse, welche etwas Schwefelwasserstoff und freie Essigsäure enthält.

<sup>1)</sup> Phenylsulfid ist nicht in dem Gemisch vorhanden: es würde sich sofort durch seinen unangenehmen Geruch verraten.

<sup>2)</sup> Phenyltrisulfid ist nach Tröger und Hornung (Journ. f. prakt. Chem. [2] 60, 134) ein gelbes, leicht bewegliches Öl von schwachem Geruch.

Es wird behufs Isolierung des darin enthaltenen Monosulfids in starker Essigsäure gelöst und dann unter Zusatz von Aluminiumpulver und wenig Salzsäure längere Zeit gekocht. Die vom nicht verbrauchten Aluminium abfiltrirte Flüssigkeit wird hierauf mit viel Wasser und Kochsalz versetzt und der entstandene Niederschlag nach dem Abfiltrieren mit verdünnter Natronlauge bei 50° digiriert. Der hierbei ungelöst bleibende Anteil enthält das rohe *p,p*-Thioacetanilid, welches sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle leicht reinigen läßt. Der Schmelzpunkt wurde bei 206—210° gefunden; beim Verseifen mit kochender verdünnter Schwefelsäure entsteht das Merzsche Thioanilin vom Schmp. 108°.

#### Dithio-salicylsäure bei 280°.

Man erhitzt 1½ Stunde lang im geschlossenen Rohr. Dasselbe öffnet sich nachher unter geringem Druck. Das feste Reaktionsprodukt wird zur Entfernung von anhaftenden Schmierem einmal aus verdünntem Aceton umkrystallisiert, wobei etwas unveränderte Dithiosalicylsäure unlöslich zurückbleibt. Die aus der Acetonlösung abgeschiedenen Krystalle extrahiert man wiederholt mit heißem Chloroform und erhält dadurch zwei Fraktionen, von denen die eine löslich, die andere unlöslich resp. sehr schwer löslich in Chloroform ist. Letztere besteht im wesentlichen aus

*o,o*-Diphenylsulfid-dicarbonensäure,  $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ .

Das zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Rohprodukt schmilzt noch unscharf bei 217—221°. Zur vollständigen Reinigung wird dieses Produkt durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol auf dem Wasserbad in den Methyl-ester umgewandelt, der in der üblichen Weise isoliert und, mehrfach aus verdünntem Alkohol krystallisiert, in weißen, gestreckten Blättchen vom Schmp. 81—82° erhalten wird.

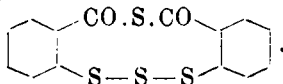
Die durch Verseifen mit Natronlauge daraus hergestellte reine Dicarbonensäure zeigt jetzt den Schmp. 230—231°. Gut ausgebildete Nadeln, die in konzentrierter, schwefelsaurer Lösung außerordentlich starke, gelbgrüne Fluorescenz zeigen, so daß man noch Spuren der Verbindung mit konzentrierter Schwefelsäure nachweisen kann.

Die Verbindung ist unzweifelhaft identisch mit der von F. Mayer<sup>1)</sup> kürzlich auf anderem Wege hergestellten Diphenylsulfid-dicarbonensäure (Schmelzpunkt nach Mayer 229—230°; Methyl-ester 84°). Zur Analyse diente ein bei 220° schmelzendes, also noch nicht ganz reines Präparat (bei 120° getrocknet).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 43, 589 [1910]. Meine Untersuchung der Säure war schon beendet, als die Mayersche Abhandlung erschien.

$C_{14}H_{10}O_4S$ . Ber. C 61.31, H 3.65.  
Gef. » 60.56, » 3.95.

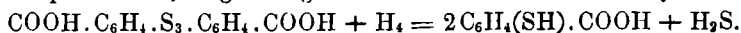
Thioanhydrid der Trithiosalicylsäure,



Der eben erwähnte, in Chloroform lösliche Anteil läßt sich durch mehrfaches Krystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle rein erhalten. Man bekommt so eine durchaus einheitliche, in hellgelben Nadeln vom Schmp. 75–76° krystallisierende Verbindung, deren Geruch an den des *o*-Nitrophenols erinnert. Sie ist unlöslich in Sodalösung und kalter Natronlauge. Kocht man sie jedoch  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit 10-proz. Natronlauge, so geht sie vollständig in Lösung. Durch Zusatz von Salzsäure wird nun reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt, gleichzeitig fällt eine in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Säure in farblosen Flocken aus (Schmp. ca. 300°).

Die Konstitution dieser Säure ergibt sich aus ihrem Verhalten beim Erwärmen mit Eisessig, Zinn und konzentrierter Salzsäure; sie geht dabei unter stetiger Schwefelwasserstoff-Entwicklung allmählich in Lösung, aus welcher sich, wenn der Prozeß beendet ist, durch Zusatz von Wasser und Kochsalz Thiosalicylsäure in ihrer farblosen Modifikation<sup>1)</sup> als einziges festes Reduktionsprodukt isolieren läßt.

Aus diesem Befund ergibt sich die Formel der schwer löslichen Säure (Schmp. ca. 300°) ungezwungen als die einer Trithiosalicylsäure:



Da sie durch einen Verseifungsprozeß, welcher außerdem Schwefelwasserstoff liefert, aus der bei 75–76° schmelzenden Verbindung entstanden ist, muß letztere die oben angeführte Formel eines Thioanhydrids haben.

$C_{14}H_8S_4O_2$ . Ber. C 50.0, H 2.38, S 38.07.  
Gef. » 50.12, » 2.82, » 37.0.

In dieser Formel ist der mittlere Ring zehngliedrig. Daß derartige vielgliedrige Ringe existenzfähig sind, geht aus den Untersuchungen von Hinsberg und Kessler<sup>2)</sup>, sowie Autenrieth und Beuttel<sup>3)</sup> hervor.

Da auch der siebengliedrige Ring des Diphenylsäureanhydrids beständig ist, sollte man schließen, daß der dazwischen liegende achtegliedrige Ring des Diphenylsulfid-dicarbonensäure-anhydrids gleichfalls

<sup>1)</sup> O. Hinsberg, diese Berichte 43, 652 [1910].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 340, 110. <sup>3)</sup> Diese Berichte 42, 4346 [1909].

existenzfähig sei. Dies ist aber, wie Fr. Mayer<sup>1)</sup> angibt, nicht der Fall. Eine theoretische Begründung für dies merkwürdige Verhalten ist heute wohl kaum möglich.

Diphenylsulfid-*o*-carbonsäure,  $C_6H_5.S.C_6H_4.COOH$ .

In den Mutterlaugen der eben beschriebenen Verbindung finden sich kleine Mengen einer Säure vom Schmp. 166°, welche sich durch öftere Krystallisation aus verdünntem Alkohol rein erhalten läßt. Sie wurde durch direkten Vergleich mit einem von Hrn. Fr. Ullmann freundlichst überlassenen Präparat mit der Gräbeschen Diphenylsulfid-*o*-carbonsäure identifiziert. Die Säure ist im vorliegenden Fall offenbar durch Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure aus der eben beschriebenen Dicarbonsäure entstanden.

Dithiosalicylsäure-methylester bei 260—280°.

Es wurde 1½ Stunden lang im geschlossenen Rohr erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird durch mehrstündiges Erwärmen mit 10-proz. Natronlauge und Alkohol verseift; dabei entsteht eine klare Lösung, aus welcher Salzsäure die durch die Verseifung gebildeten organischen Säuren ausfällt. Diese werden, um sie von anhaftenden Schmierem zu befreien, einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei meistens etwas Dithiosalicylsäure unlöslich zurückbleibt.

Die so gereinigten Säuren lassen sich durch heißes Chloroform ebenfalls in einen leicht löslichen und einen sehr schwer löslichen Anteil zerlegen. Dieser besteht aus der eben beschriebenen *o,o*-Diphenylsulfid-dicarbonsäure, während jener ein Gemisch von Methyl-thiosalicylsäure,  $C_6H_4(SCH_3).COOH$ , und wenig Gräbescher Diphenylsulfid-monocarbonsäure ist. Beide Bestandteile lassen sich durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol trennen, wobei die Gräbesche Säure in den Mutterlaugen bleibt.

Auch in diesem Falle hat demnach eine Wanderung von Schwefel stattgefunden, wie das Auftreten von Diphenylsulfid-dicarbonsäure (in dem ursprünglichen Reaktionsprodukt jedenfalls als Methylester vorhanden) beweist. Das abgewanderte Schwefelatom scheint wesentlich in schweflige Säure überzugehen, wenigstens läßt sich diese stets in dem Reaktionsprodukt nachweisen.

Ich bin der Firma Kalle & Co. in Biebrich für die Überlassung größerer Mengen von Thiosalicylsäure zu Dank verpflichtet.

Hr. Dr. G. Schöler hat mich auch bei diesen Versuchen bestens unterstützt.

Freiburg i. Br.

<sup>1)</sup> loc. cit.