

gezeigt haben, sowohl durch Behandlung des gebromten Naphtols mit Kali, wie durch Zersetzung der disulfonaphtalinsäuren Salze erhalten werden; doch ist die Untersuchung dieser Körper und ihrer Oxydationsproducte noch nicht so weit gediehen, um bestimmte Resultate angeben zu können.

Durch Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Naphtol entsteht sogleich eine lebhaft hellrothe Farbe, und bei längerem Erhitzen auf 150° bildet sich, analog den Umwandlungen des Phenols, ein rothbrauner Lack, der mit Ammoniak einen grünen, mit alkoholischer Kalilauge einen blauen, jedoch nicht beständigen Farbstoff liefert. Mit der Untersuchung dieser Körper bin ich noch beschäftigt und hoffe die erhaltenen Resultate später mittheilen zu können.

Laboratorium des Privat-Dozenten Wichelhaus, Juli 1868.

55. S. Arndt: Ueber Carvol

wird in der nächsten Nummer erscheinen.

Mittheilungen.

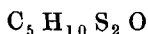
56. R. Schmitt und L. Glutz: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Rhodanäthyl.

Bei dem Vermischen von 2 Vol. concentrirter käuflicher Schwefelsäure mit 1 Vol. Rhodanäthyl tritt nach einiger Zeit unter starker Erhitzung eine reichliche Entwicklung von Kohlensäure ein. Diese Reaction wird sehr heftig, sobald man gröfsere Mengen Rhodanäthyl auf einmal der Einwirkung der Schwefelsäure aussetzt; die Entwicklung der Kohlensäure verläuft dann explosionsartig und die Masse erhitzt sich so stark, dafs sich grofse Mengen von Rhodanäthyl verflüchtigen. Um diesen Verlust zu vermeiden, haben wir die Operation immer in einem gröfseren Kolben vorgenommen und nie mehr als 10 Gramm Rhodanäthyl zu einer Reaction verwandt. Die Erwärmung ist dann mäfsig und die Entbindung der Kohlensäure geht ruhig vor sich. Um sicher zu sein, dafs die Reaction beendet wurde, haben wir den Kolben, sobald die Entwicklung der Kohlensäure nachliefs, im Wasserbade so lange erhitzt, bis der Geruch nach schwefeliger Säure auftrat. Wir erhielten dann eine zähe etwas braun gefärbte Flüssigkeit, die sich bei dem Vermischen mit 8—10 Volumen Wasser milchig trübt.

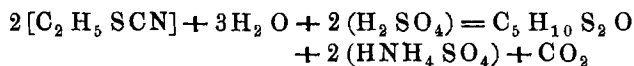
Da wir glaubten, daß die Schwefelsäure auf die Rhodanüre in ähnlicher Weise wirken würde, wie sie nach den Untersuchungen von Hofmann und Buckton auf die Nitrile wirkt, so kochten wir die wässerige Lösung mit einem Ueberschuß von kohlenurem Baryt, fanden aber, nachdem wir vom schwefelsauren und kohlenurem Baryt abfiltrirt hatten, im Filtrat kein lösliches Barytsalz. Bei dem Kochen bemerkten wir, daß mit den Wasserdämpfen sich ein eigenthümlich knoblauchartig von Rhodanäthyl durchaus verschieden riechender Stoff verflüchtigt. Dieses veranlaßte uns, die wässerig milchige Flüssigkeit über freiem Feuer zu destilliren. In dem vorgelegten Kühler und Recipienten condensirte sich gleichzeitig mit Wasser ein gelbes, in Wasser untersinkendes Oel, welches sich leicht mittelst Scheidetrichter vom Wasser trennen und über Chlorcalcium trocken läßt. Die so rein erhaltene beinahe wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit hat einen specifisch knoblauchartigen Geruch; sie löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und concentrirter Schwefelsäure; von letzterer wird sie beim Erwärmen unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt. Sie siedet unverändert zwischen 196—197° C. und hat bei 23° C. ein specifisches Gewicht von 1,084.

Die Analysen ergaben, daß die Verbindung aus 39,42 % Kohlenstoff, 6,79 % Wasserstoff, 42,38 % Schwefel und 11 % Sauerstoff besteht, und frei von Stickstoff ist. Allen Stickstoff bis auf ungefähr 1 % fanden wir, nachdem die Destillation so lange fortgesetzt war als noch Oeltröpfchen übergingen, im nicht flüchtigen Rückstand als Ammoniumsulfat. Dieser Verlust von 1 % erklärt sich aber daraus, daß sich während der Reaction immer kleine Mengen des Rhodanürs unzersetzt verflüchtigen.

Aus den Zahlen der Analysen berechnet sich die Formel:



und der Proceß läßt sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:



Der Siedepunkt und das specifische Gewicht, sowie die Zusammensetzung des Oels stimmen genau mit dem von Zeise entdeckten und von Debus genauer untersuchten Xantogensauren Aethyl überein und wir glaubten in der That durch diese interessante Reaction diesen Aether erhalten zu haben. Bei dem genauern Studium unserer Verbindung fanden wir aber, daß wir eine mit jenem Aether isomere Verbindung unter den Händen hatten. Die Verschiedenheit unserer Substanz von dem Xantogensauren Aethyl wurde durch folgende Reactionen festgestellt.

Xantogensaures Aethyl zerlegt sich mit alkoholischer Kalilauge

nach Debus in äthylmonosulfocarbonsaures Kali und Mercaptan.

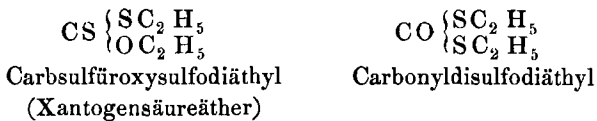
Unser Aether zerfällt unter denselben Umständen gerade auf in Kaliumcarbonat und Mercaptan.

Mit alkoholischer Amoniäklösung zerfällt der Xantogensäureäther nach einiger Zeit, wie Debus festgestellt hat, in sulfocarbaminsaures Aethyl und Mercaptan, der neue Körper aber in Harnstoff und Mercaptan. Der aus Rhodanäthyl dargestellte Aether zerlegt sich, wenn er mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 160° C. erhitzt wird, in Kohlensäure und Mercaptan. Das Xantogensaure Aethyl auf gleiche Weise behandelt, zerfällt nach unserer Beobachtung in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Mercaptan und Alkohol.

Dieses höchst verschiedene Verhalten der beiden Aether beweist evident, daß dieselben nicht identische, sondern isomere Verbindungen sind. Zugleich giebt es auch bestimmte Anhaltspunkte, die Isomerie zu interpretiren.

Die Zersetzungsproducte des Xantogensäureäthers zeigen, daß die beiden Schwefelatome eine verschiedene Stellung in der Verbindung einnehmen, während in dem neuen Körper die beiden Schwefelatome gleichmäfsig gebunden sind. Diese Thatsache führt bestimmt zu der Annahme, daß als Kern des Xantogensauren Aethyls Carbsulfür (CS), und als Kern der neuen Verbindung Carbonyl (CO) anzunehmen ist.

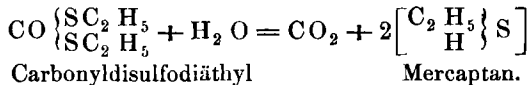
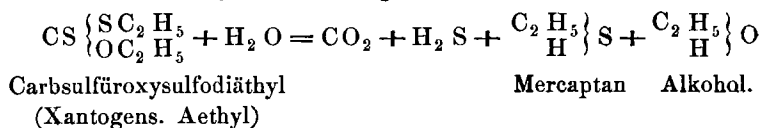
Unsere Betrachtung über die Constitution der beiden Körper drückt sich in folgenden Formeln aus:



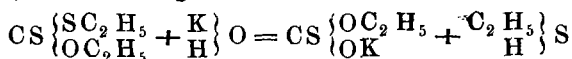
und wir schlagen dem entsprechend für den Xantogensäureäther den Namen: Carbsulfüroxysulfodiäthyl, und für unsere neue Verbindung den folgenden: Carbonyldisulfodiäthyl, vor.

Wie ungezwungen sich die oben angeführten Zersetzungsweisen bei dieser Auffassung erklären, zeigen folgende Gleichungen:

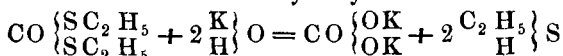
1) Zersetzung durch Wasser.



2) Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge.

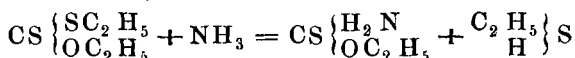


Carbsulfüroxysulfodiäthyl Carbsulfur- Mercaptan.
dioxyäthylkalium.

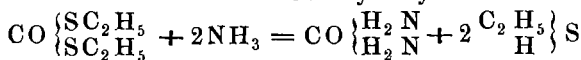


Carbonyldisulfodiäthyl Kalium- Mercaptan.
carbonat

3) Zersetzung mit alkoholischer Amoniaklösung.



Carbosulfüroxysulfodiäthyl Carbamins. Mercaptan.
Aethyloxyd



Carbonyldisulfodiäthyl Harnstoff Mercaptan.

Wir theilen diese Beobachtung als eine vorläufige Notiz mit, und behalten uns weitere Mittheilungen in der eingeschlagenen Richtung vor. Ueber die Beziehungen der von Debus und uns dargestellten schwefelhaltigen Aether zu dem Kohlenoxysulfid Than's, dessen Bildungsweise mit derjenigen von Carbonyldisulfodiäthyl verwandter Natur zu sein scheint, hoffen wir zur Zeit Näheres zu berichten. Wir haben noch festgestellt, daß die Einwirkung der Schwefelsäure auf Rhodanmethyl und Rhodanamyl in analoger Weise, wie bei Rhodanäthyl verläuft, und haben so das Carbonyldisulfodimethyl, eine bei 169° siedende, der Aethylverbindung in ihrem Verhalten entsprechende Substanz und das Carbonyldisulfodiamyl, ein bei 281° C. siedendes Oel, dargestellt. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Rhodanallyl (Senföl) und Rhodanäthylen scheint, nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen, einen andern Verlauf zu nehmen.

Cassel, Laboratorium der höheren Gewerbeschule,
den 10. Juli 1868.

57. A. W. Hofmann: Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther.

(Zweite Mittheilung.)

In einer früheren Mittheilung (Berichte S. 25) habe ich der Gesellschaft eine Reihe von Verbindungen skizzirt, welche den altbekannten Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aethern isomer sind; heute will ich es versuchen, das damals unvollendet gebliebene Bild dieser Körper durch Beobachtungen und Erfahrungen, welche ich seitdem einzusammeln Gelegenheit gehabt habe, zu ergänzen.