

# Über das Verhalten von Thiocarbonaten zu Phenolen

von

**Richard Präbram und Carl Glücksmann.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1892.)

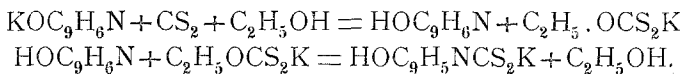
Die Leichtigkeit, mit welcher die Anlagerung von Kohlendioxyd an Phenole sich vollzieht, legte den Gedanken nahe, analog der Kolbe'schen Synthese der Salicylsäure durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natriumphenol zu einer Thiosalicylsäure zu gelangen. Versuche, die in dieser Beziehung im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, haben bis jetzt zu keinem entscheidenden Ergebnisse geführt, und es muss hervorgehoben werden, dass E. Lippmann und F. Fleissner,<sup>1</sup> welche diese Frage mit Bezug auf das Verhalten des *o*-Oxychinolins bereits früher studirten, zu dem Resultate gelangt sind, dass keine Anlagerung von Schwefelkohlenstoff stattfindet, dass die Reaction jedoch durch die Gegenwart von Alkohol eingeleitet werden kann. Erhitzt man *o*-Oxychinolin-kalium mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol, so tritt alsbald eine blutrothe Färbung auf und freies *o*-Oxychinolin wird regenerirt, welches durch das entstehende Kaliumxanthogenat in das entsprechende Dithiocarbonat umgesetzt wird.

Zu demselben Ergebnisse kamen Lippmann und Fleissner, wenn sie *o*-Oxychinolin direct mit Kaliumxanthogenat und Alkohol auf 100° erhitzten, und sie gelangten in Folge

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie. 9. 296.

dessen zu der Anschauung, dass bei Verwendung von Oxycinchinolin-Kalium die Bildung des Kaliumxanthogenates als intermediäres Product vorausgesetzt werden muss, und dass der Process somit nach folgenden Gleichungen verläuft:



Dies war für die genannten Forscher auch die Veranlassung, sich für die Zwecke der Darstellung von Phenoldithiocarbonsäuren des Kaliumxanthogenates zu bedienen.

Wenn nun auch, so weit unsere bisher angestellten Versuche lehren, die directe Anlagerung von  $\text{CS}_2$  an Phenole Schwierigkeiten bietet, so werden wir doch im Folgenden zeigen, dass man zur Darstellung der Dithiocarbonsäuren die Mithilfe des Kaliumxanthogenates entbehren kann, und dass der Process glatt vor sich geht, wenn man statt des Schwefelkohlenstoffes ein Derivat desselben, das Kalium oder Natriumthiocarbonat in Anwendung zieht.

Senhofer und Brunner<sup>1</sup> machten bekanntlich die Entdeckung, dass es nicht erforderlich ist, zur Einführung der Carboxylgruppe in mehrwerthige Phenole die Kolbe'sche Synthese anzuwenden, also die trockenen Natriumverbindungen der Phenole mit Kohlensäure einer hohen Temperatur auszusetzen, sondern dass es genügt, die Phenole mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumcarbonat zu erhitzen. Bistrzycki und Kostanecki<sup>2</sup> zeigten später, dass sich mit Vortheil zur Durchführung dieser Synthese das Kaliumhydrocarbonat verwenden lasse, welches Salz Drechsel<sup>3</sup> schon früher zur Gewinnung von Salicylsäure verwendete.

Analog, wie bei diesen Versuchen, musste sich die Synthese gestalten, wenn statt der Carbonate Thiocarbonate in Anwendung gezogen wurden, und wir haben, da die sauren Thiocarbonate nicht bekannt sind, für die in Nachstehendem

<sup>1</sup> Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften, Wien, II. Abth. 80, 504.

<sup>2</sup> Berichte der chem. Gesellsch. 18, 1984 und 3202.

<sup>3</sup> Zeitschr. für Chemie. 1865. 580.

angeführten Versuche die neutralen Salze benützt. Es mag gleich hier bemerkt werden, dass sich bisher in allen Fällen das Kaliumthiocarbonat als dasjenige bewährt hat, bei welchem der Process am besten sich vollzieht, und welches demgemäss auch die beste Ausbeute liefert.

Über die Darstellung der Thiocarbonate liegen mehrfache Angaben vor, so von Berzelius, Dumas, Vincent, Husemann u. A.

Wir haben unseren Versuchen eine von Husemann<sup>1</sup> angegebene Vorschrift für die Darstellung des Natriumthiocarbonates zu Grunde gelegt, waren aber in der Folge genöthigt dieselbe in mehreren Punkten zu modificiren und zu ergänzen. Das Verfahren, welches sich schliesslich für die Gewinnung des Kaliumthiocarbonates als das geeignetste herausstellte, war Folgendes:

Eine Lösung von 100 g Ätzkali in 300 g Wasser wird unter gelindem Erwärmen vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt, hierauf filtrirt, in das erwärmte Filtrat 100 g Ätzkali langsam eingetragen, abermals filtrirt, und wenn bei dem Erwärmen viel Wasser verdampft sein sollte, dasselbe ergänzt, so dass das Gewicht der ganzen Flüssigkeit mindestens 400 g beträgt. Diese auf circa 40° abgekühlte Kaliumsulfidlösung wird mit 130 g Schwefelkohlenstoff versetzt und geschüttelt dann ein halber Liter circa 95<sup>0</sup>/<sub>100</sub>igen Alkohol hinzugefügt und gut durchgemischt. Es scheidet sich sofort die grösste Menge des Thiocarbonates unter Erwärmung als zähe, rothe Flüssigkeit ab. Arbeitet man in concentrirterer Lösung, so findet beim Zusatz von Alkohol eine solche Wärmeentwicklung statt, dass Schwefelkohlenstoff, ohne gebunden zu werden, entweicht; ist die Lösung jedoch zu verdünnt, so ist zur vollständigen Ausfällung des Thiocarbonates eine bedeutend grössere Menge Alkohol erforderlich und das Thiocarbonat fällt auch zu dünnflüssig aus.

Das mittelst Scheidetrichters abgetrennte Thiocarbonat ist, wie erwähnt, von dunkelrother Farbe, etwas trübe, klärt sich

---

<sup>1</sup> Ann. d. Chem. und Pharm. 123. 67.

jedoch allmählig unter Abscheidung eines schwarzen, wesentlich aus Eisensulfid bestehenden Niederschlages, von dem es durch Filtration zu befreien ist. Der von dem Thiocarbonat abgetrennte Alkohol enthält noch meist kleinere Mengen des Thiocarbonates, die sich nach längerem Stehen abscheiden. Die Ausbeute betrug bei Einhaltung der beschriebenen Bedingungen durchschnittlich 340 g der Thiocarbonatlösung. Die von den letzten Spuren Schwefelkohlenstoff im Wasserbade befreite Flüssigkeit zeigte bei 17° das spezifische Gewicht 1.406 und einen Procentgehalt von 75 an Kaliumthiocarbonat.

Wir haben nun das Verhalten des Kaliumthiocarbonates gegen verschiedene ein- und mehrwerthige Phenole studirt und wollen zunächst die Erfahrungen mittheilen, welche wir bei der so herbeigeführten Anlagerung von  $\text{CS}_2$  an Resorcin gesammelt haben.

#### Resorcindithiocarbonsäure.

Je 20 g Resorcin wurden mit 40 g Kaliumthiocarbonates in einem dickwandigen Kölbchen, das mit einem mit Draht überbundenen Korkstopfen verschlossen war, im Wasserbade 12 Stunden hindurch erhitzt. Der Inhalt des Kölbchens färbte sich dabei allmählig dunkelbraunroth. Bei dem Öffnen des Kölbchens zeigte sich schwacher Druck. Die Flüssigkeit wurde nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt und das Filtrat, welches das Kaliumsalz der gebildeten Thiocarbonsäure enthielt, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Dabei entweicht Schwefelwasserstoff und es wird die freie Thiosäure in Form eines intensiv gelb gefärbten amorphen Niederschlages gefällt.

Das so gewonnene Rohproduct wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, zwischen Filtrirpapier getrocknet und dann in Äther aufgenommen, in welchem es sich leicht löst. Durch Ausschütteln mit der hinreichenden Menge wässriger Natriumcarbonatlösung konnte der Ätherlösung die Thiosäure entzogen werden, während im Äther etwas Resorcin neben kleinen Mengen einer harzartigen Substanz gelöst blieb. Letztere ist wahrscheinlich identisch mit der von Lippmann

und Fleissner beobachteten, doch wurde sie nicht näher untersucht.

Das in der wässrigen Lösung enthaltene Natriumsalz der Dithiosäure wurde abermals mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und in Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein gelber, undeutlich krystallinischer Rückstand, der im Vacuum scharf getrocknet und aus Schwefelkohlenstoff, in welchem er sich nur schwer löste, umkrystallisirt wurde. Die so gewonnenen kleinen Krystalle beginnen schon unter  $150^{\circ}$  zu sintern und schmelzen bei  $150\text{--}155^{\circ}$  unter gleichzeitiger Schwärzung und Entwicklung von Gasbläschen.

Die Elementaranalyse führte zu folgendem Ergebnisse:

- I. 0,1897 g lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,3125 g  $\text{CO}_2$  und 0,0575 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
- II. 0,2532 g nach Carius mit  $\text{HNO}_3$  zersetzt lieferten eine Flüssigkeit, aus der mit  $\text{BaCl}_2$  0,6300 g  $\text{BaSO}_4$  gefällt wurden.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2$
	I	II	
C .....	44·91	—	45·16
H .....	3·37	—	3·22
S .....	—	34·16	34·40

Die Ausbeute betrug durchschnittlich gegen  $45\%$ .

Die Resorcinthiocarbonsäure lässt sich ferner, wenn auch mit einem kleinen Verlust an Ausbeute darstellen, wenn Resorcin mit der doppelten Menge Thiocarbonat einfach am Rückflusskühler durch einige Stunden erhitzt wird.

Die Resorcindithiocarbonsäure reagirt in wässriger Lösung mit Nitroprussidnatrium nicht; auf Zusatz von Kalilauge färbt sich die Lösung roth; die dunkelviolette Färbung, die den Thiocarbonaten eigen ist, wurde nicht beobachtet. Gegenüber dem Mermet'schen Reagens<sup>1</sup> verhält sich die Thiosäure wie Thiocarbonate. Mermet empfiehlt nämlich eine bis zur Farblosigkeit verdünnte ammoniakalische Nickellösung zum Nachweis

<sup>1</sup> Compt. rend. 81. 344. — Bull. soc. chim. [2] 24, 433.

der Thiocarbonate; und erwähnt, dass sich minimale Mengen der letzteren an der auftretenden johannisbeerenrothen Färbung (teinte groseille) erkennen lassen.

Zur Entscheidung der Frage, welche von den theoretisch möglichen Dithiocarbonsäuren vorliege, ob überhaupt nur eine oder gleichzeitig sich mehrere bilden, war es nöthig, wo möglich, durch Überführung der CSSH-Gruppe in die COOH-Gruppe zu bekannten Dioxybenzoësäuren zu gelangen. In dieser Hinsicht konnten die Untersuchungen von Senhofer und Brunner werthvolle Anhaltspunkte bieten.

Diese Forscher haben bei ihren Studien über das Verhalten des Resorcins zu Ammoniumcarbonat aus dem Reactionproduct ein Gemenge von Ammoniaksalzen dreier verschiedener Säuren abgeschieden. Beim Digeriren des durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Säuregemisches gingen zwei der Säuren in Lösung. Die zuerst auskrystallisirende, von Senhofer und Brunner als  $\alpha$ -Dioxybenzoësäure bezeichnet, erwies sich als identisch mit der Säure von Max Ascher<sup>1</sup> und der Resorcylsäure von Tiemann und Parrisius,<sup>2</sup> die eine *m*-Dioxybenzoësäure ist (1, 2, 4). Dieselbe krystallisirt, je nach der Temperatur, mit  $\frac{1}{2}$ ,  $1\frac{1}{2}$  und 3 Molecülen Wasser; mit Eisenchlorid gibt sie eine intensiv blutrothe Farbenreaction. Senhofer und Brunner geben den Schmelzpunkt zu 194—200° an, während Tiemann und Parrisius<sup>3</sup> denselben bei 204—206° beobachtet haben.

Die aus der Mutterlauge gewonnene, von Senhofer und Brunner  $\beta$ -Dioxybenzoësäure benannte Säure krystallisirte mit 1 Molecül Wasser, gibt eine blaue Eisenreaction und beginnt schon bei 135° sich in Resorcin und Kohlensäure zu spalten.

Die bei der Digestion des Rohproductes mit heissem Wasser nicht gelöste Säure war eine Dioxydicarbonsäure, von den Autoren  $\alpha$ -Resodicarbonsäure genannt und verschieden von der Resorcendicarbonsäure von Tiemann und

---

<sup>1</sup> Annalen Chem. und Pharm. 61. S. 11.

<sup>2</sup> Berichte XII. 998.

<sup>3</sup> Berichte XIII. 2360.

Lewy<sup>1</sup>; schmilzt bei 276°; mit Eisenchlorid gibt sie eine blutrothe Färbung.

Lippmann und Fleissner sind durch Entschwefelung ihrer, mittelst Xanthogenat gewonnenen Säure ausschliesslich zu der *m*-Dioxybenzoësäure gelangt. Wir haben, um den directen Vergleich der mit Thiocarbonat gewonnenen Säure mit der von den genannten Forschern dargestellten zu erleichtern, das von ihnen angewandte Verfahren der Entschwefelung benützt.

### Überführung der Resorcindithiocarbonsäure in Dioxybenzoësäure.

Ein Theil der Thiosäure wurde mit der vierfachen Menge Ätzkali und etwa zwei Theilen Wasser in einer Silberschale auf dem Sandbade erhitzt. Bei 120° beobachteten wir übereinstimmend mit Lippmann und Fleissner den Farbenumschlag ins Braune; doch wurde vorsichtshalber bis 135° erhitzt. Das etwas abgekühlte, aber noch immer flüssige Reactionsproduct wurde in etwa einen Liter kalten Wassers eingetragen und die so verdünnte Lösung von den festen Verunreinigungen abfiltrirt. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel eine kleine Menge bräunlichen Niederschlages heraus, während Ströme von Schwefelwasserstoff entwichen; dieser Niederschlag wurde, da er in zu kleiner Menge vorlag und sich überdies schwefelhaltig erwies, nicht weiter berücksichtigt. Das Filtrat wurde bis zur Erschöpfung mit Äther extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine feste, gelblich gefärbte, deutlich krystallinische Masse.

Senhofer und Brunner, sowie Lippmann und Fleissner haben beobachtet, dass in dem Reactionsproduct eine durch Bleiacetat fällbare Substanz enthalten ist, ohne sich über die Natur dieser Substanz auszusprechen. Da es von Vortheil war, diese Substanz aus dem Rohproducte auszuscheiden, so wurde der nach dem Abdunsten des Äthers enthaltene Rückstand in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit

---

<sup>1</sup> Berichte X. 2210.

neutraler Bleiacetatlösung gefällt, wobei sich ein gelblicher Niederschlag abschied. Derselbe wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, nach Entfernung des Bleisulfides eingeeengt und der fractionirten Krystallisation unterworfen. Die hiebei erhaltenen 4 Krystallpartien wurden jede für sich zum Zwecke weiterer Reinigung in Wasser gelöst und neuerlich mit Bleiacetatlösung behandelt, wobei immer wieder Fällungen auftraten; die einzelnen Filtrate wurden mit Thierkohle bis zur vollständigen Farblosigkeit der jeweilig ausgeschiedenen Krystalle gekocht. Eine Verschiedenheit in den einzelnen Fractionen konnte nicht nachgewiesen werden, vielmehr zeigten alle übereinstimmend den Schmelzpunkt  $204\text{--}205^\circ$ , sowie die blutrothe Reaction mit Eisenchlorid und die violette, rasch ins Rothbraune übergehende Färbung mit Chlorkalklösung.

Die Krystalle aller Fractionen hatten die Form prysmatischer Nadeln. Eine Wasserbestimmung führte zu folgendem Resultate:

0,4813 g zwischen Filtrirpapier getrockneter Substanz verloren bei  $100^\circ$  0,0711 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet aus $C_7H_6O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$
H <sub>2</sub> O-Verlust.....	14·77	14·91

Zur weiteren Identificirung mit Dioxybenzoësäure wurde das Silbersalz analysirt:

0,4889 g im Vacuum getrockneten, durch Wechselersetzung von Ammoniumsalz und Silbernitrat dargestellten Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0,2033 g metallischen Silbers.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5O_4Ag$
Ag .....	41·58	41·38



Aus einer Partie der Krystalllösung, welche nicht der freiwilligen Krystallisation bei Zimmertemperatur überlassen blieb, sondern einer Temperatur von circa  $60^\circ$  ausgesetzt wurde, schieden sich sternförmig gruppirte kleine Drusen aus. Da nun die Vermuthung vorlag, dass bei sonstiger Identität der Substanz die Verschiedenheit der Krystallform durch einen verschiedenen Krystallwassergehalt bedingt sei, wurde auch bei diesen Krystallen die Wasserbestimmung ausgeführt:

0,1055 g lufttrockener Substanz verloren bei  $100^\circ$  0,0065 g von ihrem Gewichte.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet aus $C_7H_6O_4 + \frac{1}{2}H_2O$
H <sub>2</sub> O-Verlust. . . . .	6·15	5·52

Aus der bei der erwähnten fractionirten Krystallisirung gewonnenen letzten Mutterlauge schieden sich nach dem Einengen röthlich gefärbte Kryställchen ab, die einen Schmelzpunkt von  $105^\circ$  zeigten. Wiewohl dieser constante Schmelzpunkt auf Resorcin hindeutet, konnten wir uns nicht begnügen, die ausschliessliche Gegenwart desselben anzunehmen, da eine Lösung der Krystalle Eisenchlorid intensiv blutroth färbte. Um etwa noch vorhandene Dioxybenzoësäure abzuscheiden, wurden die Krystalle in Äther gelöst und die Lösung mit einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat geschüttelt, das nur einen kleinen Theil der Substanz aufnahm, während der grösste Theil in Äther überging und nach dem Abdunsten desselben durch den Schmelzpunkt ( $105^\circ$ ) und die rein blaue Färbung mit Eisenchlorid als Resorcin erkannt wurde. Aus der wässrigen Natriumsalzlösung wurde die vorhandene Säure mit verdünnter Schwefelsäure frei gemacht und in Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Äthers, Lösen des Rückstandes im Wasser, Reinigung mit Bleiacetat und Thierkohle zeigten die schliesslich farblos erhaltenen Krystalle einen Schmelzpunkt von  $158-160^\circ$ ; die Lösung derselben färbte Eisenchlorid roth-violett.

Senhofer und Brunner bemerken gelegentlich der von ihnen als  $\beta$ -Dioxybenzoësäure (1, 2, 6) bezeichneten Säure, dass

dieselbe einen Schmelzpunkt von 148—167° zeige und mit »sehr verdünnter Eisenchloridlösung eine violette, mit concentrirter eine höchst intensive, rein blaue Farbenreaction« gebe. Wenn auch der Schmelzpunkt der von uns isolirten Säure in die sehr weiten von Senhofer und Brunner angegebenen Grenzen fällt, so können wir uns doch nicht entschliessen, ohne Weiteres die Identität der von uns isolirten Säure mit der  $\beta$ -Dioxybenzoësäure anzunehmen und dies um so weniger, als wir die intensive, rein blaue Reaction mit Eisenchlorid nicht beobachten konnten; leider war die Menge unseres Productes so gering, dass wir vorläufig von einer genauen Untersuchung absehen mussten.

Wir haben früher erwähnt, dass, wiewohl nach den vorliegenden Angaben die Dioxy- (1 : 3) benzoësäuren durch Bleiacetat nicht fällbar sind, doch bei der zum Zwecke der Reinigung vorgenommenen Fällung mit Bleiacetat gelbe Niederschläge entstehen. Dieselben enthalten, wie wir uns überzeugten, immer noch grosse Mengen des Bleisalzes der *m*-Dioxybenzoësäure, welche wohl nur mechanisch mitgerissen sein dürften, und dies erklärt die grossen Verluste bei der Reinigung der Säure nach dem angegebenen Verfahren. Die Menge des Niederschlages lässt sich jedoch verringern, und die Ausbeute an der Dioxybenzoësäure erhöhen, wenn man die Lösung vor der Fällung mit Essigsäure ansäuert. Immerhin ist dieses Verfahren nicht zu empfehlen, weil dann wieder etwas von der fällbaren Substanz in Lösung bleibt und die Reinigung der Dioxybenzoësäure erschwert wird.

Um über die Natur der durch Bleiacetat fällbaren Substanz Aufschluss zu erhalten, wurden die gesammelten Bleiniederschläge in Wasser vertheilt, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die frei gemachten Säuren in Äther aufgenommen, der Äther verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure stark angesäuert und neuerlich mit Bleiacetat gefällt. Der grösste Theil der Säure blieb in Lösung und der Niederschlag war bei weitem geringer und dunkler gefärbt. Die Procedur der Zerlegung mit Schwefelsäure und Extrahiren mit Äther wurde wiederholt; es hinterblieb nach der Verjagung des Äthers eine amorphe, bräunliche Masse, welche im kochenden

Wasser nur theilweise löslich war. Der in Wasser lösliche Theil gab mit Bleiacetat eine gelbe Fällung und wurde durch Eisenchlorid nicht merklich verändert, jedenfalls beobachteten wir weder eine violette noch blaue Färbung. Der in Wasser unlösliche Theil stellt eine in siedendem Wasser schmelzende, braune, harzartige Substanz dar.

Senhofer und Brunner behandelten die im Wasser suspendirten Bleiniederschläge mit Schwefelwasserstoff und schüttelten dann die wässerige Flüssigkeit mit Äther aus. Sie bemerken, dass der nach dem Abdunsten des Äthers hinterbliebene Rückstand so gering war, dass sie von einer weiteren Untersuchung absehen mussten, erwähnen aber, dass die wässerige Lösung desselben durch Eisenchlorid rein blau gefärbt wurde. Wir haben es vorgezogen, die Zerlegung des Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen, da wir uns überzeugten, dass Schwefelwasserstoff nur unvollkommene Zerlegung herbeiführt. Leider war auch in unserem Falle die erhaltene Menge Substanz so gering, dass wir vorläufig auf die nähere Untersuchung derselben verzichten und die Aufklärung der Ursache des verschiedenen Verhaltens zu Eisenchlorid gegenüber dem Senhofer-Brunner'schen Product einem späteren Zeitpunkt vorbehalten müssen.

Im allgemeinen können wir sagen, dass die Reaction von Kaliumthiocarbonat auf Resorcin zu demselben Resultate führt, wie sie Lippmann und Fleissner bei Anwendung von Kaliumxanthogenat erhalten haben, dass sich somit hauptsächlich *m*-Dioxybenzoësäure 1:2:4 bildet. Eine Dioxydicarbon-säure konnte bei der Untersuchung des entschwefelten Productes nicht nachgewiesen werden, wohl aber deutet der Schmelzpunkt (158—160°) des einen aufgefundenen Nebenproductes auf die Gegenwart einer Dioxybenzoësäure 1:2:6, die jedoch nur in sehr geringer Menge vorgefunden wurde und deren schwefelhaltiges Analogon sich bei der erwähnten Reaction gebildet haben dürfte.

Lippmann und Fleissner haben sich darauf beschränkt, die Wirkung des Xanthogenates auf *o*-Oxychinolin, Resorcin und Pyrogallol zu studiren, und erwähnen nebenbei, dass sie auch bei Hydrochinon und Orcin günstige Erfolge erzielten.

Das Studium der Derivate der Dithiocarbonsäuren wurde nicht angestrebt und es ist auch seit der im Jahre 1889 erfolgten letzten diesbezüglichen Arbeit Lippmann's keine weitere Publication erfolgt. Wir glauben deshalb mit der Mittheilung nicht zurückhalten zu sollen, dass wir mit dem Studium verschiedener Derivate der Dithiocarbonsäuren beschäftigt sind, und hoffen über die diesbezüglichen Resultate bald berichten zu können.

Noch möge erwähnt werden, dass während Senhofer und Brunner ihre Reaction nur auf mehrwerthige Phenole ausdehnten, wir uns überzeugten, dass das Kaliumthiocarbonat auch mit einwerthigen Phenolen reagirt. Hervorzuheben ist in dieser Hinsicht ein Versuch mit  $\alpha$ -Naphtol. Dasselbe ist in seinem Verhalten zu Carbonaten überhaupt nicht näher studirt worden. Wir haben uns überzeugt, dass bei anhaltendem Erhitzen von  $\alpha$ -Naphtol mit Kaliumhydrocarbonat oder Ammoniumcarbonat keine oder nur minimale Einwirkung statthat, während bei der unter den gleichen Bedingungen erfolgten Verwendung von Kaliumthiocarbonat die Reaction gut verläuft. Über die Natur der aus  $\alpha$ -Naphtol erhaltenen Thiosäure, sowie über andere Thiosäuren, werden wir in einer nächsten Mittheilung berichten.

---