

$[\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)_2]\text{Na}$ erkennen läßt, doch ist wegen der Unlöslichkeit in Wasser eine erschöpfende Formulierung zunächst nicht möglich.

Auffallend ist die besondere Rolle, welche hier das Natrium spielt, insofern als Kalium oder Ammonium anstelle von Natrium unter sonst gleichen Bedingungen zwar ähnliche, aber unbeständigere Produkte in viel geringerer Ausbeute liefern. Ein analoges Lithium-Salz konnte nicht einmal spurenweise hergestellt werden. Der saure Eisen(3)-Milchsäure-Komplex bildet demnach mit Natrium ein besonders schwer lösliches und deshalb beständiges Salz.

Beim Erhitzen auf etwa 300° zerfällt unser Natriumsalz unter Abspaltung von Acetaldehyd und Bildung aldolartiger Kondensationsprodukte. Sehr charakteristisch ist die Empfindlichkeit gegen direktes Sonnenlicht. Es tritt dabei sofort Aldehyd aus, und der Rückstand färbt sich ocker braungelb.

Will man mit Hilfe dieses Salzes die Gärungsmilchsäure in komplizierteren Gemischen nachweisen oder daraus abtrennen, so empfiehlt es sich, das Eisenchlorid in nicht zu großem Überschuß über die schätzungsweise erforderliche Menge anzuwenden, mit Soda deutlich alkalisch zu machen und dann mit Essigsäure anzusäuern. Beim Einengen auf dem Wasserbad bildet sich dann im Verlauf einiger Stunden der charakteristische, grünlich-weiße Niederschlag, und zwar schließlich so vollständig, daß z. B. aus den Rückständen der Glycerin Gewinnung (nach W. Connstein¹⁾ und K. Lüdecke) alle Milchsäure abgetrennt werden konnte.

259. Karl W. Rosenmund und Herbert Harms: Das am Ringkohlenstoff gebundene Halogen und sein Ersatz durch andere Substituenten. II. Mitteilung: Ersatz des Halogens durch OH, SH, SeH.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin]

(Eingegangen am 6. August 1920.)

In der I. Mitteilung²⁾ haben Rosenmund und Struck über den Ersatz des am Ringkohlenstoff gebundenen Halogens durch die Carboxylgruppe berichtet. Dieser Ersatz gelang durch Umsetzung der betreffenden Halogenverbindung mit cyanwasserstoffsäuren Salzen bei Gegenwart von Kupfer. Im Verfolg dieser Untersuchung würden nun Versuche angeschlossen, das Halogen durch andere Substituenten zu ersetzen. Sie erstrecken sich auf die Einführung von Schwefel und Selen einer-

¹⁾ B. 52, 1385 [1919].

²⁾ B. 52, 1749 [1919].

seits, von Hydroxyl anderseits. Ersteres gelang durch Umsetzung mit Rhodaniden bzw. Selencyaniden, letzteres durch Einwirkung von Halogenverbindungen auf Alkalien und Neutralsalze schwacher Säuren. Da die Darstellung von Phenolen aus Halogenverbindungen mittels Alkalien inzwischen durch verschiedene Veröffentlichungen, insbesondere in der Patentliteratur beschrieben ist, so beschränken wir uns im Folgenden auf die Wiedergabe der Versuche mit Neutralsalzen. In diesem Falle bilden sich zunächst Phenolester gemäß dem Schema:



Diese werden im Laufe der Reaktion verseift, so daß die Lösung saure Reaktion annimmt. Die Umsetzung kommt infolgedessen nach geraumer Zeit zum Stillstand, setzt aber sofort wieder ein, sobald der Säureüberschuß durch Zusatz von Alkali abgestumpft wird. Auf diese Weise gelingt es, die gesamte Halogenverbindung umzusetzen. Arbeitet man zwecks Erzielung höherer Temperaturen im geschlossenen Gefäß, so setzt man zur Neutralisierung der entstehenden Säure Calciumcarbonat hinzu. Im übrigen wurden Natriumacetat und Borax verwendet, und die Vermutung bestätigte sich dahin, daß besonders beim Natriumacetat sich in guter Ausbeute Phenol isolieren ließ.

Die aktivierende Fähigkeit des Kupfers ist hier sehr deutlich zu erkennen; denn Couper¹⁾ und Fittig²⁾ hatten selbst nach wochenlangem Erhitzen des Gemisches von Brom-benzol und Kalium- bzw. Silberacetat-Lösung ohne Kupferzusatz keine Halogenabspaltung bemerken können.

Ebenso konnte aus *o*-Chlor-benzoesäure nach 9–10-tündigem Erhitzen mit Natriumacetat und Kupfer auf 140–150° mit 85 % Ausbeute und aus *o*-Brom-benzoesäure am Rückflußkühler mit β -naphthalinsulfosaurem Natrium in fast quantitativer Ausbeute Salicylsäure gewonnen werden.

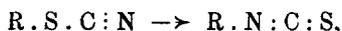
Es war nun interessant zu erfahren, wie die Reaktion in einem wasserfreien Lösungsmittel verlaufen würde. Als solches sollte geschmolzenes Alkaliacetat genommen werden. Da die Schmelzpunkte reinen Kalium- und Natriumacetats zu hoch liegen (293° bzw. 319°), wurde durch sukzessives Zugeben von Natrium- zu Kaliumacetat in abgewogenen Mengen ein schon bei 226° schmelzendes Gemisch hergestellt (2 g Kaliumacetat + 1.4 g Natriumacetat), in dem die Umsetzung vorgenommen wurde. Die Eliminierung des Halogens erfolgte auch hier restlos, aber es zeigte sich, daß die Reaktion weiter gegangen war, so daß Phenyl-salicylsäure gebildet wurde. Ob

¹⁾ Couper, A. 104, 225 [1857]. ²⁾ Fittig, A. 121, 363 [1862].

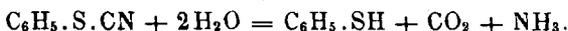
diese nun durch Reaktion von Salicylsäure mit *o*-Chlor-benzoesäure und Kohlensäure-Abspaltung oder durch Kondensation von 2 Mol. Salicylsäure zu Salol und Umlagerung in Phenyl-salicylsäure entstanden ist, sei hier nicht entschieden.

Ausführlich wurde die Möglichkeit untersucht, durch Reaktion mit Rhodaniden Schwefelverbindungen zu erhalten. Vom 2,4-Dinitro-brombenzol war schon bekannt, daß es schon beim einstündigen Kochen seiner methylalkoholischen Lösung mit Kaliumrhodanid in 2,4-Dinitro-phenylrhodanid übergeht¹⁾. Es war zu erwarten, daß andere Halogenverbindungen nicht so spielend leicht reagieren und daß bei den erforderlichen hohen Temperaturen auch noch weitere Umsetzungen stattfinden würden.

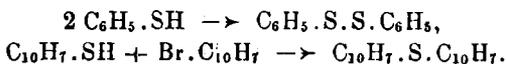
Das aus Brom-benzol zu erwartende Rhodanphenyl, C_6H_5SCN , verhält sich ähnlich wie die Alkylrhodanester²⁾. Diese lagern sich beim Erhitzen auf 180—185° in die isomeren Senföle um:



und von diesen ist bekannt, daß sie sich entschwefeln lassen. Phenylsenföl gibt beim Erhitzen mit Kupfer oder Zinkstaub Benzonitril, da das primär entstandene Phenylisonitril sich in dieses umlagert. Es war aber überraschend, als aus dem Reaktionsgemisch von Brombenzol mit Rhodansalzen diese Verbindung isoliert wurde, da ein Metall doch nicht vorliegt, das den Schwefel binden könnte. Bemerkenswert ist, daß die Nitrile nur dann isoliert werden konnten, wenn in Pyridinlösung gearbeitet wurde. In wäßrig-alkoholischer Lösung erfolgt die Spaltung des Rhodanids in anderem Sinne, bevor die Umlagerung in das Senföl sich vollziehen kann, und zwar so, daß das Rhodanid mit dem im Überschuß befindlichen Wasser in Mercaptan und Cyansäure, d. h. bei der hohen Temperatur Ammoniak und Kohlendioxyd, zerfällt:



Die durch Zersetzung der Rhodanide gebildeten Mercaptane hatten nun zwei Möglichkeiten zur weiteren Reaktion: entweder entstand durch Oxydation zweier SH-Gruppen ein Disulfid, oder es reagierte das Mercaptan mit unverbrauchtem Halogen unter Bildung von Monosulfiden:

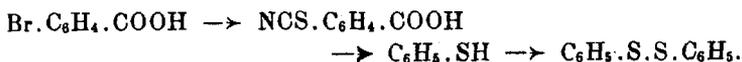


In einem Fall wurde versucht, durch Sauerstoff Entwicklung in der Reaktionsflüssigkeit die Oxydation des Mercaptans zum Disulfid

¹⁾ Austen und Smith, Am. 8, 90; C. 1886, 820.

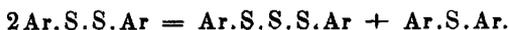
²⁾ Richter, Organ. Chemie, 11. Aufl., Bd. II, S. 107.

zu begünstigen (durch Zusatz von BaO_2) Der erwünschte Erfolg trat nicht ein, wohl aber in merklichem Umfange eine Entcarboxylierung der erwarteten Säure, bezw. des Ausgangsmaterials:



Aus 6 g *p*-Brom-benzoessäure wurden so 0.35 g Diphenyl disulfid erhalten = 11 %.

Eine weitere Komplikation liegt darin, daß aromatische Disulfide beim längeren Erhitzen auf höhere Temperatur sich so zersetzen, daß aus 2 Mol. Disulfid 1 Mol. Trisulfid und 1 Mol. Monosulfid entsteht:



Eine vorherige Bildung von Disulfid ist also immer anzunehmen, wenn Trisulfid gefunden wurde. Dieses wird nicht als solches isoliert, sondern durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler in Mercaptan verwandelt.

Die vorerwähnte Arbeit von Rosenmund und Struck enthielt als Versuchsergebnis die Mitteilung, daß andere Metalle außer dem Kupfer die Umsetzung von aromatischen Halogenverbindungen nicht zu katalysieren vermögen. Es war hierbei übersehen worden, daß Ullmann umfangreiche Versuche über den katalytischen Einfluß zahlreicher Metalle angestellt hatte und zu dem Resultat gekommen war, daß außer dem Kupfer auch andere Metalle eine wenn auch schwächere Wirkung ausüben.

Unser abweichender Befund erklärt sich leicht aus der Tatsache, daß Ullmann seine Versuche mit *o*-Chlor-benzoessäure¹⁾, also einer Verbindung mit verhältnismäßig labilem Halogen, angestellt hatte, während wir vom *p*-Brom-toluol ausgingen, bei welcher Verbindung die schwache katalytische Kraft der übrigen Metalle nicht ausreichend war, eine Umsetzung zu bewirken, während sie bei der *o*-Chlor-benzoessäure genügte.

Versuche.

Ersatz von Halogen durch Hydroxyl.

1. Verhalten von *o*-chlor-benzoësaurem Kalium in der Acetat-Schmelze.

5 g der oben erwähnten Mischung von Kalium- und Natriumacetat wurden mit 1.5 g *o*-chlor-benzoësaurem Kalium und etwas Kupferbronze 5 Stdn. auf 245–255° erhitzt (Metallbad) Die erkaltete bräunliche Schmelze wurde in Wasser gelöst, vom Kupfer abfiltriert

¹⁾ Ullmann, A. 355, 315, 321 [1907].

und zwecks Reinigung mit Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung wurde darauf mit 20-proz. Schwefelsäure angesäuert, zweimal ausgeäthert, und der Äther mit Sodalösung durchgeschüttelt. Aus der Sodalösung wurde mit Schwefelsäure die gesuchte Säure in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Die saure Lösung wurde danach nach Volhard titriert (64.2 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃), wobei sich eine 85-proz. Umsetzung des Halogens berechnete.

Der ätherische Auszug der angesäuerten Lösung hinterließ beim Abdunsten eine sauer reagierende, braune Flüssigkeit, die nach eintägigem Stehen an der Luft zu einer weißlichen Masse erstarrt war. Diese löste sich in siedendem Wasser und schied sich daraus als milchige Trübung, dann in Blättchen krystallisiert ab, die bei 113—114° schmolzen und demnach Phenyl-salicylsäure, C₆H₅.O.C₆H₄.COOH, sein konnten.

Bei der Verbrennung ergab die Substanz folgende, mit dieser Vermutung in Einklang stehende Zahlen:

0.1859 g Sbst.: 0.4962 g CO₂, 0.0802 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₃. Ber. C 72.88, H 4.71.

Gef. » 72.82, » 4.83.

Diese Zahlen stimmen also auf Phenyl-salicylsäure. Um die Säure jedoch völlig sicher als Phenyl-salicylsäure zu charakterisieren, wurden 0.2 g mit 3 g konz. Schwefelsäure 24 Stdn. stehen gelassen. Beim Eingießen in Wasser schied sich dann eine amorphe, weiße Masse ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lange, sehr feine, seidenglänzende Nadeln bildete, die bei 174° schmolzen und in allen Eigenschaften mit Xanthon übereinstimmen¹⁾.

2. Salicylsäure aus *o*-Chlor-benzoesäure durch Umsetzung mit Neutralsalzen.

5 g *o*-chlor-benzoesaures Kalium wurden mit 7 g Natriumacetat, 20 ccm Wasser und $\frac{1}{2}$ g Kupferacetat 9—10 Stdn. auf 140—150° im Bombenrohr erhitzt. Der Druck in der Röhre war nicht erheblich, die Flüssigkeit durch Kupferfitter getrübt. Die Lösung wurde filtriert, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Dem Äther wurden dann mit 20-proz. Sodalösung die darin enthaltenen Säuren entzogen und diese aus der Sodalösung durch verd. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Durch Absaugen ließen sich hiernach 3.2 g eines bei 147—148° schmelzenden Gemisches gewinnen. Da dieses Gemisch noch halogenhaltig war, mußte angenommen werden, daß es aus unverbrauchter *o*-Chlor-benzoesäure und Salicylsäure (Prüfung mit FeCl₃) bestand.

¹⁾ C. Graebe, B. 21, 503 [1888].

Die Trennung der beiden Säuren erfolgte durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Calciumsalze.

Eine Prüfung mit bekannten Mengen Ausgangsmaterial ergab die Möglichkeit einer guten Trennung der beiden Säuren durch Kochen mit überschüssiger Kalkmilch. Aus einem Gemisch von 0.5 g $C_6H_4Cl.COOH$ und 0.5 g $C_6H_4(OH).COOH$ konnten 0.5 g *o*-Chlor-benzoesäure (Schmp 137°) ohne Umkrystallisation und 0.45 g Salicylsäure zurückerhalten werden. Letztere schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren bei 157.5°.

Aus 2 g des oben erhaltenen Säuregemisches wurden so 1.65 g Salicylsäure erhalten. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß nach dieser Methode nur 90 % wiedergefunden werden, berechnet sich die Ausbeute zu ca. 83 %.

Ein anderer Versuch wurde mit Borax angesetzt, da auch hier zu erwarten war, daß die primär entstehende acylierte Säure sich leicht verseifen würde. Die Versuchsbedingungen waren wie oben, nur wurde von 3.5 g Kaliumsalz und 7 g krystallisiertem Borax ausgegangen. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Säuregemisches lag in diesem Fall schon bei 120.5–121°, und die Menge der nach obigem Verfahren isolierten Salicylsäure betrug nur 55 %.

3. Salicylsäure aus *o*-Brom-benzoesäure durch Umsetzung mit Neutralsalzen.

1 g *o*-brom-benzoesaures Natrium und 1.2 g β -naphthalinsulfosaures Natrium wurden in 5 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von etwas Naturkupfer C am Rückflußkühler erhitzt. Nach kurzer Zeit wurde die Flüssigkeit stark sauer. Ein Tropfen der Lösung gab nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Filtrieren mit Silbernitrat eine reichliche Fällung von Silberbromid. Man neutralisierte mit Soda, erhitzte weiter und wiederholte das Neutralisieren so oft erforderlich. Nach ungefähr 4 Stunden war die Reaktion beendet. Man verdünnte etwas mit Wasser, filtrierte und säuerte mit Schwefelsäure an. Beim Erkalten schied sich die Salicylsäure in weißen Nadeln ab, die sofort den Schmp. 154° zeigten und mit Eisenchlorid sich dunkel violett färbten.

In einem besonderen, unter gleichartigen Bedingungen angestellten Versuch mit 1 g Sbst. wurde das abgespaltene Brom titrimetrisch bestimmt. Es wurden gef. 353 mg, statt ber. 358.7 mg. Demnach ist die Umsetzung fast quantitativ verlaufen. Bei Wiederholung des Versuchs ohne Zusatz von Kupfer war nach 14-stündigem Kochen Brom nur in Spuren nachweisbar. Die Lösung reagierte neutral. Nach Zusatz von Kupfer wurde sie jedoch in kurzer Zeit sauer und enthielt reichlich Bromnatrium.

Phenol aus Brom-benzol und Neutralsalzen.

a) mit Natriumacetat.

5 g Brom-benzol, 6 g kryst. Natriumacetat, 0.5 g Calciumcarbonat, 0.5 g Kupferacetat, 10 ccm Wasser und 15 ccm Alkohol wurden ca. 15 Stdn. auf 220—240° und zuletzt 5 Stdn. auf 270—280° erhitzt.

Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, der Äther mit Natronlauge durchgeschüttelt, getrocknet und verdampft. Er hinterließ eine halogenfreie, charakteristisch riechende Flüssigkeit, die nicht weiter untersucht wurde. Die Natronlauge wurde nach dem Ansäuern wiederum ausgeäthert und nach dem Trocknen des Äthers und Verdampfen wurden 1.5 g des zu langen, dünnen farblosen Nadeln erstarrenden Phenols erhalten, das alle typischen Reaktionen zeigte und sich durch Erwärmen mit Benzoylchlorid und Natronlauge nach Schotten-Baumann auch in Benzoyl-phenol vom Schmp. 70° verwandeln ließ.

Ausbeute an Phenol: 1.5 g = 50%.

b) mit Borax.

10 g Brom-benzol, 14 g kryst. Borax, 0.8 g Kupferacetat, 20 ccm Wasser und 15 ccm Alkohol wurden im Einschlußrohr ca. 12 Stdn. auf 230—240° und 1 Stde. auf 260—270° erhitzt. Auch hier war nur sehr geringer Druck vorhanden. Auf der konzentrierten Salzlösung schwamm ein lichtbraunes, halogenfreies Öl, das nach dem Verdünnen der Gesamtflüssigkeit mit Wasser ausgeäthert wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Natronlauge durchgeschüttelt, der Äther getrocknet und abdestilliert. Die zurückbleibende Flüssigkeit ging bei der fraktionierten Destillation zwischen 170—220° über und wurde nicht näher untersucht.

Die Natronlauge gab nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure und Ausäthern 1.5 g = 25% Phenol.

Austausch von Halogen gegen Schwefel.

1) Umsetzung von Brom-benzol.

10 g Brom-benzol, 9 g Kupferrhodanür und 40 ccm über BaO getrocknetes und destilliertes Pyridin wurden 8—9 Stdn. auf 180° erhitzt. Dann wurde das Pyridin zum größten Teil abdestilliert, und der olige braune Rückstand mit 10-proz. Salzsäure zur Entfernung des Pyridin-Restes verrieben. Das vollständige Abdestillieren des Pyridins ist nicht unbedenklich, da mit ihm leicht andere Verbindungen übergehen, die durch Ansäuern und Ausäthern wieder isoliert werden müssen (s. u.).

Die nach dem Verreiben mit Salzsäure weich und halbfest gewordene Masse von Kupferverbindungen wurde im Schütteltrichter mit Äther extrahiert, worauf sie pulverig wurde. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Unter 13—15 mm Druck gingen bis 100° 0.9 g einer Substanz über, von der durch Ausäthern des mit Salzsäure neutralisierten Pyridin-Destillats noch 0.6 g erhalten wurden. Sie erinnerte im Geruch an Benzonitril und hatte auch einen Siedepunkt, der nahe an dem des Benzonitrils lag. Um es mit diesem sicher zu identifizieren, wurde es mit Schwefelsäure zur Benzoessäure (Schmp. 120.5°) verseift und nach den Angaben von Gabriel und Haymann¹⁾ in Thiobenzamid (Schmp. 114.5—115°) verwandelt.

Weiterhin wurden zwischen 175° und 195° (14 mm) 2.7 g eines gelblichen Öles erhalten, das schon im Kühlrohr erstarrte. Diese Fraktion wurde einmal aus Alkohol umkrystallisiert und lieferte blendend weiße Nadelchen, die bei 60—61° schmolzen und aus Diphenyldisulfid bestehen.

0.1418 g Sbst.: 0.3014 g BaSO₄ (nach Pringsheim)
(C₆H₅)₂S₂. Ber. S 39.39. Gef. S 39.46.

Einen Anhaltspunkt für die Aufarbeitung der gelben Mutterlauge vom Diphenyldisulfid gab die Arbeit von Hinsberg²⁾, der durch 1-stündiges Erhitzen von aromatischen Disulfiden auf etwa 280° eine Zersetzung von 2 Molen Disulfid in 1 Mol. Trisulfid und 1 Mol. Monosulfid festgestellt hatte. Nach seinen Angaben wurde die in Rede stehende Mutterlauge solange mit Zinkstaub und 25-proz. Salzsäure in der Wärme behandelt, als noch durch Bleipapier ein Entweichen von Schwefelwasserstoff konstatiert werden konnte. Als statt der Bräunung eine Gelbfärbung (von Thiophenol-Dämpfen herrührend) auftrat, wurde die Einwirkung unterbrochen. Die entfärbte Lösung wurde vom Zinkstaub abfiltriert, dieser mit Alkohol ausgewaschen und beide alkoholische Lösungen in Wasser gegossen. Das als weiße Trübung ausfallende Öl wurde in Chloroform aufgenommen, mit Natronlauge durchgeschüttelt, vom Chloroform getrennt und die Lauge durch Schütteln mit Äther von den letzten nur schwer sich abtrennenden Chloroform-Tröpfchen befreit. Dann wurde sie mit verd. Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade bis zum Verdampfen des Äthers erhitzt. Die zurückbleibende alkoholische Lösung von Phe-

¹⁾ B. 23, 158 [1890].

²⁾ O. Hinsberg, B. 43, 1875 [1910].

nylmercaptan wurde mit alkoholischem Ammoniak versetzt und über Nacht stehen gelassen. Sie war dann von weißen Krystallen durchsetzt, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 60° schmolzen und offenbar durch Oxydation gebildetes Diphenyldisulfid waren.

Das durch Verdampfen des Chloroforms aus der mit Natronlauge wie oben behandelten Lösung erhaltene aromatisch riechende Öl wurde zwecks Charakterisierung als Diphenylsulfid in Eisessiglösung bromiert. Aus dieser konnten glänzende farblose Blättchen isoliert werden, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 112—112.5° zeigten, mithin *p,p'*-Dibrom-diphenylsulfid waren.

0.1769 g Subst.: 0.1937 g AgBr (nach Carius).

Ber. Br 46.47. Gef. Br 46.60.

Wenn die fraktionierte Destillation im Vakuum vorgenommen wurde, war die Menge des Trisulfids nicht sehr erheblich; wohl aber, wenn bei gewöhnlichem Druck destilliert wurde. Das unzersetzte Disulfid konnte dann durch Ausfrieren von dem öligen Trisulfid getrennt werden (s. u.)

Ausbeute an Benzonitril . . .	1.5 g = 23 %
» » Diphenylsulfid . . .	2.7 » = 39 »
Gesamtausbeute	62 %

2) *p*-Brom-toluol und Rhodansalze.

8 g *p*-Brom-toluol, 5 g Kupferrhodanür, 40 ccm Pyridin und 2 ccm Wasser wurden ca. 12 Stdn. auf 220° und 1 Stde. auf 250° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war sehr starker Druck zu bemerken.

Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, der Äther mit verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt, von den abgeschiedenen braunen Flocken filtriert, getrocknet, verdampft und der Rückstand fraktioniert destilliert.

Die erste Fraktion gieng unter 31 mm Druck von 110—120° über und war vermutlich *p*-Tolunitril. Durch die Beilsteinsche Halogenprobe wurde nachgewiesen, daß sie kein Halogen enthält, durch die Zersetzung mit schmelzendem Natrium das Fehlen von Schwefel und die Anwesenheit von Stickstoff.

Durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade wurde die vorliegende Substanz zu einer weißen, krystallisierenden Verbindung verseift, die noch stickstoff-haltig war, bei 155—156° schmolz, und *p*-Toluylsäure-amid darstellte, wie sich auch aus der Verseifbarkeit zu *p*-Toluylsäure (Schmp. 179.5°) ergab.

Die zweite Fraktion gieng unter 26 mm bei etwa 160° über und erstarrte schon im Rohr des Claisen-Kolbens. Ihr folgte von 170—190° ein dunkelgelbes, aromatisch riechendes Öl. Die beiden Frak-

tionen erstarrten in einer Kältemischung und hinterließen, auf einem Büchner-Trichter scharf abgesaugt, weiße Nadeln, die durch Aufstreichen auf Ton von dem anhaftenden gelben Öl möglichst befreit und durch Umlösen aus Alkohol gereinigt wurden. Sie schmolzen dann bei 56—57°, wie in der Literatur für 4,4'-Dimethyl-diphenylsulfid angegeben ist.

0,1953 g Sbst : 0,2144 g BaSO₄ (nach Pringsheim).

C₁₄H₁₄S. Ber. S 14,97. Gef. S 15,08.

Das von Di-*p*-tolylsulfid abgesaugte Öl wurde wie oben aufgearbeitet. Aus der angesäuerten Natronlauge konnte durch Ausäthern die starke, milchige Trübung entfernt werden. Der Äther wurde getrocknet und verdampft. Die zurückbleibende wasserklare Flüssigkeit erstarrte beim Abkühlen zu Krystallen vom Schmp. 42,5—43°, war mithin Thio-*p*-kresol. Der Geruch dieser Verbindung ist sehr charakteristisch und für ein Mercaptan geradezu angenehm zu nennen.

Der Rest des Mercaptans wurde in Alkohol gelöst, und die Lösung bis zum Verdunsten des Lösemittels an der Luft stehen gelassen. Der Rückstand war völlig geruchlos und wies den für Di-*p*-tolyl-disulfid angegebenen Schmp. 46° auf.

In fester Form konnte das Di-*p*-tolyltrisulfid¹⁾ nicht erhalten werden, da offenbar die Mischung der beiden leicht schmelzbaren Verbindungen C₇H₇.S.C₇H₇ (s. o.) und C₇H₇.S₃.C₇H₇ schon bei spurenweiser Verunreinigung der einen Verbindung mit der anderen flüssig bleibt. Daß tatsächlich eine solche Mischung vorlag, konnte durch Verdampfen des Lösemittels der mit Natronlauge durchgeschüttelten Chloroform-Lösung festgestellt werden, die die durch Ausfrieren nicht entfernten Anteile des Di-*p*-tolylsulfids enthielt. Die zurückbleibende Flüssigkeit erstarrte bald und gab nach dem Umlösen aus Alkohol weiße Krystalle, deren Schmp. 56,5° mit dem des Di-*p*-tolylsulfids übereinstimmt.

Daß in diesem Fall überhaupt kein Disulfid isoliert werden konnte, wird durch die Beobachtung, daß sich Di-*p*-tolyl-disulfid beim Sieden viel leichter zersetzt, als Diphenyl-disulfid, nahegelegt²⁾

3) *o*-Brom-toluol und Rhodansalze.

10 g *o*-Brom-toluol, 6 g Kupferrhodanür und 40 ccm Pyridin wurden 10 Stdn. auf 195—210° erhitzt. Aufarbeitung wie oben. Das *o*-Tolunitril wurde als *o*-Toluylsäure-amid vom Schmp. 142° und als

¹⁾ Holmberg, B. 43, 226 [1910].

²⁾ Otto und Rössing, B. 19, 3130 [1886].

o-Toluylsäure selbst (Schmp. 102—103°) charakterisiert (1.5 g). Die zweite Fraktion wurde unter 12 mm von 180—205° aufgefangen und ohne Ausfrierenlassen direkt in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert (3 g), wobei unbedingt am Rückflußkühler gearbeitet werden muß. Aus der Chloroform-Lösung wurde Di-*o*-tolylsulfid (Schmp. 63°) isoliert.

0.2144 g Sbst.: 0.2359 g BaSO₄ (nach Carius).

C₁₄H₁₄S. Ber. S 14.97. Gef. S 15.12.

Die Natronlauge gab nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure eine ölige Abscheidung, die mit Äther aufgenommen wurde.

Zur Überführung in Di-*o*-tolylsulfid wurde das Mercaptan in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach eintägigem Stehen hatte sich ein zollanger, schöner Krystall (1 g) mit Zwillingbildung ausgeschieden, der nach dem Umlösen aus Alkohol bei 37° schmolz.

Die Ausbeute beträgt:

an <i>o</i> -Tolunitril	22%
an Di- <i>o</i> -tolylsulfid	44 »
Gesamtausbeute	66 1/2%

4) *o*-Chlor-benzoesäure und Rhodansalze.

5 g *o*-chlor-benzoesaures Kalium wurden mit 3 g Kupferrhodanür und 40 ccm Pyridin 5 Stdn. auf 140—150° erhitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches war wenig erfreulich, da die schon von Mayer¹⁾ erwähnten »schmutziggrün bis stark gelb gefärbten Massen« hier in noch stärkerem Maße auftraten. Nach dem Verdampfen des Pyridins blieb eine dunkelgrüne Schmiere zurück, die nach dem Aufweichen mit wenig Pyridin Krystalle zurückließ. Letztere konnten als Kupferrhodanür charakterisiert werden. Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei sie einen charakteristischen Geruch annahm und braune Flocken ausschied. Sie wurde ausgeäthert und der Äther mit 20-proz. Sodalösung durchgeschüttelt. Auch hierbei wurde die Sodalösung durch einen dichten, schmutzig-braunen Niederschlag getrübt. Hiervon wurde abgesaugt und vorsichtig angesäuert. Es schied sich erst ein grünlichgelb gefärbter, amorpher Klumpen ab, der entfernt wurde; auf weiteren Zusatz von Salzsäure folgten dann feine, weiße Krystalle, die nochmals in Alkali gelöst und mit verd. Schwefelsäure wieder ausgefällt wurden. Schmp. 226—228°, nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol 230°. Die Säure ist Diphenylsulfid-2.2'-dicarbonsäure, wie die nachfolgende Schwefelbestimmung zeigt.

¹⁾ Mayer, B. 43, 588 [1910].-

0.1201 g Sbst.: 0.1010 g BaSO₄.

· C₁₄H₁₀O₄S. Ber. S 11.70. Gef. S 11.55.

5) *o*-Brom-benzoesäure und Rhodanide.

Diese Säure reagiert erheblich leichter als die besprochenen Verbindungen, da schon beim Kochen ihres Natriumsalzes mit Rhodankalium die Substitution des Halogens glatt erfolgt. 5 g *o*-Brom-benzoesäure wurden in 50 ccm ¹/₂-Natronlauge gelöst und mit 4 g Kaliumrhodanid 4 ¹/₂ Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Als Katalysator wurde etwas Naturkupfer zugegeben.

Nach der angegebenen Zeit war, wie die Prüfung der aus einem kleinen Teil ausgefallten Säure nach Beilstein ergab, die Umsetzung vollständig geworden. Die Flüssigkeit wurde nunmehr mit verd. Schwefelsäure zersetzt, die ausgefallene, sehr wenig lösliche Säure abgesaugt, in 15-proz. Natronlauge nochmals gelöst und mit möglichst geringem Säureüberschuß wieder zur Abscheidung gebracht (3 g). Der Schmelzpunkt lag bei etwa 271°, was auf eine Verunreinigung der erwarteten Di-thiosalicylsäure schließen ließ. Zur Reinigung wurde 1 g der feingepulverten Säure mit 30 ccm 25-proz. Acetons ausgekocht und filtriert. Der Rückstand (0.75 g) schmolz bei 286° und nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig scharf bei 288.5° (unkorr.), wie für Dithiosalicylsäure verlangt.

0.1754 g Sbst.: 0.2656 g BaSO₄ (nach Pringsheim).

C₁₄H₁₀O₄S₂. Ber. S 20.95. Gef. S 20.80.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Säure durch Schütteln mit Benzol und konz. Schwefelsäure in Thio-xanthon verwandelt¹⁾. Die gelben Nadeln schmolzen bei 207—208°, was mit den Literaturangaben übereinstimmt.

6) *p*-Brom-benzoesäure mit Rhodankalium.

Diese Säure reagiert erheblich schwerer als ihr *o*-Isomeres. Selbst nach 15-stündigem Kochen am Rückflußkühler war der Schmelzpunkt der ausgefallten Säure noch unverändert und qualitativ ein starker Halogengehalt zu finden. Da die Eliminierung des Broms demnach bei der niedrigen Temperatur noch nicht durchzuführen war, wurden 4 g der Säure in Natronlauge gelöst und nach Zusatz von 5 g Kaliumrhodanid, 1 g Kupferrhodanür und 0.5 g Bariumsuperoxyd (zur Sauerstoff-Entwicklung) 6 Stdn. auf 160—170° und 8 Stdn. auf 180—200° erhitzt. Der Druck war beim Öffnen nur gering. Der

¹⁾ Mannesier, C. 1916, II 490.

Inhalt der Röhren ließ weiße Krystalle und eine schwarze, schmierige Masse erkennen, von der abfiltriert wurde. Der Rückstand wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, und die Auszüge mit dem Filtrat vereinigt. Die Lösung der Kaliumsalze wurde mit verd. Salzsäure zersetzt und, nachdem die Prüfung einer mit Schwefelsäure gefällten Probe die Anwesenheit von geringen Mengen Halogen ergeben hatte, mit absolutem Alkohol ausgekocht und schnell abgesaugt. Die zurückbleibende Säure war ganz halogenfrei. Schmelzpunkt wurde im Luftbade bei etwa 315° gefunden.

0.2781 g Sbst.: 0.2346 g BaSO_4 (nach Pringsheim). — 0.1613 g Sbst.:
 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$. Ber. S 11.70. Gef. S 11.59, 11.49.

Bei einem anderen Versuch, bei welchem 6 g *p*-Brom-benzoessäure, die in 32 ccm *n*-Kali gelöst waren, mit 7.5 g K-Rhodanid, 1.5 g Cu-Rhodanür und 0.7 g Bariumsuperoxyd 15 Stdn. auf $195\text{--}210^{\circ}$ erhitzt wurden, fiel beim Öffnen der Röhre (geringer Druck) der an die Versuche mit Brom-benzol erinnernde Geruch auf. Die ganze Flüssigkeit, einschließlich der festen Bestandteile wurde ausgeäthert, um die Ursache dieser Nebenreaktion zu erkennen. Als die festen Anteile, die die Trennung der wäßrigen von der ätherischen Schicht unmöglich machten, abgesaugt werden sollten, verdampfte der Äther in der Saugflasche sehr schnell, und es schieden sich reinweiße Krusten aus, die aus verd. Alkohol umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt der daraus krystallisierten Nadeln (0.35 g) lag bei 60.5° und erlitt nach Mischung der Substanz mit analysiertem Diphenyldisulfid keine Depression. Es hatte demnach in merklichem Umfang (zu 11 %) Entcarboxylierung stattgefunden.

7) α -Brom-naphthalin und Rhodanide.

4 g α -Brom-naphthalin, 2.5 g Kupferrhodanür, 25 ccm Pyridin und 1 ccm Wasser wurden etwa 7 Stdn. auf $160\text{--}180^{\circ}$ und etwa 10 Stdn. auf $180\text{--}195^{\circ}$ erhitzt.

Nach dem Abdestillieren des Pyridins wurde die zurückbleibende schwarze Schmiere mit warmer 25-proz. Salzsäure verrieben und ausgeäthert. Die noch nicht zerfallenen Schmierer wurden beim Schütteln mit Äther sofort in Pulver verwandelt, während der Äther ein gelbes Öl aufnahm, das nach dem Verdampfen des Lösemittels im Vakuum destilliert wurde. Die Fraktionen erstarrten zum größten Teil, darunter diejenige von $290\text{--}305^{\circ}$ (19 mm) in schön ausgebildeten, zu Drusen angeordneten Krystallen.¹ Die Fraktion von $305\text{--}310^{\circ}$ war ein dunkler zäher Firnis, der auch bei wochenlangem Stehen keine Krystalle bildete und nicht weiter untersucht wurde. Die aus den einzelnen Fraktionen isolierten Krystalle (lange weiße Nadeln,

sehr gut ausgebildete, zu Rosetten vereinigte Prismen, und die oben-erwähnten Drusen) zeigten nach dem Umlösen aus Alkohol Schmelzpunkte von 105° bzw. $106\text{--}107^{\circ}$ und wurden deshalb nochmals vereinigt umkrystallisiert. Die Krystalle waren nunmehr einheitlich lange Nadeln, und ihr Schmelzpunkt lag jetzt bei 106° , während für Di- α -naphthylsulfid, $C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_{10}H_7$, $106\text{--}107^{\circ}$ verlangt wird.

0.1486 g Sbst.: 0.1206 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_{20}H_{14}S$. Ber. S. 11.20. Gef. S. 11.15.

8) 2-Brom-anthrachinon und Rhodansalze.

Das 2-Brom-anthrachinon wurde nach den Angaben von Ullmann und Sone¹⁾ aus Phthalsäure-anhydrid, Brom-benzol und Aluminiumchlorid erhalten. 5 g desselben wurden mit 4 g Kaliumrhodanid, 2 g Kupferrhodanür, 35 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser etwa 10 Stdn. auf $195\text{--}205^{\circ}$ erhitzt.

Beim Öffnen zeigten die Röhren keinen oder nur geringen Überdruck. Ihr Inhalt bestand aus deutlich erkennbaren gelben Nadelchen, die mit den schwarzen Kupferverbindungen eine so voluminöse Masse bildeten, daß die Flüssigkeit fast verschwunden schien. Die festen Bestandteile wurden abgesaugt und bis zum Verschwinden des penetranten Geruchs mit Alkohol und Wasser ausgewaschen. Das Filtrat trübte sich auf Zusatz von Wasser durch schmutzigbraune Flocken, die wohl auch schwefelhaltig waren, aber einen sehr unscharfen Schmelzpunkt zeigten und nicht weiter untersucht wurden. Das Abgesaugte wurde getrocknet und mit viel Nitro-benzol ausgekocht. Die kochende Lösung der Anthrachinon-Verbindung ließ sich dann durch Absaugen im Büchner-Trichter leicht von den Kupferrückständen trennen, jedoch war es hierbei unbedingt erforderlich, den Trichter auf der Flamme und durch siedendes Nitro-benzol gut vorzuwärmen, da anderenfalls die Krystallisation zu früh erfolgte und die Trennung nicht gut gelang. In der Saugflasche erfolgte bald die Ausscheidung einer leuchtend gelb bis orangeroten Verbindung, die in Gestalt kleiner verfilzter Nadelchen durch Absaugen erhalten und durch gehöriges Auswaschen mit Äther gereinigt wurde. Die Ausbeute war sehr gut. Der Schmelzpunkt lag scharf bei 289.5° (unkorr., Capillare beiderseitig geschlossen). Die Substanz ist mit violetter Farbe schon in der Kälte leicht löslich in konz. Schwefelsäure und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus. Sie ist Di-[anthrachinonyl-2]-sulfid, für welches sich in dem Patent Nr. 233591 (12. 5. 1910)

¹⁾ A. 380, 337 [1911].

von Irma Ullmann-Goldberg der Schmelzpunkt zu 275–276° angegeben findet.

0.2186 g Sbst.: 0.6020 g CO₂, 0.06076 g H₂O. — 0.1548 g Sbst.: 0.4257 g CO₂, 0.04625 g H₂O. — 0.3397 g Sbst.: 0.1807 g BaSO₄.

C₂₈H₁₄O₄S. Ber. C 75.32, H 3.16, S 7.18.

Gef. » 75.13, 75.02, » 3.11, 3.34, » 7.30.

9) *o*-Brom-benzoesäure und Selencyankalium.

8 g *o*-brom-benzoesaures Natrium, 4.5 g Selencyankalium, 0.1 g Kupferbronze und 40 ccm Wasser wurden 8 Stdn. auf 150° erhitzt. Die Röhren zeigten nur schwachen Druck. Das Produkt wurde von dem schwarzen Kupferselenid abfiltriert und mit Säuren zersetzt. Das überschüssige Selencyankalium gibt eine starke rote Fällung von Selen, die gemeinsam mit den Säuren abgesaugt wird. Die Trennung erfolgt durch kalte verd. Sodalösung. Erwärmung ist dabei zu vermeiden, da anderenfalls auch Selen in Lösung geht unter Übergang in Natriumselenid. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat am zweckmäßigsten mit 25-proz. Essigsäure zersetzt, da stärkere Säuren ebenfalls eine Ausscheidung von Selen bewirken, das sich aus der Flüssigkeit langsam absetzt.

Schnelles Absaugen des Niederschlages ist auch bei Verwendung von Essigsäure erforderlich, da eine geringe Menge Selen auch in der Kälte in Lösung geht. Das Produkt ist frei von Halogen und zeigt einen Schmelzpunkt von 285°. Durch Auskochen mit Eisessig am Rückflußkühler wird der Schmelzpunkt auf 294–295° (unkorr., in beiderseitig geschlossener Capillare) heraufgesetzt und damit die Identität mit der von Lesser und Weiß aus diazotierter Anthranilsäure und Na₂Se₂ erhaltenen Diphenyldiselenid-dicarbonensäure-2.2 vom Schmp. 296–297° nahegelegt.

Die Selenbestimmung erfolgte nach Frerichs¹⁾ durch Zerstörung der Selenverbindung nach Carius unter Zusatz von Silbernitrat. Der Rohrinhalt wird zur Trockne verdampft, mit Alkohol bis zum Verschwinden der Silberreaktion im Filtrat ausgewaschen, das Filter samt Rückstand mit verd. Salpetersäure bis zur Lösung des letzteren gekocht und nach Zusatz von Eisensalaun mit $\frac{1}{10}$ -Ammoniumrhodanid titriert. Beim Eindampfen der salpetersauren Lösung ist Belichtung zu vermeiden, da sonst aus dem überschüssigen Silbernitrat in Alkohol unlösliche Silberverbindungen abgeschieden werden, die nachher als Selen titriert werden.

0.2534 g Sbst. verbrauchten so 25.57 ccm $\frac{1}{10}$ -(NH₄)SCN.

C₁₄H₁₀O₄Se₂. Ber. Se 39.55. Gef. Se 39.87.

¹⁾ Ar. 240, 657 [1902].