

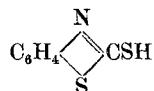
Mitteilung aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der Universität in Cluj (Rumänien)

Zur Kenntnis einiger Metallsalze des Mercaptobenzthiazols

Von G. Spacu und M. Kuraš

(Eingegangen am 25. September 1935)

Das Mercaptobenzthiazol



wurde von A. W. Hofmann¹⁾ durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Sulphydranilin bereitet. Es bildet glänzende farblose Nadeln, die ohne Zersetzung bei 179° schmelzen. Sie sind in Wasser unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol, in Äther, ebenso in Eisessig und besitzen einen intensiv bitteren Geschmack.

Später wurde dieselbe Verbindung von B. Rassow und W. Döhle²⁾ durch Erhitzen des Dimethylanilin mit Schwefel dargestellt und mit dem richtigen Namen Mercaptobenzthiazol bezeichnet. Das rohe Produkt ließ sich aus verdünntem Alkohol, 50-prozent. Eisessigsäure und Ligroin gut auskrystallisieren und schmolz bei 179°, entsprechend den Angaben von Hofmann (a. a. O.).

In den letzten Jahren ist das Mercaptobenzthiazol als Vulkanisationsbeschleuniger eingeführt worden und wird zu diesem Zwecke als technisches Produkt unter dem Namen „Vulkacit-Mercapto“, „Kaptax“ hergestellt. Aus diesem Produkt gewinnt man durch mehrmaliges Auflösen in Natronlauge

¹⁾ Ber. 20, 1789 (1889).

²⁾ Dies. Journ. 93, 183 (1916).

und Sodalösung und nachfolgendes Ausfällen mit Salzsäure das reine Mercaptobenzthiazol. Die auf diese Weise gereinigte Substanz wurde aus heißem, verdünntem Alkohol umkristallisiert, und so erhielten wir sie in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 179—180°.

Mercaptobenzthiazol ist eine sehr schwache Säure, in der ein Wasserstoffatom durch Metalle ersetzt werden kann. In dieser Arbeit haben wir uns hauptsächlich mit der Bildung von Metallsalzen des Mercaptobenzthiazols beschäftigt. Charakteristisch ist unser Befund, daß die Metalle der II^{ten} Gruppe oft unlösliche Salze dieser schwachen Säure bilden.

Einige davon werden sogar quantitativ ausgefällt, so daß es uns gelungen ist, Bestimmungsmethoden für einige Metalle auszuarbeiten und das Mercaptobenzthiazol als ein neues Reagens für die quantitative Bestimmung einiger Metalle vorzuschlagen (Cu, Cd, Bi, Pb, Tl, Au)¹⁾.

Mit Hilfe des Kupfersalzes haben wir auch umgekehrt das Mercaptobenzthiazol gravimetrisch bestimmt. Diese Frage wurde schon von einigen Forschern verfolgt. Als neueste erwähnen wir die Arbeit von M. I. Uschakow und A. S. Galanow²⁾, in der sie einige neue Methoden auf der Bildung des unlöslichen gelben Silbersalzes $C_7H_4NS_2 \cdot Ag$ gegründet haben.

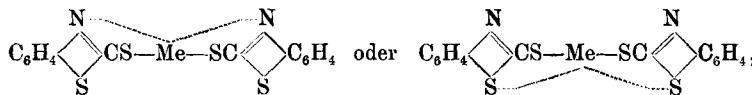
Außer den von uns gefundenen analytischen Eigenschaften des Mercaptobenzthiazols, beschreiben wir hier eine Reihe von verschiedenen Salzen, die wir zum ersten Male bereitet haben.

- $(C_7H_4NS_2)_2Cu$ isabellarot
- $(C_7H_4NS_2)_2Pb$ citronengelb
- $C_7H_4NS_2 \cdot Pb(OH)$ weiß, bei 100° getrocknet, schwach gelblich
- $(C_7H_4NS_2)_3Bi$ chromgelb
- $(C_7H_4NS_2)_2Cd(NH_3)_2 + H_2O$ krystallinisches weißes, bei gewöhnlicher Temperatur unbeständiges Ammoniakat
- $(C_7H_4NS_2)_2Cd$ weiß, krystallinisch
- $(C_7H_4NS_2)_3Ni$ braune blitzernde Mikrokristalle
- $(C_7H_4NS_2)_3Hg$ gelblich weiß, mikrokristallinisch
- $(C_7H_4NS_2)_3Au$ gelblich weiß
- $C_7H_4NS_2 \cdot Tl$ schwefelgelb, mikrokristallinisch
- $(C_7H_4NS_2)_3Co(OH)$ grünes mikrokristallinisches Salz
- $(C_7H_4NS_2)_3Zn_2(OH)$ weiß, mikrokristallinisch

¹⁾ Bull. Soc. des Sciences de Cluj 8, 243 (1935); Ztschr. anal. Chem. 102, 24 und 108 (1935).

²⁾ Ztschr. anal. Chem. 99, 185 (1934).

Einige von diesen Salzen müssen innere Komplexe sein, da sie von anomaler Farbe und unlöslich sind. Ihre Konstitution könnte folgende sein:



in welcher das Metall auch durch Nebenvalenzen an Stickstoff oder an Schwefel gebunden ist.

Experimenteller Teil



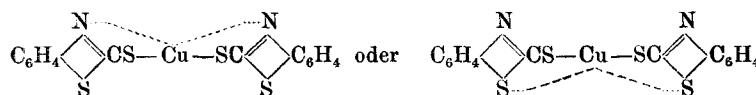
Versetzt man eine kalte wässrige Lösung eines Kupfersalzes mit alkoholischer Mercaptobenzthiazol-lösung, so entsteht sofort ein blaugrüner flockiger Niederschlag, der schnell, besonders beim Erhitzen, in einen hellorangegelben übergeht. Arbeitet man mit den heißen Lösungen, so entsteht gleich der hellorangegelbe Niederschlag. Der sich am Anfang ausscheidende, blaugrüne Niederschlag ist wahrscheinlich ein basisches unbeständiges Salz.

Diese Reaktion ist quantitativ. Arbeitet man mit großem Überschuß an Mercaptobenzthiazol, so ist das Salz immer mit dem zugleich sich ausgeschiedenem Mercaptobenzthiazol unreinigt. Zur Bereitung des reinen Salzes mischt man eine heiße, wässrige Lösung von 1,2 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit einer alkoholischen, heißen Lösung von 1,6 g Mercaptobenzthiazol und filtriert heiß durch Absaugen. Man wäscht den Niederschlag zuerst mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und trocknet an der Luft. Die getrocknete Substanz besitzt isabellarote Farbe.

0,1267, 0,1439, 0,1413 g Subst.: 0,0252, 0,0284, 0,0280 g CuO. — 22,80, 20,80 mg Subst.: 1,430 (20,5°, 730 mm), 1,352 (21,5°, 728 mm) ccm N.

$(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)\text{Cu}$ M = 395,8 Ber. Cu 16,06 N 7,07
Gef. „ 15,89, 15,77, 15,83 „, 7,00, 7,24

Was die Konstitution betrifft, muß das Salz ein inneres Komplex sein von einer der folgenden Formeln:



Daß es sich hier in Wirklichkeit um ein inneres Komplexsalz handelt, geht daraus hervor, daß dieses Kupfersalz des Mercaptobenzthiazols kein Ammoniak, Pyridin, Äthylen-diamin addierte, trotzdem wir es in verschiedensten Weisen mit den oben genannten Basen versetzt haben. Dies beweist, daß die übliche Koordinationszahl 4 des Kupferatoms in diesem Salze schon erreicht ist und also darin das Kupferatom sicher auch mit zwei Nebenvalenzen noch gebunden ist. Dadurch kommt auch die anomale Farbe und seine Unlöslichkeit.

Dieses Salz bildet sich ebenso in ammoniakalischen wie auch in essigsauren Lösungen. In Wasser, in schwachem Ammoniak und verdünnter Essigsäure ist das Salz unlöslich, deutlich löslich in Alkohol.



Eine essigsaurer Lösung von Wismutnitrat wird mit der berechneten Menge (1:3) alkoholischer Mercaptobenzthiazol-lösung versetzt, wobei ein flockiger, chromgelber Niederschlag entsteht. Man erhitzt zum Sieden, filtriert heiß und wäscht mit heißem Wasser und Alkohol.

0,1124, 0,1030 g Subst.: 0,0364, 0,0340 g Bi_3O_9 . — 22,10, 21,50 mg Subst.: 1,156 (22°, 736 mm), 1,087 (24°, 735 mm) ccm N.

$(C_7H_4NS_2)_3Bi$	M = 707,45	Ber. Bi 29,54	N 5,94
	Gef. „ 29,73, 29,58	„ 5,86, 5,62	

Das Salz ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in verdünnter, leichter in konz. Essigsäure, schwer löslich in Alkohol. Die Reaktion ist quantitativ.



Zu einer neutralen, kalten wässrigen Lösung von 1,6 g Bleinitrat gibt man alkoholische Lösung von 1,6 g Mercaptobenzthiazol hinzu, wobei ein citronengelber flockiger Niederschlag entsteht. Man erhitzt zum Sieden, saugt die heiße Flüssigkeit ab und wäscht mehrmals mit heißem Wasser und dann mit Alkohol nach.

0,1145, 0,1369 g Subst.: 0,0643, 0,0767 g $PbSO_4$. — 20,70, 24,40 mg Subst.: 0,9506 (17°, 726,5 mm), 1,078 (21°, 726 mm) ccm N.

$(C_7H_4NS_2)_2Pb$	M = 539,5	Ber. Pb 38,39	N 5,19
	Gef. „ 38,37, 38,28	„ 5,16, 4,90	

Dieses Salz erhält man auch, falls man die Bleisalzlösung in der Kälte mit der ammoniakalischen Mercaptobenzthiazollösung versetzt. Durch Kochen mit konz. Ammoniak geht dieses gelbe Salz in ein weißes, basisches über von der Zusammensetzung:

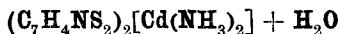


Diese Verbindung kann man auch direkt erhalten, falls man eine heiße Bleisalzlösung mit der ammoniakalischen Mercaptobenzthiazollösung versetzt. Es fällt ein flockiger weißer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit ammoniakalischem Wasser gewaschen wird. Das bei 100° getrocknete Salz besitzt eine schwach gelbliche Farbe.

0,1166, 0,1014 g Subst.: 0,0900, 0,0786 g PbSO₄. — 43,852, 45,564 mg Subst.: 1,274 (22°, 728 mm), 1,382 (22,5°, 733 mm) cem N.

$C_7H_4NS_2Pb(OH)$	M = 390,4	Ber. Pb	53,08	N	3,58
		Gef. „	52,75, 52,96	„	3,22, 3,38

In beiden Fällen wird das Blei aus den wässrigen Lösungen quantitativ ausgefällt.



Die ammoniakalische Mercaptobenzthiazollösung fällt aus den klaren ammoniakalischen Cadmiumsalzlösungen ein weißes, feinkristallinisches Ammoniakat aus. Diese Reaktion ist quantitativ. Nach dem Ausfällen und Abfiltrieren wäscht man den Niederschlag mit ammoniakalischem Wasser und bewahrt ihn im Exsiccator in Ammoniakgas.

0,1082, 0,1104 g Subst.: 0,0450, 0,0459 g CdSO₄. — 12,836 mg Subst.: 1,313 cem N (22°, 725 mm).

$(C_7H_4NS_2)_2Cd(NH_3)_2 + H_2O$	M = 496,7	Ber. Cd	22,63	N	11,27
		Gef. „	22,43, 22,42	„	11,30

An der Luft ist das Salz unbeständig, verliert allmählich Ammoniak und Wasser, langsamer bei gewöhnlicher, schnell bei erhöhter Temperatur.

0,1182 g Subst.: Verlust bei 100°	0,0122 g	...	10,16 %
Theoretisch für $2NH_3 + H_2O$...	10,47 %

Nach dem Trocknen bei 100° bleibt weißes, feinkristallinisches Salz zurück von der Zusammensetzung:



Das Ausfällen des Cadmiums als oben erwähntes Ammoniakat und Überführen desselben durch Trocknen in das einfache Mercaptobenzthiazol-cadmium haben wir zur quantitativen Makro- und Mikrobestimmung des Cadmiums angewendet.

0,1206, 0,1235 g Subst.: 0,0554, 0,0579 g CdSO₄. — 24,507, 23,474 mg Subst.: 1,3916 (20°, 730 mm), 1,2936 (22°, 730 mm) ccm N.

(C₇H₄NS₂)₂Cd M = 444,7 Ber. Cd 25,28 N 6,30
Gef. „ 25,35, 25,28 „ 6,36, 6,12

(C₇H₄NS₂)₂Ni

Eine heiße alkoholische Lösung von 2,4 g NiCl₂.6aq wird mit einer alkoholischen Lösung von 2,7 g Na-acetat gemischt und vom ausgeschiedenen NaCl abfiltriert. Zu dem heißen Filtrat wird eine heiße alkoholische Lösung von 3,3 g Mercaptobenzthiazol zugegeben. Der ausgeschiedene braune, feinkristallinische Niederschlag wird abfiltriert, mit Alkohol, dann mit Wasser und wieder mit Alkohol gewaschen. Das Salz ist wenig löslich in Wasser und in Alkohol.

0,1171, 0,1080, 0,1040 g Subst.: 0,0218, 0,0203, 0,0194 g NiO. — 21,426, 21,576 mg Subst.: 1,293 (21°, 733 mm), 1,313 (24°, 733 mm) ccm N.

(C₇H₄NS₂)₂Ni M=391 Ber. Ni 15,01 N 7,15
Gef. „ 14,63, 14,77, 14,66 „ 6,76, 6,64

(C₇H₄NS₂)₂Hg

Kalte, wäßrige Lösung von 1,6 g Mercuriacetat wird mit einer alkoholischen Lösung von 1,6 g Mercaptobenzthiazol versetzt. Es fällt sofort ein gelblich weißer mikrokristallinischer Niederschlag aus, welcher abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Das Salz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

0,1148, 0,1110 g Subst.: 0,1904, 0,1856 g [HgJ₄][Cu en₂]. — 26,562, 31,974 mg Subst.: 1,205 (20°, 732 mm), 1,470 (22°, 732,5 mm) ccm N.

(C₇H₄NS₂)₂Hg M=532,9 Ber. Hg 37,65 N 5,25
Gef. „ 37,30, 37,60 „ 5,09, 5,01

C₇H₄NS₂Tl

Heiße wäßrige Lösung von 1,6 g Tl₂CO₃ versetzt man mit heißer, alkoholischer Lösung von 1,1 g Mercaptobenzthiazol. Es fällt ein schwefelgelber, flockiger Niederschlag aus. Man

filtriert heiß, wäscht mit heißem Alkohol und trocknet an der Luft. Das Salz ist spurenweise löslich in Wasser, besonders in der Wärme.

0,1074, 0,1140 g Subst.: 0,0956, 0,1018 g TlJ. — 19,604, 29,332 mg Subst.: 0,6468 (23°, 732 mm), 0,882 (23,5°, 732 mm) ccm N.

$C_7H_4NS_2Tl$	M = 370,5	Ber. Tl	55,17	N	3,78
		Gef. „	54,91, 55,09	„	3,66, 3,41

$(C_7H_4NS_2)_3Au$

Wäßrige Lösung von $AuCl_3$ wird in der Wärme mit alkoholischer Mercaptobenzthiazollösung (1:3) versetzt und filtriert. Der gelblich weiße Niederschlag wurde mehrmals mit heißem Wasser gewaschen. Das Salz ist unlöslich in Wasser, deutlich löslich in Alkohol.

0,0889 g Subst.: 0,0248 g Au. — 11,312, 19,777 mg Subst.: 0,588 (19°, 734 mm), 1,0976 (20°, 733 mm) ccm N.

$(C_7H_4NS_2)_3Au$	M = 695,86	Ber. Au	28,35	N	6,04
		Gef. „	27,89	„	5,87, 6,23

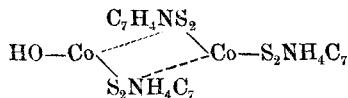
Da das Gold quantitativ ausfällt, haben wir auch diese Reaktion für die gravimetrische Goldbestimmung benutzt.

$(HO)Co_2(C_7H_4NS_2)_3$

Wie bei anderen Elementen könnte man auch für Kobalt erwarten, daß sich auch mit diesem Metalle ein normales Salz 1 Co : 2 Mercaptobenzthiazole bilden wird. Es ist aber nicht der Fall. Bei allen zahlreichen, in verschiedenen Arten ausgeführten Versuchen erhielten wir immer ein und dasselbe grüne Salz, dessen Zusammensetzung dem Komponentenverhältnis 1 Co : 1,5 Mercaptobenzthiazol entspricht.

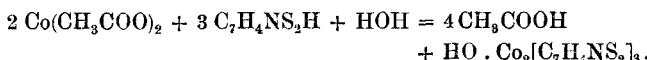
Am besten bereitet man diese Verbindung aus Kobaltacetat, da sie in der bei der Reaktion entstehenden freien Essigsäure nur wenig löslich ist. In Mineralsäuren ist sie dagegen leicht löslich. Benutzt man zu der Bereitung ein mineral-saures Kobaltsalz, muß man zum Abstupfen der freigewordenen Mineralsäure Natriumacetat zugeben, wie es auch früher bei dem Nickelsalze der Fall war.

Dieses Salz, welchem wir als wahrscheinlichste folgende Konstitution



zuschreiben, entsteht in beliebigem Verhältnis der ausgehenden Komponenten als dunkelgrüner flockiger Niederschlag aus kalten, oder als mikrokristallinisches Salz aus heißen Lösungen.

Die Bildung dieses Salzes kann man mit folgender Gleichung erklären:



Da die zu der Bereitung benutzten Kobaltsalze Wasser enthalten ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ usw.), ist es erklärbar, daß dieses Wasser auch im Falle, wenn man nur mit 95-prozent. Alkohol arbeitet, in Betracht kommt und die Bildung eines basischen Salzes doch verursachen kann.

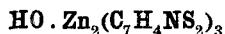
1,2 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit der alkoholischen Lösung von 1,7 g Mercapto-benzthiazol gemischt. Es entsteht ein grüner flockiger Niederschlag, welcher abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wird. Das Salz ist löslich in heißem Alkohol, aus welchem es unverändert in mikroskopischen, dunkelgrünen blitzernden Kristallen auskristallisiert.

Die Analysen von zahlreichen verschiedenen Präparaten ergaben folgende Resultate:

0,1036, 0,1024, 0,1051, 0,1112 g Subst.: 0,0504, 0,0496, 0,0508, 0,0550 g CoSO_4 . — 0,1673 g Subst.: 0,2603 g $[\text{CoPy}_4(\text{SCN})_2]$. — 18,086, 20,068, 16,407, 24,421, 15,559 mg Subst.: 1,058 (19,5°, 731 mm), 1,146 (21°, 731 mm), 0,9565 (22,5°, 731 mm), 1,432 (22,5°, 732 mm), 0,920 (24°, 734 mm) ccm N.



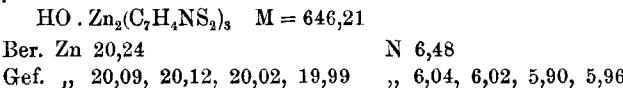
Ber. Co 18,61 N 6,63
Gef. „ 18,50, 18,42, 18,39, 18,81, 18,81 „ 6,57, 6,38, 6,47, 6,52, 6,56



Dieselben Verhältnisse wie bei Kobalt haben wir auch beim Zink gefunden, da auch hier stets ein basisches weißes Salz entsteht.

1,0 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ wird in etwa 50 ccm Wasser gelöst und dazu 1 Tropfen Essigsäure (um die Hydrolyse zu verhindern) gegeben. Die Lösung wird mit einer alkoholischen Lösung von 1,7 g Mercaptobenzthiazol gemischt, wobei sofort ein weißer, dichter Niederschlag entsteht. Man filtriert durch Absaugen, wäscht gut mit Alkohol und trocknet an der Luft oder bei 100°.

0,1180, 0,1086, 0,1485, 0,1222 g Subst.: 0,0295, 0,0272, 0,0370, 0,0304 g ZnO. — 21,784, 20,208, 9,984, 18,385 g Subst.: 1,176 (21°, 732 mm), 1,088 (21°, 732 mm), 0,583 (21°, 732 mm), 0,980 (22,5°, 736 mm) ccm N.



Die wahrscheinlichste Konstitution dieser Verbindung muß folgende sein:



Ihre Bildung könnte nach folgender Gleichung stattfinden:

