

keit wurden darauf die Hälfte bis zwei Drittheile abdestillirt. Das übergegangene Wasser (gegen 200 Cc.) war geruchlos und reagirte neutral. Nessler'sches Reagens deutete indessen in einer Probe desselben die Anwesenheit einer, allerdings zweifelhaften Spur von Ammoniak an. (Triäthylamin giebt mit Nessler'schem Reagens eine copiose, weisse Fällung.)

Zum Ueberfluss wurde deshalb das gesammte Destillat mit Salzsäure angesäuert und in einer gewogenen Platinschale eingedampft. Die Gewichtszunahme der Schale betrug 0.008 Gr. Für den Destillationsversuch war eine, ca. 6 Gr. Ammoniumjodid enthaltende Lösung von  $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$  verwandt worden, welche, wenn die durch obige Gleichung ausgedrückten Spaltung eingetreten wäre, 2.6 Gr. salzsaures Triäthylamin hätte liefern sollen.

Der minimale krystallinische Anflug, welcher in der Platinschale hinterblieb, gab mit Nessler'schem Reagens und mit Platinchlorid die Reactionen des Salmiaks. Ob er auch, wie zu vermuthen, organische Aminsalze enthielt, liess sich natürlich mit den wenigen Milligrammen nicht entscheiden; auch ist dies bei der verschwindend kleinen Menge des ganzen Rückstandes irrelevant.

Ein Triäthylbenzylammoniumjodür, welches beim Destilliren mit Jodwasserstoffsäure in Triäthylaminsalz übergeht, existirt somit nicht. Wird nach der Destillation des Salzes mit Jodwasserstoff Triäthylamin gefunden, so war dies dem Salze schon von vorn herein beigemengt.

Zürich, den 3. Juli 1877.

### 335. Ant. Fleischer und Wilh. Hankó: Ueber die Destillationsprodukte der Xanthogenate (Aethyldithiocarbonate).

(Aus dem Universitäts-Laboratorium zu Klausenburg, mitgetheilt

von A. Fleischer.)

(Eingegangen am 9. Juli.)

Die Produkte, die man durch die trockene Destillation der Xanthogenate erhält, waren schon öfter Gegenstand von Untersuchungen mehrerer Forscher. Namentlich Zeise, Couërbe und Sacc beschäftigten sich mit der Aufklärung der aus den Alkali- und Blei-Xanthaten erhaltenen Destillationsprodukte.

Zeise erhielt unter anderen wohl bekannten Verbindungen den sog. Thialäther  $C_2H_{12}SO_3$  <sup>1)</sup>. Couërbe <sup>2)</sup> neben anderen Produkten Xanthingas  $CO_2H$  Xanthil  $C_4H_{10}O_3$ , Xanthurin  $C_8H_{16}SO_4$ . Sacc erhielt keine von allen diesen Verbindungen, sondern Kohlen-

<sup>1)</sup> Handb. d. Chemie v. L. Gmelin, B. IV, S. 748.

<sup>2)</sup> Journ. f. pract. Chemie B. 23, S. 94.

oxyd, Schwefelwasserstoff, Mercaptan, Schwefelkohlenstoff etc. Nach diesen Angaben schien es mir nun nöthig, den Verlauf des Processes zu klären und die Existenz obiger Verbindungen zu verificiren.

In Gemeinschaft mit Hrn. W. Hankó habe ich die Alkali- und Bleixanthogenate ausführlich untersucht und will hier kurz nur die Resultate andeuten, da die ausführliche Untersuchung andern Ortes publicirt wird.

#### Destillationsprodukte der Kalium- und Natriumsalze.

Beide Salze geben wesentlich die nämlichen Produkte, die aber verschieden sind, je nachdem die Salze trocken oder wasserhaltig der Destillation unterworfen werden.

Die trockenen Salze liefern ein homogenes Destillat, aus welchem folgende Körper abgeschieden wurden:

Schwefelkohlenstoff, Aethylmonosulfid, Aethylbisulfid, von den Gasen Kohlenoxysulfid;

Die wasserhaltenden Salze lieferten eine aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit, welche: Mercaptan, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, beide Schwefeläthyle, von den Gasen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff erhielt.

Als Rückstand bei der Destillation blieben kohlensaure Salze nebst etwas Schwefelverbindung der Alkalien zurück.

#### Destillationsprodukte des Bleixanthogenats.

Die Produkte sind die nämlichen wie die der trockenen Alkalisalze, nämlich: Schwefelkohlenstoff, Aethylmonosulfid und Aethylbisulfid, dann Kohlenoxysulfid und zwar in erheblicher Menge.

Ich möchte hier noch andeuten, wie wir uns von der Identität der erhaltenen Produkte mit Aethylmono- und bisulfid, ferner mit Kohlenoxysulfid, über alle Zweifel versichert haben.

Von beiden Schwefeläthylen haben wir vollkommene Elementaranalysen sowie Gasdichtebestimmungen gemacht, ferner haben wir die Doppelsalze beider Verbindungen mit Quecksilber und Platinchlorid dargestellt. Alle diese Versuche ergaben die Formel der betreffenden Körper. Siedepunkte stimmen vollkommen mit den allgemein angenommenen, nur in Betreff des Geruches der Schwefeläthyle kann ich nicht den bisherigen Angaben beistimmen. Beide Schwefeläthyle riechen, wenn die Bemerkung anders nicht auf Rechnung unseres subjectiven Geruchsinnes geschieht, eher angenehm ätherisch als unangenehm, keinesfalls aber knoblauchartig widrig, welcher letztere Geruch jedenfalls einer Beimengung zuzuschreiben ist.

Kohlenoxysulfid wurde constatirt, indem durch das betreffende Gas in saurer Silberlösung kein, in ammoniakalischer ein schwarzer

Niederschlag erstand; Barytwasser wird durch gebildetes Carbonat stark getrübt, während Schwefelbarium in Lösung geht. Ferner wurde das Gas in alkoholisches Kaliumhydrat geleitet, wodurch die ganze Masse erstarrte; die Krystalle, analysirt, ergaben die Formel von  $K-C_2H_5CO_2S$ , äthylmonothiokohlensaurem Kalium.

Wenn ich nun bemerke, dass diese Resultate mit grossen Quantitäten xanthogensaurer Salze sehr oft wiederholt wurden und niemals die Körper von Zeise und Couërbe mit den obigen Formeln und den von Ihnen angegebenen Eigenschaften erhalten werden konnten, so wird es wohl nicht gewagt sein, wenn ich die Existenz derselben in Abrede stelle und das um so mehr, da auch Sacc dieselben nicht erhalten konnte.

Wenn ich aber andererseits die durch uns erhaltenen Verbindungen mit jenen vergleiche, so könnte man schliessen, dass Couërbe's Xanthurin ein Gemenge beider Schwefeläthyle, das Xanthingas aber unstreitig Kohlenoxysulfid gemengt mit etwas Mercaptan und Wasserdampf war.

In Betreff des Xanthingases muss ich die in historischer Beziehung interessante Thatsache erwähnen, dass während das Kohlenoxysulfid vor seiner Entdeckung (1867) fast immer als ein Gemenge von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff betrachtet wurde, Couërbe im Jahre 1840 diese Verbindung als ein einheitliches, chemisches Individuum, freilich mit nicht richtigen Eigenschaften und Formel beschrieben hat.

Zur vollkommenen Kenntniss der aus den Xanthogenaten dargestellten Verbindungen liess ich noch das sog. Xanthelen, sowie die Destillationsprodukte des Kupfersalzes untersuchen.

---

### 336. Ant. Fleischer und Georg Nemes: Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Carbanilid.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium zu Klausenburg, mitgetheilt von A. Fleischer.)

(Eingegangen am 9. Juli.)

Vor einem Jahre habe ich unter dem Titel „Ueber Bildung von Azoverbindungen“<sup>1)</sup> eine Notiz mitgetheilt, wonach ich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Sulfocarbanilid Tetranitroazoxybenzol erhalten hätte. Seit jener Zeit habe ich jene Versuche in Gemeinschaft mit Hrn. G. Nemes weiter fortgesetzt und will die Resultate kurz mittheilen, die ausführliche Arbeit einer späteren Publication vorbehaltend. Bei öfteren Wiederholungen obiger Versuche habe ich

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 992.