

**394. Richard Anschütz und Engelbert Rhodius:
Über Dithiosalicylid.**

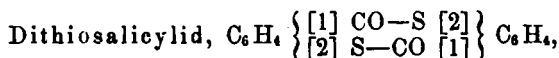
(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. Oktober 1914.)

Im Verlaufe unserer Arbeiten über die Verwendung acetylierter Thiocarbonsäurechloride zu Kernsynthesen beschäftigten wir uns auch mit der Zersetzung der von O. Hinsberg¹⁾ beschriebenen Acetylthiosalicylsäure, des Thioaspirins, durch Destillation unter vermindertem Druck. Durch Erhitzen des Produktes der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Thiosalicylsäure unter gewöhnlichem Druck hatte bereits 1909 Fritz Mayer²⁾ Phenyldisulfid (Schmp. 60—61°) und Thioxanthon (Schmp. 209°) erhalten. Zwei weitere Zersetzungsprodukte konnten wir durch Vornahme des Erhitzens unter vermindertem Druck gewinnen: das Dithiosalicylid und eine Substanz der Formel $C_{14}H_8S_2$, in der vielleicht ein Dibenzothiophthen vorliegt.

Man erhitzt rohes Thioaspirin (50 g) unter etwa 15—17 mm Druck in einem Destillationskolben mit angeschmolzener Vorlage mit freier Flamme, da bei Anwendung eines Bades die erforderlichen Hitzegrade nicht genügend rasch erreicht werden. Bei 130° beginnt die Abspaltung von Essigsäure und Essigsäureanhydrid, gleichzeitig sublimiert unzersetztes Thioaspirin. Sobald die Hauptmenge von Essigsäure und Essigsäureanhydrid übergegangen ist, so verdickt sich der Kolbeninhalt, und das Thermometer steigt ziemlich rasch. Bei etwa 190—200° geht ein gelb gefärbtes, schnell erstarrendes Destillat über, das in der Hauptsache aus dem bei 60—61° schmelzenden Phenyl-disulfid, $(C_6H_5)_2S_2$, und zwei anderen Substanzen besteht, von denen die eine das Dithiosalicylid bei 173°, die andre das Dibenzothiophthen (?) bei 216° schmilzt. Erst bei 230—300° geht unter teilweiser Verkohlung des Rückstandes das Thioxanthon über.

Phenyldisulfid, Dithiosalicylid und Dibenzothiophthen (?) trennt man durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig und verdünnter Essigsäure. Die Mutterlauge werden mit Wasser gefällt und die getrockneten Niederschläge mit Petroläther fraktioniert extrahiert.



krystallisiert aus Eisessig bei langsamem Abkühlen der Lösung in prismatischen Krystallen, aus verdünnter Essigsäure in feinen, anscheinend rechtwinkligen Blättchen. Die Analysen und Molekular-

¹⁾ B. 43, 654 [1910].

²⁾ B. 42, 1133 [1909].

gewichtbestimmungen des Dithiosalicylides beweisen die Formel $C_{14}H_8S_2O_2$.

0.1846 g Sbst.: 0.4148 g CO_2 , 0.0471 g H_2O . — 0.1545 g Sbst.: 0.3495 g CO_2 , 0.0396 g H_2O . — 0.2388 g Sbst.: 0.4144 g SO_2 , Ba nach Carins.

$C_{14}H_8S_2O_2$. Ber. C 61.72, H 2.96, S 23.56.

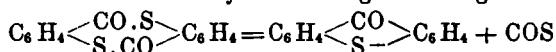
Gef. » 61.28, 61.69, » 2.83, 2.85, » 23.83.

Die Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform gaben folgende Werte:

0.4036 g Sbst.: 22.25 g $CHCl_3$, 0.229° Siedepunkts-Erhöhung. — 0.7552 g Sbst.: 22.25 g $CHCl_3$, 0.432° Siedepunkts-Erhöhung. K = 36.6.

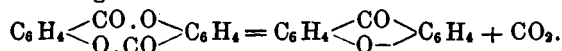
$C_{14}H_8S_2O_2$ Ber. M 272.3. Gef. M 289.9, 287.6

Das Dithiosalicylid ist leicht löslich in Eisessig und Chloroform, es ist unlöslich in Sodalösung und in verdünnter Natronlauge. Durch kochende konzentrierte Natronlauge wird es dagegen allmählich aufgespalten und geht in Lösung. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich die Thiosalicylsäure aus, die rasch teilweise zu Dithiosalicylsäure oxydiert wird. Der Schmelzpunkt des Dithiosalicylides ist nicht scharf. Bei sehr langsamem Erhitzen schmilzt es schon bei etwa 169—170°, bei rascherem Erhitzen bei etwa 175°. Der unscharfe Schmelzpunkt des Dithiosalicylides ist wohl darauf zurückzuführen, daß das Dithiosalicylid schon bei 160° anfängt allmählich in Thioxanthon überzugehen. Beim Erhitzen auf 200—300° verwandelt sich der größte Teil des Dithiosalicylides unter Verkohlung des Rückstandes in Thioxanthon. Man hat daher das Dithiosalicylid bei der Bildung des Thioxanthon aus Acetyl-thiosalicylsäure als Zwischenprodukt anzusehen. Bei der Entstehung des Thioxanthon aus Dithiosalicylid sollte gemäß folgender Gleichung:



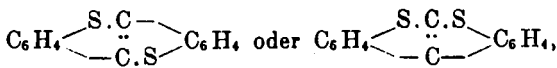
Kohlenoxysulfid auftreten, dessen Entstehung wir indessen noch nicht experimentell festgestellt haben.

Die Bildung des Thioxanthon aus Acetyl-thiosalicylsäure entspricht der Bildung des Xanthon oder Diphenylenketon-oxyds aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid, die W. H. Perkin sen. auffand bei dem Versuch, auf diesem Wege das Salicylsäureanhydrid zu gewinnen. Er nimmt dabei die Bildung von Salicylid als Zwischenprodukt an und drückt demgemäß die Entstehung des Diphenylenketon-oxyds durch folgende Gleichung aus:

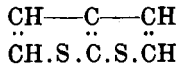


W. H. Perkin destillierte die Acetyl-salicylsäure bei gewöhnlichem Druck und arbeitete so über das Salicylid heraus. Wir werden versuchen, durch Destillation des Aspirins unter vermindertem Druck das Disalicylid festzuhalten.

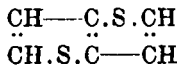
Dibenzothiophthen,



nennen wir die Substanz, die neben Phenyldisulfid und Dithiosalicylid bei der Destillation des Thioaspirins unter vermindertem Druck auftritt. Wir vergleichen sie dabei mit dem als Einwirkungsprodukt von Phosphortrisulfid auf Citronensäure¹⁾ oder von Schwefel auf Acetylen in der Hitze²⁾ entstehenden Thiophthen, für das neben der Formel:



unserer Ansicht nach auch die Formel:



in Betracht zu ziehen ist.

Das Dibenzothiophthen krystallisiert aus Eisessig in dünnen, silberglänzenden, bei 216° schmelzenden, anscheinend rhombischen Blättchen. Analysen und Molekulargewichtsbestimmung sprechen für die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{S}_2$.

0.1619 g Subst.: 0.4108 g CO_2 , 0.0492 g H_2O . — 0.1106 g Subst.: 0.2821 g CO_2 , 0.0345 g H_2O . — 0.1672 g Subst.: 0.3274 g SO_4Ba nach Carius.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{S}_2$. Ber. C 69.94, H 3.36, S 26.70.

Gef. » 69.20, 69.56, » 3.38, 3.47, » 26.87.

0.3548 g Subst.: 21.2 g CHCl_3 : 0.268° Siedepunkts-Erhöhung.. K = 36.6.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{S}_2$. Ber. M 240. Gef. M 229.

Mit Isatin und Schwefelsäure gibt das Dibenzothiophthen nach einigem Stehen die Indopheninreaktion, eine schöne blaue Färbung.

Ob diese Verbindung, die wir als Dibenzothiophthen auffassen und die einem Dithioanthrachinon isomer wäre, identisch ist mit dem bei 208° schmelzenden Tolallyldisulfid C. Paulys³⁾, entstanden durch Destillation von gechlortem Benzylsulfür, bleibt noch zu untersuchen.

Ich habe diese vorläufige Mitteilung veröffentlicht, die noch eine Reihe von Fragen unbeantwortet läßt, da mein Mitarbeiter und Privatassistent Engelbert Rhodius als Wachtmeister-Leutnant der Feldartillerie am Krieg in Frankreich teilnimmt. R. Anschütz.

¹⁾ A. Biedermann und P. Jacobson, B. 19, 2444 [1886].

²⁾ Georges Capelle, Bl. [4] 8, 150 [1908].

³⁾ A. 167, 187 [1873].