Über Thiocarbonate;

von

B. Holmberg.

Um Thiocarbonate darzustellen, kann man an Alkalihydroxyden, Alkoholaten, Sulfiden, Sulfhydraten oder Mercaptiden Kohlensäure, Kohlenoxysulfid oder Schwefelkohlenstoff anlagern. Von diesen Reaktionen sind die Einwirkungen von den erwähnten Säureanhydriden auf Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung schon lange hinreichend untersucht: Kohlensäure gibt Kaliumäthylcarbonat¹⁾, Kohlenoxysulfid Benders Salz²⁾ und Schwefelkohlenstoff Xanthogenat (Zeise u. a.). Dagegen sind die Sulfide, Sulfhydrate und Mercaptide entweder nicht in dieser Beziehung untersucht, oder die beschriebenen Reaktionen sind so eigentümlich, daß mir eine Revision nötig schien. Dabei habe ich die Einwirkungen von Kohlensäure, Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff auf Kaliumsulfhydrat und Kaliumäthylmercaptid in alkoholischer Lösung untersucht. Da bei dem Sulfhydrat stets Schwefelwasserstoff frei gemacht wurde, habe ich es für unnötig gehalten, auch das Verhalten des Sulfids zu untersuchen. Es ist indessen nicht unmöglich, daß das Mercaptid sich anders in Wasserlösung verhalten kann als in Alkohollösung, wo es als Alkoholat reagiert. Ich habe deshalb die Einwirkung von Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff auch auf wässriges Mercaptid versucht.

Auf einige andere Reaktionen, die auch zu Thiocarbonaten führen, nämlich Zersetzungen von anderen Derivaten der Kohlensäure, hoffe ich bald zurückkommen zu können. Für diese Reaktionen beabsichtige ich die Estersäuren von Glykolsäure mit Thiokohlensäuren³⁾ zu verwenden, aber die Untersuchung dieser Säuren habe ich noch nicht völlig abgeschlossen.

¹⁾ Dumas u. Peligot, Ann. Chem. 35, 284.

²⁾ Bender, Ann. Chem. 148, 137.

³⁾ Holmberg, dies. Journ. [2] 71, 264.

1. Einwirkung von Kohlensäure auf Kaliumsulfhydrat.

23 g ($= \frac{4}{10}$ Mol.) Kaliumhydroxyd wurden in 130 g absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Durch diese Lösung wurde sodann Kohlensäure in langsamem Strom geleitet. Allmählich wurde eine kristallinische Substanz in dünnen, weißen, seidenglänzenden Blättchen abgeschieden, und zu gleicher Zeit wurde Schwefelwasserstoff freigemacht. Als der Inhalt des Kölbchens zu einem dicken Brei von ausgeschiedenem Salz erstarrt war, wurde das Salz abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen, wonach Kohlensäure wieder durch das Filtrat geleitet wurde usw. bis keine Substanz mehr auskristallisierte. Es wurden so 35 g (die Mutterlauge wurde nicht weiter verarbeitet) von einem Salz erhalten, das in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber schwer löslich war. Es war nicht zerfließlich, sondern wurde im Gegenteil beim Liegen an der Luft leichter. Wie die Analysen zeigen, ist die Substanz eine Mischung von Kaliumäthylcarbonat und Kaliumbicarbonat, möglicherweise auch mit etwas Kaliumcarbonat gemengt. Dies erklärt die Gewichtsabnahme an der Luft, wobei natürlich das Äthylcarbonat durch das Wasser der Luft in Bicarbonat umgewandelt wird.

0,2894 g Substanz gaben 0,2187 g K_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden:
	$KOCOOC_2H_5$: $KOCCO_2H$:	
K	30,54 39,11	33,94 %.

Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz mit übermangansaurem Kali in Wasserbadhitze oxydiert. Nach Lösen des Mangansuperoxyds in Chlorwasserstoffsäure wurde Chlorbaryum zugesetzt, aber ohne Niederschlag hervorzurufen.

Wie leicht das Kaliumäthylcarbonat durch Wasser zersetzt wird, geht aus folgendem Versuch hervor. Es wurde versucht, das Salz aus 95% Alkohol umzukristallisieren. Beim Verdunsten des Alkohols im Vakuum wurde eine weiße, feinkörnige Substanz erhalten, die sich indessen als reines Bicarbonat erwies.

0,2207 g Substanz gaben 0,1920 g K_2SO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
K	39,11	39,07 %.

2. Einwirkung von Kohlensäure auf Kaliumäthylmercaptid.

9 g Kaliumhydroxyd wurden in absolutem Alkohol, 45 g, gelöst und mit 10 g Äthylmercaptan versetzt. Nach dem Erkalten wurde Kohlensäure in langsamem Strom durchgeleitet, wobei eine kristallinische Substanz erhalten wurde. Das Mercaptan wurde frei und entwich theils mit überschüssiger, nicht absorbierter Kohlensäure, theils bei Absaugen des Salzes und war schließlich auch zum Teil im Filtrat enthalten. Es wurden zusammen 17 g Salz erhalten. Im letzten Filtrat wurde mit Äther gefällt, wobei nur eine unbedeutende Fällung entstand.

Das so erhaltene Salz stimmte beinahe völlig mit dem im vorigen Versuche erhaltenen überein. Bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wurde nur Kohlensäure entwickelt. Nur enthält es bedeutend weniger Äthylcarbonat oder mehr neutrales Carbonat.

0,4406 g Substanz gaben 0,3676 g K_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden:
	$KOCCOOC_2H_5$: $KOCCOOH$:	
K	30,54	39,11
		37,47 %.

Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz auf dem Wasserbade mit rauchender Salpetersäure abgeraucht. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit Chlorbaryum versetzt, wobei jedoch kein Niederschlag erhalten wurde.

Bei dieser Reaktion wird also das Mercaptan frei und ein Gemisch von schwefelfreien Carbonaten entsteht. Die alte Angabe von Chancel¹⁾, daß hierbei das Salz $KSCCOOC_2H_5$ entstehe, wird also hiermit berichtigt.

3. Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf Kaliumsulfhydrat.

23 g Kaliumhydroxyd wurden in 120 g absolutem Alkohol gelöst und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Kohlenoxysulfid, nach Klasons Methode dargestellt²⁾ und mit Kalilauge (1 Teil $KOH + 2$ Teile H_2O) und konzentrierter Schwefelsäure ge-

¹⁾ J. B. der Chem. 1851, S. 513.

²⁾ Klason, dies. Journ. [2] 35, 69.

waschen, wurde in langsamem Strom durchgeleitet. Unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff kristallisierte eine farblose Substanz in dünnen Nadeln aus. Bisweilen wurde das abgeschiedene Salz abgesaugt und im Filtrat Kohlenoxysulfid wieder eingeleitet, bis kein Salz mehr gefällt wurde. Das letzte Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedunstet, wobei ein geringfügiger, unreiner Rest erhalten wurde. Zusammen wurden 40 g Salz erhalten. Das Salz gab mit Kupfersulfat den für Benders Salz charakteristischen, weißen Niederschlag und entwickelte mit Salzsäure Kohlenoxysulfid.

I. 0,5055 g des Rohproduktes gaben 0,3203 g K_2SO_4 .

Die Substanz wurde danach aus Alkohol umkristallisiert.

II. 0,2948 g Salz gaben 0,1782 g K_2SO_4 .

III. 0,1101 g Substanz gaben bei Verbrennung nach Klason 0,1790 g $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
K	27,15	28,45	27,15	— %
S	22,23	—	—	22,32 „

Der Schwefelwasserstoff wird also freigemacht und dasselbe Salz entsteht, wie das aus Kohlenoxysulfid und Kaliumalkoholat.

4. Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf Kaliumäthylmercaptid.

18 g Kaliumhydroxyd wurden in 76 g absolutem Alkohol gelöst und 20 g Äthylmercaptan wurden zugefügt, wonach Kohlenoxysulfid, in derselben Weise wie im vorigen Versuche dargestellt und gereinigt, durchgeleitet wurde. Die Reaktion stimmte völlig mit den im Versuche 2 und 3 beschriebenen überein. Das Mercaptan wurde frei und Kaliumäthylthiocarbonat, Benders Salz, kristallisierte aus. Ausbeute 33 g. Das Salz glich völlig dem im vorigen Versuch enthaltenen.

I. 0,3636 g des Rohproduktes gaben 0,2249 g K_2SO_4 .

Die Substanz wurde darauf aus Alkohol umkristallisiert.

II. 0,2098 g Substanz gaben 0,1267 g K_2SO_4 .

III. 0,1235 g Substanz gaben bei Verbrennung nach Klason 0,1993 g $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
K	27,15	27,78	27,12	— %
S	22,23	—	—	22,16 „.

Die Reaktion ist am einfachsten so zu deuten, daß man wegen „Alkohololyse“ auch etwas Kaliumalkoholat in der Lösung hat. Beim Einleiten von Kohlenoxysulfid geht die Addition dieses zum Alkoholat mit sehr großer Geschwindigkeit vor sich, so daß fast ausschließlich das Monothiosalz entsteht. In wässriger Lösung von Mercaptid hat man natürlich Hydrolyse, aber es wäre doch denkbar, daß die Zersetzung des Kohlenoxysulfids durch das Alkali hinreichend langsam vor sich ginge, um die Anlagerung jener Substanz an das Mercaptid zu erlauben. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie der folgende Versuch zeigt.

10 g Äthylmercaptan wurden in 50 g Wasser und 10 g Kaliumhydroxyd gelöst. Mit Kalilauge gewaschenes Kohlenoxysulfid wurde langsam während vier Stunden durchgeleitet. Das Mercaptan wurde frei und entwich zum Teil mit unabsorbiertem Gas, teils wurde es abgeschieden und in der Lösung emulgiert. Danach wurde ein Teil der Lösung mit Alkohol versetzt, wobei ein Salz in dünnen, glänzenden Blättchen abgeschieden wurde. Dieses Salz, das an der Luft beständig war, erwies sich als reines Bicarbonat.

0,4027 g Substanz gaben 0,3527 g K_2SO_4 .

Berechnet:		Gefunden:
K	39,11	39,33 %.

Ein anderer Teil der Lösung wurde in den Exsikkator gestellt, wo allmählich reines Bicarbonat auskristallisierte.

Nach dem Abrauchen des im ersten wie im zweiten Fall erhaltenen Salzes mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade war keine Schwefelsäure im Rückstand nachzuweisen. Mit Chlorwasserstoffsäure wurde nur Kohlensäure entwickelt.

5. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Kaliumsulfhydrat.

Über diese Reaktion hat sich eine kleine Diskussion zwischen Dr. Biilmann in Kopenhagen und mir entsponnen.

Aus Gründen, die in einer früheren Abhandlung¹⁾ angeführt worden sind, war ich der Meinung, daß hierbei Schwefelwasserstofffrei wird, während Kaliumtrithiocarbonat entsteht und sich als großkristallinische, orangerote Fällung ausscheidet. In der Mutterlauge ist neben Kaliumtrithiocarbonat auch etwas Kaliumxanthogenat enthalten. Ich hatte schon begonnen, das so erhaltene Salz wegen seiner Reinheit als Ausgangsmaterial für Darstellung anderer Trithiocarbonate zu verwenden, als Herr Biilmann²⁾ dieselbe Reaktion beschrieb. Aber wegen der Analyse, die er mit dem in besonderer Weise getrockneten Salz ausgeführt hatte, gab er dem Salz die Formel $K_6C_3O_2S_8H_2$. Ohne großen Wert auf seine Ziffern zu legen, da ich aus eigener Erfahrung wußte, wie außerordentlich empfindlich gegen Wasser und Luft die Trithiocarbonate sind, begnügte ich mich damit zu zeigen, daß man ohne Schwierigkeit ein Präparat darstellen kann, das einen bedeutend größeren Schwefelgehalt hat, als was Biilmanns Formel fordert. Indessen wurde Herr Biilmann nicht hiervon überzeugt, denn in einer späteren Abhandlung³⁾ zeigt er, daß das Verhältnis S:K nach meinen Analysen 1,398 und 1,414 ist, während das Kaliumtrithiocarbonat 1,5 und Biilmanns Salz 1,33 fordern. Das heißt, meine Analysen sind gleich verwendbar, um die eine wie die andere Formel zu stützen. Indessen wollte ich mit den Analysen hauptsächlich zeigen, daß das Salz nicht nach Biilmanns Formel zusammengesetzt ist. Den Beweis, daß es Kaliumtrithiocarbonat ist, sah ich in den qualitativen Reaktionen, von denen ich freilich nur eine angeführt habe, nämlich die Umsetzung mit chlor-essigsäurem Salze. In der Tat hatte ich auch alle die von Berzelius beschriebenen Reaktionen des Trithiocarbonats bei diesem Salz wiedergefunden, aber es als unnötig angesehen, etwas davon zu sagen. Um jedoch der Diskussion ein Ende zu machen, werde ich hier die Umwandlung des Salzes in Baryumtrithiocarbonat beschreiben. Möglicherweise wird Herr Biilmann auch hierdurch nicht überzeugt; da ich indessen die

¹⁾ Holmberg, dies. Journ. [2] 71, 294.

²⁾ Biilmann, Studier over organiske Svovlforbindelser. Kopenhagen 1904. S. 31—37.

³⁾ Biilmann, Oversigt over det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger. 1905. S. 233.

Sache als völlig abgeschlossen ansehe, werde ich nicht mehr hierauf zurückkommen, sondern in der Folge ohne Bedenken das Salz für die Darstellung anderer Trithiocarbonate verwenden.

Das Kaliumsalz wurde in gewöhnlicher Weise durch Zusatz von mit etwas absolutem Alkohol verdünntem Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung von Kaliumsulfhydrat in Alkohol dargestellt. Als die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde das ausgefallene Salz abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und danach unmittelbar in Wasser gelöst. Von dieser Wasserlösung wurden 1,4151 g abgewogen und mit Schwefelsäure abgeraucht, wobei 0,1694 g K_2SO_4 erhalten wurden, 12,8 % K_2CS_3 entsprechend. Zu 50 g dieser Lösung (= 6,4 g K_2CS_3) wurde eine Lösung von 8,4 g $BaCl_2 + 2CH_3O$ in 30 g Wasser gesetzt. Dabei wurde eine intensiv gelbe, kristallinische Substanz niedergeschlagen. Sie wurde abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 5,3 g. Berechnet 8,4 g. Die Differenz entspricht natürlich der Löslichkeit des Salzes im verwendeten Wasser. Wie die Analysen zeigen, ist das erhaltene Salz reines Baryumtrithiocarbonat. Wäre das zuerst erhaltene Salz nach Biilmanns Formel zusammengesetzt gewesen, sollte man natürlich entweder das Salz $Ba_3C_8O_2S_8H_2$ oder ein Gemisch von Baryumtrithiocarbonat, Baryumcarbonat und möglicherweise auch anderen Zersetzungsprodukten erhalten.

- I. 0,3778 g Salz, 4 Stunden lang bei 100° getrocknet, gaben 0,3590 g $BaSO_4$.
- II. 0,2060 g Salz, im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet, wurden nach Klason verbrannt. Die Asche im Schiff wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgelaugt. Nicht gelöste Asche wurde abfiltriert und gewogen: 0,1942 g. Das Filtrat enthielt kein Baryum, wohl aber eine Spur Schwefelsäure, weshalb es mit der Hauptportion zusammen genommen wurde. Diese gab 0,3857 g $BaSO_4$. Das Salz enthielt also Baryum, entsprechend 0,1942 g $BaSO_4$ und Schwefel, entsprechend $0,1942 + 0,3857 = 0,5799$ g $BaSO_4$.

Berechnet:

Gefunden:

		I.	II.
Ba	55,96	55,93	55,49 %
S	39,16	—	38,65 „.

Von den Trithiocarbonaten der leichten Metalle ist Baryumtrithiocarbonat das beständigste und am leichtesten zu handhaben. An trockener Luft und in destilliertem, am besten ausgekochtem Wasser hält es sich lange unverändert, aber in feuchter Luft wird es schnell zersetzt unter Bildung von farblosen Produkten, aus Carbonat und Hyposulfit, möglicherweise auch Sulfit und anderen Salzen bestehend.

In Wasser ist es schwer löslich. Ein Präparat, das durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol gereinigt worden war, wurde mit Wasser bei 0° geschüttelt. 17,869 g Lösung gaben 0,1820 g BaSO_4 , einer Löslichkeit von 1,08:100 entsprechend. Die Einwirkung der Temperatur auf die Löslichkeit scheint sehr unbedeutend zu sein, denn eine in Wasserbadhitze gesättigte Lösung schied bei Erkalten auf etwa 17° nur sehr winzige Menge Salz ab.

In diesem Zusammenhang kann ich erwähnen, daß die Calcium- und Strontiumsalze sehr leicht löslich sind. Wenn also Biilmann sagt¹⁾: „Das Salz ist auch nicht ein Gemisch von dem Kalisalze der Kohlensäure mit dem der Trithiokohlensäure oder in diese in Wasserlösung gespalten, denn die Wasserlösung gibt weder Niederschlag mit Chlorcalcium noch mit Chlorbaryum (Saltet er heller ikke en blandning of Kulsyrens og Trithiokulsyrens Kalisalte og end ikke spaltet til disse i vandig Opløsning, thi denne giver hverken Bundfald med Klorcalcium eller med Klorbaryum“), so bedeutet dies nur, daß Biilmann bei seinem Versuch mit Chlorbaryum eine ziemlich verdünnte Lösung gehabt hat. Merkwürdigerweise hat er keine Reaktionen mit Schwermetallsalzen versucht. Blei, Zink und Quecksilber z. B. geben sehr charakteristische Niederschläge mit Trithiocarbonaten, ebenso wie mit diesem Salz.

6. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Kalium-äthylmercaptid.

Was mich veranlaßte, diese Reaktion von neuem zu untersuchen, war die Angabe von Chancel²⁾, daß das Kaliumsalz der Äthyltrithiokohlensäure farblos ist. Alle anderen Trithiokohlensäurederivate sind nämlich intensiv gelb, und gelb sind auch das Natriumsalz dieser Säure und die Salze der Isobutyltrithiokohlensäure.³⁾

10 g Äthylmercaptan wurden zu einer Lösung von 9 g Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol gesetzt und danach 12,5 g Schwefelkohlenstoff zugefügt. Hierbei wurde eine nicht unbeträchtliche Wärmeentwicklung wahrgenommen, aber ein

¹⁾ Biilmann, Studier, S. 37.

²⁾ Chancel, J. B. der Chem. 1851, S. 513.

³⁾ Mylius, Ber. 6, 312.

festes Salz schied sich nicht ab. Die Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum eingedunstet, wobei das Salz als intensiv gelbe, dicke Nadeln oder Prismen auskristallisierte. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, aber nicht zerfließlich. Ausbeute 26 g. Berechnet 28 g. Beim Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure wird die entsprechende Äthyltrithiokohlensäure als ein rotes, schweres, sehr übelriechendes Öl gefällt.

0,2845 g Salz, einige Stunden lang im Exsikkator getrocknet, gaben 0,1403 g K_2SO_4 .

Berechnet:
K 22,21

Gefunden:
22,15 %.

Das Salz gibt mit Salzen von Schwermetallen mehr oder minder gefärbte Niederschläge, z. B. gelb mit Bleiacetat, braunrot mit Kupfersulfat usw., die von Mineralsäuren in verschiedener Weise zersetzt werden. An der Luft wird das Salz gleich anderen Trithiocarbonaten angegriffen. Ein Präparat, das im Exsikkator über Schwefelsäure einige Tage gelegen hatte, enthielt nur 53,03 % Schwefel, berechnet 54,55 %. Läßt man Kristalle des Salzes an der Luft liegen, so zerfallen sie rasch in ein blaßgelbes Pulver. Möglicherweise ist es die blasse Farbe dieses Pulvers, die Chancel veranlaßte, das Salz als weiß zu beschreiben.

Die einfachsten Gleichungen der beschriebenen Reaktionen sind also:

Die beiden letzten Reaktionen spielen sich in derselben Weise in Wasserlösung ab.

Berichtigung.

In meiner früheren Abhandlung, dies. Journ. [2] 71, steht Seite 286: „Als Zersetzungsprodukte erhält man Thioglykolsäure und Schwefelharnstoff.“ Statt Schwefelharnstoff sollte Rhodanammonium stehen.

Lund, Universitätslaboratorium, Januar 1906.

Brom-p-Amidochinolin;

von

W. Meigen.

Claus und Schnell¹⁾ haben gezeigt, daß man durch Bromieren von p-Amidochinolin mit Leichtigkeit und in guter Ausbeute ein Bromderivat erhält. Man durfte von vornherein erwarten, daß ebenso wie beim p-Oxychinolin und beim β -Brom-p-amidochinolin auch beim einfachen p-Amidochinolin das eintretende Bromatom die Stelle des anständigen Wasserstoffatoms einnehmen würde. Zu ihrer Überraschung fanden Claus und Schnell diese Erwartung nicht bestätigt; sie erhielten beim Ersatz der Amidogruppe durch Brom nicht das erwartete p-ana-Dibromchinolin vom Schmelzp. 135°, sondern eine bei 68° schmelzende Verbindung, die nur das m-p-Dibromchinolin sein konnte, da alle übrigen Dibromchinoline ganz andere Schmelzpunkte besitzen.

Nun läßt sich aber, wie ich an anderer Stelle mitgeteilt habe²⁾, das Brom-p-amidochinolin zu einem bromfreien Chinolinazin oxydieren, bei dem also die Ringschließung nach der vorher durch das Bromatom eingenommenen Stelle erfolgt ist. Würde dieses wirklich die m-Stelle sein, so hätten wir hier, nach der beim Naphtalin üblichen Bezeichnung, eine Ringschließung von einer β -Stelle zur anderen, wofür bis jetzt noch kein weiteres Beispiel bekannt ist. Dies wäre umso merkwürdiger gewesen, als ja die benachbarte α -(ana)-Stelle un-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 53, 20.

²⁾ Ber. 39, 747 (1906).