

Über die Bildung von α -Naphtholdithiocarbon- säure

von

Richard Präbram und Carl Glücksmann.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. October 1894.)

Vor einiger Zeit¹ haben wir mitgetheilt, dass KHCO_3 oder $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ auch bei anhaltendem Erhitzen auf α -Naphthol nicht einwirken, dass dagegen bei Verwendung von K_2CS_3 die Reaction leicht stattfindet, indem eine Dithiocarbonsäure gebildet wird.

Dieselbe Säure wird auch bei der Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf α -Naphthol erhalten, was mit den Erfahrungen von Lippmann und Fleissner² in Übereinstimmung steht, welche *o*-Oxychinolin, auch ein einwerthiges Phenol, mittelst Kaliumxanthogenat in eine Dithiocarbonsäure überführen konnten. Als völliges Analogon der Kolbe'schen Synthese kann diese letztere Reaction nicht aufgefasst werden, denn es gelang diesen Forschern nicht, eine directe Addition von CS_2 an *o*-Oxychinolinkalium herbeizuführen.

Der Umstand, dass nur bei Gegenwart von Alkohol eine Umsetzung stattfand, veranlasste Lippmann und Fleissner, die intermediäre Bildung von Kaliumxanthogenat bei der stattfindenden Reaction anzunehmen und dies war für sie die Veranlassung, sich bei allen ihren weiteren Untersuchungen des Kaliumxanthogenates als Ausgangsmaterial zu bedienen. Im

¹ Monatshefte 13, S. 623.

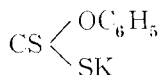
² Monatshefte 9, S. 296.

Gegensätze zu diesen Erfahrungen haben wir constatiren können, dass CS_2 schon bei einer Temperatur von 100° direct auf Kalium- α -naphtylat einwirkt.

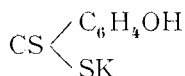
Erhitzt man äquivalente Mengen von Kalium- α -naphtylat und CS_2 bis zu der erwähnten Temperatur in einem zugschmolzenen Glasrohre, so verschwindet der CS_2 vollständig und es bildet sich die bisher unbekannte α -Naphtoldithiocarbonsäure.

Ob dabei nach Analogie der Versuche von G. Daccommo¹ zunächst das entsprechende Xanthogenat sich bildet, möge vorderhand dahin gestellt bleiben. Jedenfalls haben wir in α -Naphtol das erste Phenol kennen gelernt, welches mit Schwefelkohlenstoff in ganz analoger Weise reagirt, wie dies bei der Kolbe'schen Synthese mit Kohlensäure der Fall ist.

Daccommo gelang es nur nachzuweisen, dass bei der gegenseitigen Einwirkung von Phenolkalium und Schwefelkohlenstoff das entsprechende Xanthogenat



gebildet wird. Dabei darf freilich nicht übersehen werden, dass die gleichzeitige Bildung der Dithiocarbonsäure



nicht ausgeschlossen ist, denn die Elementaranalyse kann hier, weil es sich um isomere Verbindungen handelt, keine genügenden Anhaltspunkte bieten.

Von der Vermuthung ausgehend, dass bei dieser Reaction sich eine, wenn auch geringe Menge von Dithiosalicylsäure bilde, haben wir die Versuche von Daccommo wiederholt und, da die Isolirung der etwa gebildeten Thiosäure Schwierigkeiten bieten musste, durch Entschwefelung des Reactionsproductes Salicylsäure zu gewinnen versucht, um so zu einem Rückschluss auf die Bildung der Dithiosäure zu gelangen. Der Ver-

¹ Ann. Chim. i Pharmacol. 1882, 16, S. 129.

such fiel durchaus negativ aus; weder Salicylsäure noch das Vorhandensein einer anderen Oxybenzoësäure, noch einer Säure überhaupt konnte nachgewiesen werden.

I. Verhalten von α -Naphthol zu Kaliumthiocarbonat.

Je 20 g α -Naphthol wurden mit je 30 g Kaliumthiocarbonat im zugeschmolzenen Rohre bei 125—130° so lange erhitzt, bis nach dem Erkalten des Rohres nur noch geringe Mengen unveränderten, auskrystallisirten α -Naphthols sich zeigten. Die Substanz färbte sich dabei dunkelrothbraun. Beim Öffnen der Röhren war starker Druck und das Entweichen von Schwefelwasserstoff bemerkbar.

Der Rohrinhalt wurde in Wasser aufgenommen, abfiltrirt und zum Zwecke der Zerlegung des gebildeten Kaliumsalzes der Dithiosäure mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Man erhält dabei die gebildete Dithiosäure neben unverändertem α -Naphthol zunächst in orangefärbigen Flocken.

Behufs Abtrennung des α -Naphthols wurde der Niederschlag in Natronlauge gelöst und in die Lösung Kohlendioxyd bis zur völligen Sättigung eingeleitet, wodurch das α -Naphthol gefällt wurde. Durch Ausschütteln mit Äther konnte dasselbe der wässerigen Lösung allmählig vollständig entzogen werden. Durch wiederholtes Ausfällen der Thiosäure, Lösen des Niederschlags in Natronlauge, Behandlung mit Kohlendioxyd und Ausschütteln mit Äther gelang es schliesslich, die letzten Spuren von anhängendem α -Naphthol und gleichzeitig auch den grössten Theil der anhaftenden harzartigen, dunkel gefärbten Verunreinigungen zu entfernen.

Eine weitere Reinigung konnte dadurch erzielt werden, dass man die Säure in Na_2CO_3 löste, die Verunreinigungen mit Kohlendioxyd fällte und das Filtrat mit Schwefelsäure behandelte, wodurch die Säure wieder ausgeschieden wurde.

Dieselbe konnte, nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation, schliesslich in Form eines dunkelgelben Pulvers isolirt werden, welches bei 110° unter Zersetzung und Schwärzung schmolz.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

I. 0·3025 g gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0·6633 g Kohlensäure und 0·0952 g Wasser.

II. 0·3917 g nach Carius bei 160° mit Salpetersäure zersetzt, lieferten eine Flüssigkeit, aus der mit BaCl₂ 0·839 g BaSO₄ gefällt wurden.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₁ H ₈ OS ₂
	I	II	
C	59·71	—	60·0
H	3·40	—	3·6
S	—	29·4	29·1

Die gereinigte Säure löst sich in Alkalien mit rother Farbe auf und ist in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol nur spurenweise löslich.

Die Lösung des Natriumsalzes wird durch lösliche Salze der Schwermetalle gelbroth, rothviolett oder braun gefällt. Gegen Natriumnitroprussid verhält sich die Säure analog der Resorcindithiocarbonsäure. Die bis zur Farblosigkeit verdünnte ammoniakalische Nickellösung (Mermet'sches Reagens) wird durch eine ammoniakalische Lösung der Säure intensiv grün gefärbt. Diese Reaction ist äusserst scharf. Eine durch KOH bewirkte Lösung der Dithiosäure färbt die durch Verdünnen farblos gewordene Nickellösung rothbraun.

Hält man den früher angegebenen Weg der Darstellung der α -Naphtholdithiocarbonsäure ein, so beträgt die Ausbeute gegen 10⁰/. Wir haben uns jedoch überzeugt, dass es nicht unbedingt nöthig ist, unter Druck zu arbeiten und dass man, freilich mit einem kleinen Verlust an Ausbeute, die Darstellung der Säure auch so bewerkstelligen kann, dass man α -Naphtol mit der 1 $\frac{1}{2}$ bis 2 fachen Menge Kaliumthiocarbonat am Rückflusskühler erhitzt.

Wiewohl es nach den Erfahrungen, die bisher über die Bildung der Oxycarbonsäuren, beziehungsweise Thiocarbonsäuren vorliegen, von vorneherein wahrscheinlich war, dass sich bei der beschriebenen Reaction eine α -Naphtolcarbonsäure gebildet habe, war doch auch die Entstehung anderer isomerer

Säuren möglich und es erschien desshalb geboten, die Natur der erhaltenen Verbindung durch einen besonderen Versuch festzustellen. Der beste Weg zur Entscheidung dieser Frage blieb die Entschwefelung der Thiosäure und die Überführung in die entsprechende Oxycarbonsäure.

Zu diesem Behufe wurde ein Theil der Thiosäure in der sechsfachen Menge einer 60% Ätzkalilösung aufgelöst und die Lösung in einer Nickelschale im Sandbade erhitzt. Bei ungefähr 125° ging die ursprünglich dunkelrothbraune Farbe der Lösung in lichtbraun über; gleichzeitig wurde die Flüssigkeit von ausgeschiedenen körnigen Krystallen durchsetzt. Zum Behufe der Beendigung der Reaction steigerte man die Temperatur noch bis etwa 135°.

Das etwas abgekühlte Reactionsproduct wurde nunmehr in die zehnfache Menge destillirten Wassers eingetragen, wobei sich jedoch nicht alles auflöste. Die Schwerlöslichkeit des gebildeten Kaliumsalzes erleichtert die Reinigung wesentlich.

Die durch verdünnte Schwefelsäure aus dem Kaliumsalz isolirte Säure ist in Wasser schwer löslich. Dieselbe wurde zum Zwecke der Reinigung in Ammoniak aufgelöst, die Lösung mit Bariumchlorid versetzt, wobei sich das in der Kälte schwer lösliche Bariumsalz abscheidet. Dieses geht beim Erhitzen der Flüssigkeit in Lösung und kann von den ungelöst bleibenden Verunreinigungen durch Abfiltriren getrennt werden. Behufs weiterer Reinigung wurde das Filtrat mit Thierkohle gekocht und abermals filtrirt. Verdünnte Salzsäure erzeugte in diesem Filtrate einen nahezu weissen Niederschlag, welcher aus seiner alkoholischen Lösung in Krystallen erhalten werden konnte.

Man gelangt auf diesem kleinen Umwege zu einem viel reineren Producte, als wenn man, wie dies Eller¹ und Schäfer² empfehlen, das Rohproduct durch directes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Äther zu reinigen versucht.

Versuche, durch fractionirte Fällungen das Vorhandensein einer zweiten Säure nachzuweisen, ergaben durchwegs ein negatives Resultat. Sämmtliche Partien der gereinigten Säure

¹ Ann. d. Chem. 152, 275.

² Ann. d. Chem. 152, 279.

zeigten denselben Schmelzpunkt 186—187° C. Das Kaliumsalz gab die für die α -Naphtholcarbonsäure charakteristische blaue Färbung mit Eisenchlorid.

Danach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die entschwefelte Säure mit der von Eller durch Gegenwirkung von Natrium, α -Naphthol und Kohlendioxyd, sowie mit der von Schmidt und Burkard¹ durch Einwirkung flüssiger Kohlensäure auf α -Naphtholnatrium erhaltenen α -Naphtholcarbonsäure identisch ist.

II. Verhalten von α -Naphthol zu Kaliumxanthogenat.

Je 50 g α -Naphthol wurden in der von Lippmann und Fleissner angegebenen Weise in einem dickwandigen Kolben mit je 55 g frisch bereiteten Kaliumxanthogenates und etwas absolutem Alkohol zu einem Brei angerührt. Der Kolben wurde mit Kork verschlossen in der Art, wie es bei Champagnerflaschen üblich ist, mit Draht überbunden und im Wasserbade etwa 16 Stunden erhitzt, wobei sich der Kolbeninhalt intensiv roth färbte.

Die Abscheidung der gebildeten Dithiocarbonsäure aus dem Kaliumsalz, sowie deren Reinigung erfolgte in der Art, wie es früher beschrieben wurde. Es möge bemerkt werden, dass auch die so gewonnene Dithiosäure durch Entschwefeln mit KOH in eine Oxysäure übergeführt werden konnte, welche den Schmelzpunkt und alle charakteristischen Reactionen der α -Naphtholcarbonsäure ergab.

Während bei der Einwirkung von Kaliumthiocarbonat nur gegen 10% Dithiocarbonsäure erhalten wurde, ist bei der Verwendung von Kaliumxanthogenat die Ausbeute eine viel bessere, indem gegen 70% des angewandten Naphthols in Dithiocarbonsäure übergeführt werden.

III. Verhalten von α -Naphthol gegen Schwefelkohlenstoff.

Zum Behufe des Studiums dieser Reaction wurde zunächst Kaliumnaphtylat in der Art bereitet, dass reines, von Carbonat freies Ätzkali rasch gepulvert, mit α -Naphthol in äquimolecularem

¹ Ber. d. chem. Ges. 20, S. 2699.

Verhältnisse innig gemengt und in einer Porzellanschale auf dem Sandbade zu einer homogenen Masse geschmolzen wurde. Dabei nahm das Naphtylat eine dunkelbraune Farbe an.

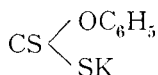
Mit der noch heissen, flüssigen Masse wurden die Druckflaschen beschickt, nach dem Erkalten die dem Kaliumnaphtylat entsprechende Menge gereinigten Schwefelkohlenstoffs zugefügt, die Druckflasche in der früher erwähnten Weise verschlossen und im Wasserbade erhitzt. Schon nach kurzer Zeit konnte man bemerken, dass die dunkle Färbung sich etwas aufhellte und die ganze Masse eine gleichmässig rothe Farbe annahm; nach ungefähr zwölfstündigem Erhitzen war der ganze Schwefelkohlenstoff gebunden und die Reaction beendet. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct in Wasser aufgenommen. Die gebildete Dithiocarbonsäure konnte mit verdünnter Schwefelsäure direct abgeschieden und die Reinigung in der früher angeführten Weise vorgenommen werden. Auch hier führte die Entschwefelung zu der mehrfach erwähnten α -Naphtolcarbonsäure.

Wie die vorliegenden Versuche ergeben, tritt α -Naphtol sowohl mit Kaliumxanthogenat, als auch direct mit Schwefelkohlenstoff leicht in Reaction. Es ist nun bemerkenswerth, dass Schwefelkohlenstoff sich zu Resorcin und *o*-Oxychinolin nicht addirt, während mit Kaliumxanthogenat aus diesen beiden Körpern ohne Schwierigkeit die entsprechenden Dithiocarbonsäuren erhalten werden können. Andererseits haben Daccomo's Untersuchungen die Thatsache der Wechselwirkung von Phenol und Schwefelkohlenstoff festgestellt, während besondere Versuche, die wir in dieser Richtung unternahmen, lehrten, dass Kaliumxanthogenat auf Phenol ohne Einwirkung bleibt.

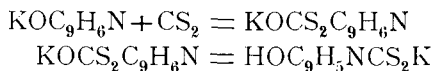
Versucht man nun eine Vorstellung zu gewinnen, in welcher Weise die in dem Vorangehenden erwähnte Reaction zwischen Schwefelkohlenstoff und α -Naphtol sich vollzieht, so gelangt man zunächst zu der Vermuthung, dass als intermediäres Product ein Naphtolxanthogenat gebildet wird. Es wäre von grossem Interesse gewesen, das Vorhandensein dieser Substanz in dem Reactionsproduct nachzuweisen, und wir haben es nicht unterlassen, in dieser Beziehung mannigfache

Versuche anzustellen. Indess ist bisher eine Isolirung nicht gelungen, was auch verständlich wird, wenn man erwägt, dass das Naphthylxanthogenat eine sehr leicht zersetzbare Substanz sein dürfte und wenn man der Schwierigkeiten gedenkt, welche Schmidt¹ bei der Darstellung des reinen Kaliumphenylcarbonates gefunden hat.

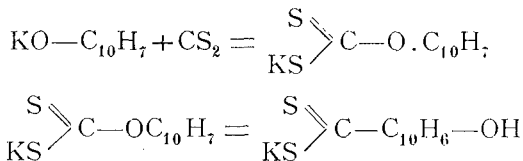
Schmidt hat bekanntlich bei der Erklärung der Kolbe'schen Salicylsäuresynthese die Vermuthung ausgesprochen, dass hiebei als intermediäres Product Phenylcarbonat auftritt, welches sich weiter zu Salicylsäure umlagert. Überträgt man diese Vorstellung auf den Vorgang bei der Bildung von Dithiocarbonsäuren unter Vermittlung von Schwefelkohlenstoff, welcher ja zweifellos Analogien aufweist, so bleibt es unentschieden, ob der Phenylrest vermittelt eines Sauerstoffatoms, wie dies Lippmann und Fleissner annehmen, oder aber vermittelt eines Schwefelatoms an den Kohlenstoff der CS₂-Gruppe gebunden ist. Die Versuche von Dacomo, welcher dem Reactionsproducte zwischen Kaliumphenylat und Schwefelkohlenstoff die Formel



gibt, machen es wahrscheinlich, dass die von Lippmann und Fleissner bezüglich der Bildung der Dithiooxychinolinsäure gegebenen Gleichungen



keine richtige Interpretation des Processes bilden, und wir sind eher geneigt, die Bildung der Dithio- α -Naphtholsäure in nachstehender Weise zu versinnlichen:



¹ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 31, S. 405.