

**394. J. Houben und Karl M. L. Schultze:
Über Carbitiosäuren. IV. Ester der Perthio-essigsäure,
Perthio-propionsäure und Perthio-phenyllessigsäure.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1910.)

In den vorhergehenden Mitteilungen über die Carbitiosäuren ist gezeigt worden, daß sich die Salze dieser Säuren leicht durch Addition von Schwefelkohlenstoff an Organomagnesiumhaloide erzeugen und mit Mineralsäuren in die freien Säuren verwandeln lassen, von welchen eine Anzahl nicht nur aus der aromatischen, sondern auch aus der aliphatischen Reihe, so die Methyl-¹⁾, Äthyl-, *n*-Propyl- Iso-butyl- und Isoamyl-carbitiosäure²⁾ dargestellt und isoliert wurden. Die angegebene Methode hat zum erstenmal eine Reihe von Verbindungen vom Typus R.CSSH zugänglich gemacht. Denn wie aus dem geschichtlichen Teil der Abhandlung von Houben⁴⁾ zu ersehen ist, lag vor den zitierten Untersuchungen nur eine einzige analysierte Verbindung dieser Reihe, nämlich das dithiobenzoesaure Quecksilber, (C₆H₅.CSS)₂Hg, vor, dessen Analysenwerte aber Differenzen bis zu 1.3 % von den berechneten aufweisen und die Carbitiosäuren als eine vor unseren Untersuchungen im wesentlichen noch unbekannte Körperklasse erscheinen lassen.

Von den Reaktionen der Carbitiosäuren haben wir bereits an mehreren Beispielen die leichte Bildung von Thiacyl-disulfiden, R.CS.S.S.CS.R, zeigen können. Eine Bildung von Anhydriden scheint weniger leicht vonstatten zu gehen. Indessen lassen sich leicht gemischte Anhydride von Carbitio- und Carbonsäuren herstellen, wenn man die Salze der Carbitiosäuren mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Essigsäureanhydrid usw. umsetzt. Diese Umsetzung tritt fast momentan ein, am bequemsten, wenn man direkt die ätherischen Halogenmagnesiumsalzlösungen, wie man sie durch Schwefelkohlenstoff aus Organomagnesiumhaloidlösungen erhält, mit Säurechloriden oder -anhydriden versetzt. Es fallen dann orange- bis ziegelrote Pulver aus, die zweifellos die gemischten Anhydride der Formel



vorstellen, indessen infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht krystallisiert und gereinigt werden können, so daß die Analysen nicht ganz scharf stimmende Zahlen ergeben.

¹⁾ J. Houben und L. Kesselkaul, diese Berichte **35**, 3696 [1902].

²⁾ J. Houben, diese Berichte **39**, 3219 [1906].

³⁾ J. Houben und H. Pohl, diese Berichte **40**, 1303, 1725 [1907].

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 3219 [1906].

Wie Houben und Pohl gefunden haben¹⁾, lassen sich durch Umsetzung der Salze der Carbitiosäuren mit Alkylsulfaten leicht die Ester der Säuren gewinnen. Doch gelang es vorerst nicht, den auf diese Weise zunächst dargestellten Phenyl-carbitiosäuremethylester zu isolieren, da bei der Destillation Zersetzung eintrat. Wir schrieben dies der zersetzenden Wirkung beigemengten Methylsulfats zu, besonders seitdem I. Bloch und F. Höhn uns dahin deutende Beobachtungen mitgeteilt hatten²⁾. Bei den unten folgenden Versuchen legten wir daher den größten Wert auf eine möglichst vollständige Befreiung der Carbitiosäureester von Methylsulfat vor der Destillation und kamen in der Tat nunmehr zu besseren Resultaten. Es gelang uns, eine Reihe von Estern der Carbitiosäuren in analysenreinem Zustand zu gewinnen und zu charakterisieren. Es sind schöne, rotgelbe Öle von erträglichem charakteristischem Geruch oder Krystalle von gelber Farbe. Die festen sind an der Luft weit weniger oxydabel, als die empfindlichen flüssigen Ester, krystallisieren gewöhnlich am besten aus Holzgeist und zeigen scharfe Schmelzpunkte.

Die Darstellung der Ester gestaltete sich zu einer außerordentlich bequemen, als wir fanden, daß man direkt von dem carbitiosäuren Halogenmagnesiumsalz ausgehen kann, welches durch Addition von Schwefelkohlenstoff an Organomagnesiumsalze entsteht. Nur muß man vor Zugabe des Alkylsulfats erst mit Eis zersetzen und durch Zufügung einer genügenden Menge Salmiak die entstandene Magnesia in Lösung bringen.

Experimentelles.

Methyl-carbitiosäure-methylester (Perthio-essigsäure-methylester), $\text{CH}_3\text{CS.S.CH}_3$.

8.6 g Magnesium in Spanform wurden mittels 50 g Methyljodids in ca. 150 ccm trocknen Äthers aufgelöst und bei Eiskälte allmählich mit 31.7 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Nach etwa 15 Stunden wurde das entstandene Carbitionat mit Eis versetzt, die sich ausscheidende Magnesia mit Salmiak in Lösung gebracht und die aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit durch Glaswolle filtriert, sodann die ätherische Schicht abgehoben und die wäßrige 2—3 mal mit Äther ausgezogen. Dies geschieht zur Entfernung nachher sehr störend wirkender Nebenprodukte. Allerdings läßt sich nicht vermeiden, daß etwas Carbitionat in den Äther übergeht.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3226 [1906].

²⁾ Vergl. die Dissertation von F. Höhn: Untersuchungen über Wasserstoffpersulfid (Berlin 1909), S. 40.

Die ausgeätherte, rotgelbe Lösung wurde mit 22.2 g Methylsulfat geschüttelt. Es schied sich fast momentan ein rotgelbes Öl aus, das gründlich ausgeäthert, sodann der Wasserdampf-Destillation unterworfen wurde. Dadurch wird überschüssiges Methylsulfat schnell zerstört, allerdings auch ein namhafter Teil des Esters in ein rotbraunes Harz übergeführt. Das Destillat wurde ausgeäthert, die ätherischen Extrakte mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert und zwar nach Verjagen des Äthers unter vermindertem Druck. Durch zweimalige Destillation gewinnt man den Ester rein. Er bildet ein rotgelbes Öl und siedet unter 95 mm Druck bei 80—81°, unter 70 mm bei 71°; bei gewöhnlichem Druck zeigt er den Sdp. 142° und siedet in reinem Zustande fast unzersetzt, vorausgesetzt, daß man ihn vor dem Sauerstoff der Luft schützt, der ihn selbst bei Zimmertemperatur so rasch angreift, daß sich sofortiges Einschmelzen des Esters unmittelbar nach der Destillation empfiehlt. $d_4^{21} = 1.096$.

0.1695 g Sbst.: 0.2108 g CO₂, 0.0866 g H₂O. — 0.1637 g Sbst.: 0.7219 g SO₄Ba.

C₃H₆S₂. Ber. C 33.91, H 5.69, S 60.39.
Gef. » 33.92, » 5.72, » 60.55.

Zu den Analysen ist zu bemerken, daß das analysierte Material unmittelbar nach der Destillation auf Glaskügelchen abgezogen wurde. Die Schwefelbestimmung wurde nach Carius ausgeführt und die Substanz längere Zeit mit der Salpetersäure auf 280° erhitzt. Da die Substanz sauerstofffrei ist, ließ sich eine Totalanalyse ausführen. Die gefundenen Werte ergeben addiert 100.19.

Die Ausbeute betrug 3 g an reinem Ester. Wir haben später noch 200 g Methyljodid auf Perthioessigsäure-methylester verarbeitet und entsprechende Ausbeute erhalten. Dieselbe läßt sich aber anscheinend bedeutend verbessern, wenn das Übertreiben des Esters mit Wasserdampf vermieden und nur solange Dampf eingeleitet wird, bis das dem rohen Ester beigemengte Methylsulfat zerstört ist. Der Ester löst sich in organischen Lösungsmitteln mit rotgelber Farbe.

Äthyl-carbithiosäure-methylester (Perthio-propionsäure-methylester), CH₃.CH₂.CS.S.CH₃.

Zur Darstellung des Äthyl-carbithiosäure-methylesters wurde von 50 g Äthylbromid, 11.2 g Magnesium, 35 g Schwefelkohlenstoff, 200 ccm Äther und 28.9 g Methylsulfat ausgegangen, im übrigen ganz in derselben Weise, wie bei der Darstellung des geschwefelten Essigesters verfahren.

Der Ester bildet ein rotgelbes, charakteristisch riechendes Öl vom Sdp. 92—93° bei 70 mm und von 47° bei 11 mm Druck. In reinem Zu-

stande läßt er sich bei Luftabschluß auch unter gewöhnlichem Druck destillieren und siedet dann bei 159—160°. $d_4^{21} = 1.047$.

0.0826 g Sbst.: 0.1202 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — 0.0676 g Sbst.: 0.0991 g CO₂, 0.0424 g H₂O. — 0.1916 g Sbst.: 0.7460 g SO₄Ba (Carius'sche Methode).

C₄H₈S₂. Ber. C 39.94, H 6.71, S 53.35.

Gef. » 39.69, 39.98, » 6.77, 7.02, » 53.16.

Die Ausbeute an reinem Ester betrug wieder nur etwa 3 g. Denn auch hier verharzt bei der Destillation mit Wasserdampf ein beträchtlicher Anteil des Esters. Er löst sich in den meisten organischen Solvenzien mit rotgelber Farbe.

Benzyl-carbithiosäure-methylester (Perthio-phenylessigsäure-methylester), C₆H₅.CH₂.CS.S.CH₃.

Es wurde von 50 g Benzylchlorid, 9.6 g Magnesium, 30.1 g Schwefelkohlenstoff und 24.9 g Methylsulfat ausgegangen und wie in den beiden eben beschriebenen Fällen verfahren. Besonderer Wert ist darauf zu legen, daß die mit Eis und Salmiak versetzte Carbithionatlösung gründlich ausgeäthert wird. Denn sonst ist der bei der Destillation zu gewinnende Ester stark mit Dibenzyl verunreinigt, das sich nur schwer abtrennen läßt. Allerdings ist die Extraktion mit ziemlichen Verlusten verbunden, da sich das benzylcarbithiosäure Magnesiumchlorid, C₆H₅.CH₂.CS.S.MgCl, beträchtlich in Äther löst und also der wäßrigen Lösung merkbar entzogen wird. Da der Ester außerdem schwerer mit Wasserdampf flüchtig ist als die beiden beschriebenen Ester der Fettreihe, findet bei der Destillation im Dampfströme eine stärkere Verharzung statt. So erhielten wir aus 200 g Benzylchlorid nur 7 g reinen Ester. Sdp. 149° bei 12 mm Druck. Unter gewöhnlichem Druck destilliert er bei ca. 280°, zersetzt sich bei der Destillation indessen fast vollständig. $d_4^{24} = 1.1389$.

0.1204 g Sbst.: 0.2623 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.1492 g Sbst.: 0.3731 g SO₄Ba (Carius'sche Methode).

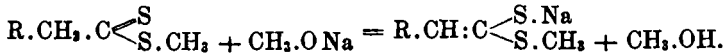
C₉H₁₀S₂. Ber. C 59.28, H 5.53, S 35.19.

Gef. » 59.42, » 5.50, » 34.34.

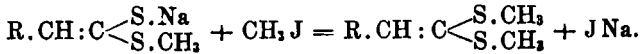
Die Substanz ist ein rotgelbes, in fast allen organischen Solvenzien lösliches Öl, dessen Geruch außer der den Carbithiosäureestern zukommenden Eigenart entfernt an den des Phenylessigesters erinnert.

Wir sind damit beschäftigt, eine Reihe anderer Ester der Carbithiosäuren darzustellen und sie auf ihre Reaktionen zu untersuchen. Unter anderem interessiert es uns, zu erfahren, ob die Carbithiosäureester, die eine Methylen- oder Methingruppe der CS.SCH₃-Gruppe

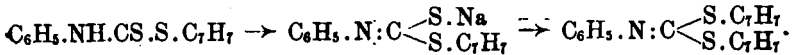
benachbart enthalten, mit alkoholischem Natron entsprechend der folgenden Gleichung umgewandelt werden können:



Läßt sich diese Umsetzung verwirklichen, so würde man das Natriumatom der entstandenen Verbindung leicht durch Methyl im folgenden Sinne ersetzen können:



Ähnliche Beobachtungen haben Fromm und M. Bloch¹⁾ beim Phenylthiocarbaminsäure-benzylester gemacht, den sie mit alkoholischer Natronlauge und Benzylchlorid in den Phenylimido-dithiokohlensäuredibenzylester verwandeln konnten:



Die von Pummerer, sowie von Fromm und Raiziss²⁾ bezüglich der Tautomerie von Sulfoxyden, die ein der SO-Gruppe benachbartes Methylene oder Methin enthalten, gemachten Erfahrungen und die von denselben Autoren studierten Beziehungen zwischen Sulfiden und Sulfoxyden sollen dabei zunächst Berücksichtigung finden.

395. Ladislaus von Szathmáry: Das Oxy-thioresorcin³⁾.

(Eingegangen am 8. August 1910.)

Als Oxy-thione bezeichne ich die den zweiwertigen Phenolen ähnlichen Verbindungen, welche eine (OH) und eine (SH) Gruppe enthalten. Von diesen Verbindungen sind bis jetzt das Oxy-thiopyrocatechin und das Oxy-thiohydrochinon dargestellt worden. Das erstere wurde von Haitinger⁴⁾ erhalten und ist unter den Namen 1.2-Phenolthiol, 2-Mercapto-1-oxy-benzol oder Thiolpyrocatechin beschrieben; das zweite gewann Leuckart⁵⁾. Haitinger erhielt das Oxythiolpyrocatechin aus dem Natriumsalze des Dioxy-phenyldisulfids mittels Natriumamalgam. Auch die Darstellung des Leuckartschen Oxythiohydrochinons ist eine sehr umständliche. Die Verbindung, in

¹⁾ Diese Berichte **32**, 2212 [1899]. ²⁾ Ann. d. Chem. **374**, 90 [1910].

³⁾ Abhandlung aus dem Allg. Chem. Lab. des Königl. Josefs-Polytechnikums in Budapest.

⁴⁾ Haitinger, Wiener Monatsh. f. Chem. **4**, 170.

⁵⁾ Leuckart, Journ. f. prakt. Chem. [2] **41**, 193.