

Über Dithiocarbonsäuren des Resorcins und Pyrogallols

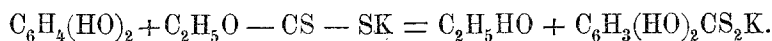
von

E. Lippmann.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1889.)

Dithiodioxybenzoesäure. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Kaliumxanthogenat und Resorcin, so entsteht durch Eintritt einer Carbtioxygruppe CS_2H das Kaliumsalz einer Resorcindithiocarbonsäure¹



Diese Verbindung wurde bereits 1883 von Prof. Cyrill Reichl auf demselben Wege dargestellt, analysirt und Resorcinxanthogenin genannt und im Programm² der ersten deutschen Oberrealschule veröffentlicht, welche Thatsache mir erst nach meiner ersten Publication bekannt wurde.

Indessen beschränkt sich Reichls Untersuchung speciell auf die Farbstoffnatur der Thiosäure. Versuche zur Feststellung ihrer Structur hat er nicht mitgetheilt.

50 g Resorcin werden mit 80 g Kaliumxanthogenat bei Gegenwart von wenig Alkohol in einem dickwandigen Filtrirkolben, unter Druck 12 Stunden auf 100° C. erhitzt, nachdem man sich überzeugt hatte, dass die Ausbeute an Säure beim Erhitzen unter Atmosphärendruck viel zu wünschen übrig liess. Der intensiv rothgefärbte Kolbeninhalt wird in viel Wasser

¹ Monatshefte 1888, Märzheft.

² Prag 1883. Programm der ersten deutschen Staats-Oberrealschule.

gegossen, mit HCl angesäuert, und der entstandene hellgelbe Niederschlag mit der Pumpe abgesaugt. Derselbe wird mit Baryumcarbonat oder verdünntem Ammon gekocht, wobei eine amorphe rothbraune Substanz ungelöst zurückbleibt, der entschieden der Säurecharakter abgeht. Versetzt man das Filtrat mit Säure, so fällt die Thiosäure in gelben Nadeln, welche zur Reinigung aus heissem, nicht kochendem Wasser umkrystallisirt wurden. Man erhält auf diese Weise 60 Procent der theoretischen Ausbeute.

Alkohol Äther, lösen diese Substanz leicht, während Benzol selbst bei Siedhitze wenig aufnimmt.

Man erhält auf diese Weise kleine gelbe Nadeln, welche die Haut, wie Seide, Wolle stark gelb färben, welche Farbe bei Gegenwart eines Alkali in Orange übergeht. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich, jene der schweren Metalle, wie Blei, Silber, Kupfer, dunkelbraune amorphe leicht zersetzliche, desshalb unerquickliche Niederschläge. Die Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 131° C., wobei wahrscheinlich Resorcin entsteht.

- I. 0·2508 *g* lufttrockener Substanz gaben mit Ätznatron und Salpeter im Silbertiegel geschmolzen, angesäuert, mit Chlorbaryum gefällt, 0·6221 *g* Baryumsulfat.
- II. 0·2747 *g* gaben nach Carius im Rohre mit Salpetersäure oxydirt 0·6221 *g* Baryumsulfat.
- III. 0·284 *g* gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·4293 *g* CO₂ und 0·0965 *g* H₂O.

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	C ₆ H ₃ (HO) ₂ CS ₂ H+H ₂ O
S.	31·11	30·09	—	31·36
C.	—	—	41·22	41·17
H.	—	—	3·77	3·92

0·3684 *g* lufttrockener Säure verloren bei $70-80^{\circ}$ C. 0·032 *g* H₂O.

	Gefunden	Berechnet für
		C ₆ H ₃ (HO) ₂ CS ₂ H+H ₂ O
H ₂ O.	8·7	8·81

0·3146 *g* derselben wasserfreien Substanz gaben nach Carius im Rohre mit Salpetersäure erhitzt 0·793 *g* Baryumsulfat.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(HO)_2CS_2H$
S. 34·61	34·41

Die wasserfreie Dithiosäure zersetzt sich bereits bei 124 bis 125° C.

Überführung der Thiosäure in β -Resorecylsäure.

Wie bereits in der ersten Mittheilung ausgeführt wurde, findet dieselbe leicht statt, wenn die Säure mit einer concentrirten Kalilauge in einer Nickelschale auf dem Sandbade erhitzt wird. 50 *g* Säure wurden mit einer Lösung von 250 *g* Ätzkali in wenig Wasser langsam erwärmt, und die Temperatur an einem in einer Metallhülse befindlichen Thermometer abgelesen. Bei 120° C. findet der Umschlag der feurig rothen Färbung in Braun statt. Es wurde bis zur Vollendung der Reaction auf 130—140° C. erhitzt, wo bei einer herausgenommenen Probe nach dem Ansäuern Ströme von Schwefelwasserstoff entweichen. Der Schaleninhalt wird dann wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, welcher abdestillirt, eine mehr oder weniger braune Säure hinterlässt, welche in Wasser gelöst mit so viel Bleiacetat versetzt wird, als zur Fällung nöthig erscheint. Das mit H_2S entbleite Filtrat wird dann zur Krystallisation eingedampft, aus welchem sich bald Nadeln von der Zusammensetzung $C_7H_5O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ ausscheiden.

Die in der ersten Abhandlung ausgesprochene Vermuthung, dass die so erhaltene Resorecylsäure ein Gemenge verschiedener Isomeren vorstellt, hat sich nicht bestätigt. Das früher erhaltene Präparat war durch Spuren einer mit Bleizucker fällbaren Substanz wahrscheinlich verunreinigt. Wiederholte Versuche, die Natur derselben festzustellen, scheiterten stets an ihrer geringen Menge. Nur so viel konnte in Erfahrung gebracht werden, dass die mit Bleiacetat gefällte Substanz nicht den Charakter einer Resorecylsäure zeigt. Die auf diese Weise gereinigte Säure verlor wie früher bei 112° C. ihr Krystallwasser und zeigte bei verschiedenen Darstellungen rasch erhitzt, den Schmelzpunkt 204—205° C.

Hiebei zersetzt sie sich in CO_2 und Resorcin, welches mit Phtalsäureanhydrid, durch die Baeyr'sche Fluoresceinreaction nachgewiesen werden kann.

Die wässrige Lösung der Säure gibt mit verdünntem Eisenchlorid eine dunkelrothe, mit Chlorkalk, eine violette Färbung, die bei weiterem Zusatz gelbbraun wird.

0·2674 g lieferten mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·5345 g CO_2 und 0·1006 g H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{HO})_2\text{COOH}$
C.	54·51	54·54
H.	4·1	3·9

Silbersalz. Dasselbe wurde durch Fällen des Ammonsalzes mit Silbersalpeter, Absaugen des weissen käsigen Niederschlages und Trocknen im Vacuum erhalten.

0·1975 g gaben geglüht 0·0807 g metallisches Silber.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COO Ag}$
Ag.	41·11	41·37

Die übrigen Salze dieser Phenolcarbonsäure, wie das Kalium, Baryum, Kupfersalz erwiesen sich als identisch mit den von Senhofer und Brunner untersuchten Salzen der unsymmetrischen *m*-Dioxybenzoesäure oder β -Resorecylsäure.¹

Da nun bei der niedrigen Temperatur der Entschweflung eine Umlagerung der Moleküle unwahrscheinlich ist, so muss die Structur der correspondirenden Thiosäure als *m*-Dithiodioxybenzoesäure aufzufassen sein.

Dithiopyrogallolecarbonsäure. Ihre Darstellung erfolgt ganz analog wie bei der vorher erwähnten Dithioresorcincarbonsäure, indem man äquivalente Kaliumxanthogenat und Pyrogallo unter Druck am Wasserbade längere Zeit erhitzt. Der intensiv rothe Kolbeninhalt wird in viel Wasser gegossen angesäuert, wo dann die Thiosäure als krystallinische gelbe Verbindung ausfällt.

¹ Ber. der deutschen chem. Gesellschaft, 13.

Dieselbe wird durch Erwärmen mit H_2O zersetzt, ist in Alkohol, Äther leicht löslich.

Aus wässrigem Weingeist konnte sie unzersetzt als schöne glänzende, wie Mussivgold flimmernde Blättchen erhalten werden, welche bei $70^\circ C.$ ihr Wasser verloren und dann bei $154^\circ C.$ unter Zersetzung schmolzen.

- I. $0.316 g$ lufttrockener Substanz gaben nach Carius mit Salpetersäure im Rohre oxydirt, mit Chlorbaryum gefällt, $0.6659 g$ Baryumsulfat.
- II. $0.3622 g$ Substanz gaben verbrannt $0.5058 g CO_2$ und $0.1163 g H_2O$.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2(HO)_3CS_2H+H_2O$
S. . . .	28.9	—	29.0
C. . . .	—	38.1	38.18
H . . .	—	3.6	3.63

$0.364 g$ lufttrockener Säure verloren bei $70^\circ C.$ $0.028 g$ Wasser.

Gefunden	Berechnet für
H_2O	$C_6H_2(HO)_3CS_2H+H_2O$
7.69	8.1

- I. $0.286 g$ wasserfreier bei $70^\circ C.$ getrockneter Säure lieferten nach Carius mit NO_3H im Rohre oxydirt $0.6485 g$ Baryumsulfat.
- II. $0.3407 g$ Säure lieferten $0.5064 g CO_2$ und $0.0952 g$ Wasser.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_7H_2(HO)_3CS_2H$
S. . . .	31.13	—	31.68
C. . . .	—	41.71	41.58
H . . .	—	3.1	2.9

Überführung der Thiosäure in Pyrogallolcarbonsäure.

Dieselbe erfolgt, wenn man die Thiosäure mit der 4–5-fachen Menge Kalihydrat, bei Gegenwart von wenig Wasser auf 120 – $130^\circ C.$ im Sandbade erhitzt. Nachdem der Schalen-

inhalt erkaltet, wird er mit viel H_2O verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und wiederholt ausgeäthert. Nachdem der Äther abdestillirt ist, bleibt ein gelbbrauner Rückstand zurück, dieser wird in verdünntem Ammon gelöst, von einem kleinen Niederschlag getrennt, angesäuert und wiederholt mit Äther extrahirt. Jetzt bleibt die Säure als hellgelbe krystallinische Substanz zurück. Diese wurde mit Zinnchlorür zur Entfärbung versetzt, das von dem bräunlichen Niederschlag getrennte Filtrat mit H_2S entzint und zur Krystallisation eingeengt. Man erhielt auf diese Weise seidenglänzende, schneeweisse Nadeln, deren Identität durch nachfolgende Untersuchung mit der von Senhofer und Brunner¹ dargestellten Pyrogallolcarbonsäure bewiesen wurde. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Äther löst grössere Mengen, während Benzol nur wenig aufnimmt. Mit verdünntem Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung, die bei weiterem Zusatz braungrün wird. Ätzbaryt wie Kalkwasser verursachen charakteristische blaue Fällungen. Silbernitrat reducirt bereits in der Kälte die ammoniakalische Lösung, während eine Fehling'sche Lösung erst bei langem Kochen reducirt wird.

Das Blei, Baryt wie Kalksalz sind in H_2O schwer löslich. Die Säure zersetzt sich beim Erhitzen auf $190-200^\circ C$. unter theilweiser Sublimation und Schwärzung. Endlich veränderte sich diese Oxycarbonsäure nur wenig beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf $140^\circ C$.

0·265 g wasserfreier Säure lieferten 0·480 g CO_2 und 0·095 g H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(HO)_3COOH$
C	49·39	49·41
H	3·97	3·98

Nur die Wasserbestimmung der bei $120^\circ C$. getrockneten Säure ergab, dass diese abweichend von den Angaben von Senhofer mit 2 Molekül H_2O kryallisiren kann. Indessen weiss man, dass z. B. die früher erwähnte β -Resorcylsäure unter ver-

¹ Senhofer und Brunner, M. 1.

schiedenen Umständen mit $3 \text{ H}_2\text{O}$, mit $\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$, $2\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ und $1\frac{1}{2}$ Molekülen krystallisirt!

$0\cdot347 \text{ g}$ lufttrockener Substanz verloren bei 120° C . $0\cdot0592 \text{ g}$ H_2O .

Gefunden	Berechnet für
$\text{H}_2\text{O} \dots 17\cdot2$	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{HO})_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\underbrace{\hspace{10em}}$	$\underbrace{\hspace{10em}}$
$17\cdot2$	$17\cdot47$

Da bei der Umwandlung der Thiosäure in Pyrogallolecarbon-säure nur diese letztere bei einer Temperatur, die jede molekulare Umlagerung ausschliesst, entsteht, so ist die Structur beider Verbindungen eine gleiche, d. h. die Stellung der Carbthioxygruppe CS_2H zu den 3 Hydroxylgruppen ist 1, 2, 3, 4 wie jene der Carboxylgruppe zu den letzteren.
