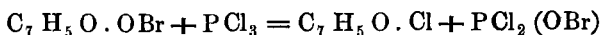


gefunden: 40,54% Br, 36,66% Cl

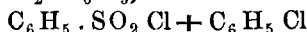
berechnet für P O Cl_2 Br: 40,40% Br, 35,85% Cl

Die Entstehung von Phosphoroxychlorbromür bei dieser Reaction deutet darauf hin, daß die letztere in zwei Phasen verläuft, indem zunächst durch Br_2 bei Gegenwart von PCl_3 der Wasserstoff des Hydroxyls der Benzoësäure durch Br ersetzt wird und dann der so entstandene bromoxylhaltige Körper mit PCl_3 sich umsetzt in folgender Weise:



In derselben Weise wirkt, wie mir scheint, $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$ auf alle hydroxylhaltigen Körper, indem zunächst aus $x \cdot \text{OH} : x \cdot \text{OCl}$ unter Austritt von HCl gebildet wird und dann ein doppelter Austausch mit PCl_3 stattfindet, als dessen Resultat: $x \cdot \text{Cl}$ und $\text{PCl}_2 (\text{OCl})$ gefunden werden.

Während diese zweite Phase der Reaction in den meisten Fällen unmittelbar nach der ersten eintritt, ist unter Umständen der durch die erstere gebildete Körper neben PCl_3 beständig: so hat R. Otto (Ann. Chem. CXXXVI, 154) durch Einwirkung von $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$ auf Sulfobenzid ($\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$):



neben unverändertem PCl_3 erhalten und nachher (ib. CXLI, 375) $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \text{Cl}$ durch $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$ aus $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \text{H}$.

Eine ausführlichere Darlegung der hierdurch angedeuteten theoretischen Folgerungen, zugleich mit den experimentellen Einzelheiten behalte ich mir vor.

19. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss der Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids.

Dieser merkwürdige Körper ist zuerst von Scheele beobachtet und von Berthollet untersucht worden; allein wir verdanken eine nähere Kenntniss desselben fast ausschließlich den Versuchen von Thenard, der bald nach der Entdeckung des Wasserstoffhyperoxyds auch das Wasserstoffhypersulfid einer eingehenden Prüfung unterworfen hat.*) Die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids ist gleichwohl zweifelhaft geblieben. Thenard hebt hervor, daß er in den von ihm untersuchten Präparaten wechselnde Mengen, allein stets mehr Schwefel gefunden habe, als eine dem Wasserstoffhyperoxyd entsprechende Schwefelverbindung enthalten würde.**)

Wenn daher gleichwohl verschiedene neuere Autoren die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids durch die Formel



*) Ann. Chim. Phys. XLVIII. 79.

**) Thenard giebt an, daß alle seine Analysen mehr als 4 Atom Schwefel auf 1 Mol. Schwefelwasserstoff ergeben hätten.

mit oder ohne Fragezeichen ausgedrückt haben, so sind sie von dem Boden der Erfahrung abgewichen.

Die Aufmerksamkeit der Chemiker hat sich neuerdings dem Wasserstoffhypersulfide unter ganz eigenthümlichen Bedingungen wieder zugelenkt. Unter den technisch-chemischen Bestrebungen, deren Kenntniss in größeren Kreisen zunächst durch die Pariser Weltausstellung vermittelt worden ist, dürfte kaum irgend welche ein ähnliches Interesse erregt haben, als die in den verschiedensten Formen auftretenden Versuche, den in den Bergen von Sodarückständen begraben liegenden Schwefel zu neuem industriellen Leben zu erwecken. Die Chemiker haben zumal die Prozesse bewundert, durch welche Hr. Schaffner einerseits und andererseits die Herren P. W. Hofmann und P. Buquet diese Aufgabe zu lösen versucht haben. In gewissen Phasen der hier in Betracht kommenden Reactionen bilden sich oft sehr große Mengen von Wasserstoffhypersulfid, und der Verfasser dieser Note hat noch neuerdings bei einem Besuche der chemischen Fabrik von Dieuze, wo der Schwefel in großartigem Maasstabe regenerirt wird, viele Kilogramme dieser merkwürdigen Schwefelverbindung in Händen gehabt.

Unter diesen Umständen war es ihm von Interesse, dafs er dem Zufalle die Entdeckung einer Verbindung verdankt, deren Untersuchung einige Anhaltspunkte für die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids zu liefern scheint.

Vermischt man eine kalte gesättigte Lösung von Strychnin in starkem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium, welche freien Schwefel enthält, so sieht man schon nach kurzer Zeit in der Flüssigkeit glänzende Krystallfitter erscheinen und nach zwölf Stunden sind die Wände des Gefäßes mit schönen, oft centimeterlangen Nadeln von oranienrother Farbe bedeckt, welche man nach dem Abgiefsen der Mutterlauge nur mit kaltem Alkohol abzuspülen braucht, um sie im Zustande völliger Reinheit zu besitzen. Die Krystalle sind in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich; ich habe in der That bis jetzt kein Lösungsmittel gefunden, aus welchem sie sich umkrystallisiren liefsen.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

- I. 0,2361 Grm. der rothen Krystalle, im luftleeren Raume getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0,5029 Grm. Kohlensäure und 0,1151 Grm. Wasser.
- II. 0,6582 Grm. der vacuum-trocknen Krystalle, mit chromsaurem Kalium und Quecksilberoxyd verbrannt, gaben 1,0819 Grm. schwefelsaures Barium.
- III. 0,3755 Grm. Substanz gaben 0,6173 Grm. schwefelsaures Barium.

Mit Zugrundelegung der bekannten Formel des Strychnins führen diese Zahlen zu dem Ausdrucke:

$$C_{21}H_{24}N_2O_2S_3 = C_{21}H_{22}N_2O_2, H_2S_3$$

Theorie		Versuch			
		I.	II.	III.	
C_{21}	252	58,33	58,09	—	—
H_{24}	24	5,56	5,41	—	—
N_2	28	6,46	—	—	—
O_2	32	7,43	—	—	—
S_3	96	22,22	—	22,53	22,55
	432	100,00			

Die Krystalle sind demnach eine Verbindung von 1 Mol. Strychnin mit 1 Mol. eines Wasserstoffhypersulfids von der Zusammensetzung



In der That spaltet sich die Verbindung in diesem Sinne. Uebergießt man die rothen Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure, so entfärben sie sich, und auf Zusatz von wenig Wasser scheiden sich farblose durchsichtige Oeltropfen von Wasserstoffhypersulfid aus, während die Lösung schwefelsaures Strychnin enthält. Die Oeltropfen halten sich längere Zeit unverändert, zerfallen aber schließlic in Schwefelwasserstoff und Schwefel.

Die Untersuchung der scharfdefinirten Strychninverbindung, welche sich ohne alle Zersetzung Monate lang aufbewahren läßt, dürfte die Existenz eines Wasserstoffhypersulfids



also eines Wasserstofftrisulfids, aufser Zweifel stellen; es soll damit aber keinesweges behauptet werden, dafs es nicht auch noch Hypersulfide des Wasserstoffs von anderer Zusammensetzung gäbe.

Die Bildung der beschriebenen Strychninverbindung, welche ich häufig mit demselben Erfolge dargestellt habe, mußte Veranlassung geben, andere Alkaloide in derselben Richtung zu untersuchen. Chinin, Cinchonin, Brucin und mehrere andere Substanzen ähnlicher Art wurden in ganz gleicher Weise mit alkoholischer Schwefelammoniumlösung behandelt, allein in keinem Falle liefsen sich ähnliche Erscheinungen beobachten, wie beim Strychnin.

Die Verbindung des Strychnins mit dem Wasserstoffhypersulfid ist durch ihre Unlöslichkeit ausgezeichnet. Aus einer alkoholischen Lösung, welche 2,03 Grm. Strychnin enthielt, wurden auf Zusatz von alkoholischem Schwefelammonium nach zwölfstündigem Stehen 2,287 Grm. der rothen Krystalle erhalten, d. h. 87,2 pCt. der theoretischen Menge. Es wäre zu untersuchen, ob sich die Eigenschaft des Strychnins mit dem Wasserstoffhypersulfid eine so unlösliche Verbindung zu bilden, für die Darstellung dieses Alkaloids und unter Umständen selbst für die Auffindung und Abscheidung desselben aus Gemengen verwerthen ließe.