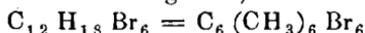


mit dem Körper angestellt. Oxydationsmittel wirken nur langsam ein, dagegen wird der Kohlenwasserstoff von Brom mit Leichtigkeit angegriffen. Ich hatte zunächst gehofft, ein Additionsproduct



zu erhalten, allein beim Zusammentreffen von Brom, sei es mit dem Kohlenwasserstoff selbst, sei es mit einer Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff, entwickeln sich alsbald Ströme von Bromwasserstoffsäure. Behufs Darstellung des Bromkörpers wurde der Kohlenwasserstoff in geschlossenem Rohre einige Stunden mit einem Ueberschuss von Brom auf 100° erhitzt. Nach dem Verdampfen des Broms blieb die neue Verbindung als krystallinische Materie zurück, welche sich selbst in siedendem Alkohol fast unlöslich erwies. Nach dem Umkrystallisiren aus Toluol zeigte sie den Schmelzpunkt 227°, welcher sich auch durch erneute Behandlung mit Brom nicht mehr änderte. Die Analyse des Körpers weist unzweideutig auf ein Substitutionsproduct mit 6 Atomen Brom hin. Im Kohlenstoff- und Bromgehalt weichen Substitutions- und Additionsproduct nur wenig von einander ab; der Wasserstoff aber ist charakteristisch.

	$C_{12}H_{12}Br_3$	$C_{12}H_{18}Br_6$	Versuch		
Kohlenstoff	22.64	22.43	23.51	—	—
Wasserstoff	1.88	2.81	2.13	—	—
Brom	75.48	74.76	—	74.93	75.43
	100.00	100.00			

Dass die Kohlenstoffbestimmung einer so bromreichen Substanz etwas zu hoch ausgefallen ist, kann nicht befremden.

Es muss begreiflich für den Augenblick dahingestellt bleiben, in welcher Weise die Bromatome in den Methylgruppen vertheilt sind. Es könnte ein Bromatom in eine jede der sechs Methylgruppen eingetreten sein, oder aber es könnten zwei Methylgruppen vollständig bromirt worden sein. Hier ist noch Raum für mancherlei Untersuchungen.

Schliesslich sei es mir gestattet, Hrn. Dr. Walther Wolff für seine thatkräftige Hülfe bei Durchführung dieser Versuche meinen besten Dank zu sagen.

#### 429. A. W. Hofmann: Ueber Erkennung und Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXXVII; vorgetragen vom Verfasser.)

Gelegentlich meiner bereits vor vielen Jahren veröffentlichten Untersuchungen über die Phosphorbasen habe ich die tertiären Phosphine, zumal das Triäthylphosphin, als sehr empfindliche Reagentien

auf Schwefelkohlenstoff gekennzeichnet<sup>1)</sup>). Später nach der interessanten Entdeckung des Kohlenoxysulfids von v. Than bin ich noch einmal auf diese Frage zurück gekommen, indem ich zeigte, dass dieses Gas keine Wirkung auf den Schwefelkohlenstoff ausübt, und dass man sich daher des Triäthylphosphins für die Entfernung der letzten Spuren von Schwefelkohlenstoff, welcher sich bei der Behandlung von Schwefelcyankalium mit Säuren neben dem Kohlenoxysulfid stets in kleiner Menge bildet, mit Vortheil bedienen kann.<sup>2)</sup>

Durch eine gerichtliche Expertise ist die Erinnerung an diese Untersuchungen früherer Jahre in den letzten Wochen wieder aufgefrischt worden.

Die bekannte Grosshandlung Schimmel & Co. in Leipzig hatte von einer russischen Firma einen erheblichen Posten Senföl bezogen, welches zweifellos mit Schwefelkohlenstoff verfälscht war. Beim Oeffnen der Flaschen waren die Stöpsel mit Gewalt aus den Mündungen geschleudert worden, ausserdem war von den verschiedensten Sachverständigen der Schwefelkohlenstoff als solcher aus dem Oele abdestillirt und identificirt worden. Angesichts dieser Ergebnisse konnte die russische Firma das Vorhandensein von sehr erheblichen Mengen von Schwefelkohlenstoff in dem von ihr gelieferten Senföle nicht mehr bestreiten; sie stellte nunmehr aber die Behauptung auf, dass der aufgefundene Schwefelkohlenstoff weit entfernt davon, in betrügerischer Absicht dem Senföl beigemischt worden zu sein, vielmehr als vollkommen normales Nebenproduct bei der Darstellung des Senföls auftrete. Dass das Auftreten erheblicher Mengen von Schwefelkohlenstoff bei der Darstellung des Senföls bisher der Beobachtung entgangen sei, könne nur durch den Umstand erklärt werden, dass man in Russland eine besondere Sinapisvarietät, nämlich *sinapis juncea* zur Darstellung des Senföls benutze, während in Deutschland, überhaupt im übrigen Europa *sinapis nigra* zur Verwendung komme.

Von dem Richter aufgefordert, meine Meinung bezüglich dieser Darlegung auszusprechen, nahm ich keinen Anstand zu erklären, dass ich das Vorkommen erheblicher Mengen von Schwefelkohlenstoff im natürlichen Senföle für unwahrscheinlich halte, liess indessen auch nicht unerwähnt, dass ich directe Versuche in dieser Beziehung bisher nicht angestellt habe, dass mir namentlich das russische Senföl (aus *sinapis juncea*) bisher ganz unbekannt geblieben sei.

Gelegenheit, die angedeuteten Versuche anzustellen, wurde mir alsbald von der Firma Schimmel & Co. in erwünschter Weise geboten. In den Werkstätten dieses Hauses war zunächst aus russischem Senfsamen von *sinapis juncea*, über dessen Ursprung

<sup>1)</sup> Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, S. 35.

<sup>2)</sup> Hofmann, diese Berichte II, 73.

kein Zweifel obwalten konnte, in Gegenwart von Sachverständigen, unter denen ich Hrn. Prof. Stohmann in Leipzig und Hrn. Dr. Jul. Bertram, den Chemiker des genannten Hauses, anführen darf, in gewöhnlicher Weise dargestellt worden. Von diesem Präparat wurden mir 200 g zur Untersuchung übersendet. Das Oel zeigte alle Eigenschaften, namentlich den Siedepunkt des normalen Senföls; bei der Destillation von 25 bis 30 g stieg derselbe unmittelbar auf 150°. Mittheilungen zufolge, welche mir gleichzeitig zuzingen, sollte sich in diesem Oele nach dem gewöhnlichen Verfahren kein Schwefelkohlenstoff nachweisen lassen. Dieses Verfahren beruht auf der Ueberführung des Schwefelkohlenstoffs in xanthogensaures Alkali, aus welchem das charakteristisch gelbe Kupferxanthogenat dargestellt wird, ein Verfahren, welches noch neuerdings von E. Luck<sup>1)</sup> empfohlen worden ist. Man soll die schwefelkohlenstoffhaltige Flüssigkeit, durch Abdestilliren der zu untersuchenden Probe erhalten, mit absolutem Alkohol mischen, alkoholisches Kali zusetzen und zum Sieden erhitzen. Die Lösung wird alsdann mit Essigsäure versetzt und mit Kupfersulfat gefällt.

Hat man es mit nur einigermaassen erheblichen Mengen von Schwefelkohlenstoff zu thun, so ist die Xanthogenatreaction in hohem Grade charakteristisch. Nach Luck soll sie in der That so empfindlich sein, dass es genüge,  $\frac{1}{2}$ —1 ccm. eines zu prüfenden, 4—6 pCt. Schwefelkohlenstoff haltenden Oels im Wasserbad zu destilliren und das durch eine geeignete Kühlvorrichtung condensirte Destillat in der angegebenen Weise zu behandeln. Als man das beschriebene Verfahren auf das Senföl aus *sinapis juncea* anwendete, konnte in der That Schwefelkohlenstoff nicht nachgewiesen werden.

Eine geringe Modification des Versuches gestattete aber alsbald die Gegenwart des Schwefelkohlenstoffs mit Leichtigkeit zu erkennen. Zu dem Ende wurde ein Ballon mit etwa 50 g des zu prüfenden Senföls in ein Wasserbad gestellt, der Hals desselben mit einem Entbindungsrohre versehen, dessen Mündung in alkoholisches Kali eintauchte, und alsdann durch beide Flüssigkeiten ein langsamer Luftstrom geleitet. Schon nach wenigen Stunden entstand auf Zusatz von Essigsäure und Kupfersulfat ein intensiv gelber Niederschlag, wodurch die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff in dem Oel aus *sinapis juncea* unzweifelhaft nachgewiesen war. Es wurde nun versucht, nach diesem Verfahren den Schwefelkohlenstoff auch quantitativ zu bestimmen. Diese Versuche sind aber an der Schwierigkeit gescheitert, das Kupferxanthogenat zu trocknen. Bei 100° schwärzt sich dasselbe sofort, aber auch *in vacuo* entwickelten sich fortwährend acride Dämpfe; es liess sich kein constantes Gewicht erzielen. Wie empfindlich die Reaction

1) E. Luck, Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. XI, S. 410.

aber ist, erhellt aus dem Umstande, dass in absolut reinem Senföl, dem man absichtlich  $\frac{1}{4}$  pCt. Schwefelkohlenstoff zugesetzt hatte, da Schwefelkohlenstoff durch die angeführte Behandlung mit vollkommener Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

Angesichts der Schwierigkeiten, welche die quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in der Form von Kupferxanthogenat bietet, warf sich die Frage auf, ob diese Bestimmung mit Hilfe des Triäthylphosphins ausgeführt werden könne.

Es hat sich denn auch alsbald gezeigt, dass diese Methode vollkommen brauchbare Ergebnisse liefert. Man stellt den Versuch zweckmässig in der Weise an, dass man die zu prüfende Flüssigkeit — in dem vorliegenden Falle das Senföl — in einer tubulirten Retorte im Wasserbade erhitzt. Die Retorte steht mit Kühler und Vorlage in Verbindung, und an diese reihen sich drei weite Probirröhren, welche zunächst Natronlauge, und auf dieser schwimmend, eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin enthalten. Nun wird ein Strom trockner Kohlensäure durch das erwärmte Senföl geleitet, welcher den ganzen Apparat durchströmt. Ist Schwefelkohlenstoff vorhanden, so färbt sich schon nach kurzer Frist die Triäthylphosphinlösung in dem der Vorlage nächsten Probirrohre rosenroth und bald erscheinen auch die schönen morgenrothen Prismen der Verbindung  $(C_2H_5)_3PCS_2$ .

Man setzt nun den Versuch mehrere Stunden lang fort. Sollte sich die Röthung in dem dritten Rohre zeigen, so ist dies ein Zeichen, dass das Triäthylphosphin in den vorhergehenden verbraucht ist, und man muss dann den Process unterbrechen, um diese dritte Röhre direct mit der Vorlage zu verbinden und die beiden anderen von Neuem mit Triäthylphosphinlösung zu beschicken. Schliesslich wird die ganze Menge der ausgeschiedenen Krystalle auf einem gewogenen Filter gesammelt, *in vacuo* getrocknet und auf die Wage gebracht. 100 Gew. Th. dieses Niederschlags entsprechen 39.1 Th. Schwefelkohlenstoff. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass man den Schwefelkohlenstoff aus der zu untersuchenden Flüssigkeit nicht durch einen Luftstrom austreiben darf, da dieselbe die Phosphorbase schnell zu Triäthylphosphoxyd oxydiren würde. Man könnte zu dem Ende jedes Gas wählen, welches keinen freien Sauerstoff enthält; die Kohlensäure verdient aber den Vorzug, weil sie schnell von Natronlauge absorbirt wird, wodurch die Vereinigung des in ihr diffundirten Schwefelkohlenstoffgases mit dem Phosphorkörper erleichtert wird.

Um die Verwendbarkeit der Methode für quantitative Bestimmungen festzustellen, wurden 150 g Senföl, aus dem jede Spur von Schwefelkohlenstoff ausgetrieben worden war, 0.7782 g d. h. 0.518 pCt. Schwefelkohlenstoff zugefügt. Nach mehrstündigem Durchleiten von Kohlensäure wurden 2.1315 g der *in vacuo* getrockneten Triäthylphosphin-

verbindung erhalten, entsprechend  $0.8349 \text{ g} = 0.556 \text{ pCt.}$  Schwefelkohlenstoff.

Bestimmung der Schwefelkohlenstoffgehaltes im Senföl aus  
*sinapis juncea.*

- I. 100 g Senföl lieferten 1.0431 g Triäthylphosphinverbindung, entsprechend  $0.4086 \text{ g} = 0.41 \text{ pCt.}$  Schwefelkohlenstoff.
- II. 70 g Senföl lieferten 0.6592 g Triäthylphosphinverbindung, entsprechend  $0.2582 \text{ g} = 0.37 \text{ pCt.}$  Schwefelkohlenstoff.

Die unzweifelhafte Gegenwart kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff in dem Oel aus *sinapis juncea* legte die Frage nahe, ob wohl auch in dem Senföl aus *sinapis nigra* und vielleicht auch in dem künstlichen Senföl Schwefelkohlenstoff enthalten sein möge. Der Versuch hat diese Frage bejahend entschieden. Die Probe Senföl aus *sinapis nigra* war in den Werkstätten der Firma Schimmel & Co., das künstliche Senföl in dem Laboratorium von C. A. F. Kahlbaum dargestellt.

Bestimmung des Schwefelkohlenstoffgehaltes im Senföl  
aus *sinapis nigra.*

- I. 102 g Senföl lieferten 1.3208 g Triäthylphosphinverbindung, entsprechend  $0.5174 \text{ g} = 0.51 \text{ pCt.}$  Schwefelkohlenstoff.
- II. 120 g Senföl lieferten 1.7028 g Triäthylphosphinverbindung, entsprechend  $0.6670 \text{ g} = 0.56 \text{ pCt.}$  Schwefelkohlenstoff.

Bestimmung des Schwefelkohlenstoffgehaltes im künstlichen Senföl, aus Jodallyl und Schwefelcyanammonium dargestellt.

100g künstliches Senföl lieferten 0.8181 g Triäthylphosphinverbindung, entsprechend  $0.32 \text{ g} = 0.32 \text{ pCt.}$  Schwefelkohlenstoff.

Aus den beschriebenen Versuchen, bei denen ich in dankenswerthester Weise von Hrn. Dr. M. Dennstedt unterstützt worden bin, erhellt, dass Senföle, aus so verschiedenen Quellen stammend, deren Aechtheit nicht bezweifelt werden konnte, minimale Mengen Schwefelkohlenstoff enthalten. Wie gelangt dieser Schwefelkohlenstoff in das Senföl? Bei Abwesenheit directer Versuche, deren Anstellung jenseits der mir gestellten Aufgabe lag, lassen sich nur Vermuthungen aussprechen. Die Untersuchungen von Sell und Proskauer <sup>1)</sup> haben nachgewiesen, dass sich das Phenylsenföl unter dem Einflusse des Schwefelwasserstoffs langsam in Schwefelkohlenstoff und Diphenylsulfobarnstoff verwandelt. Aehnlich verhält sich das Allylsenföl, obwohl der Uebergang nur sehr schwierig stattfindet. Die

<sup>1)</sup> Sell u. Proskauer; diese Berichte IX, 1266.

Schwefelkohlenstoffbildung konnte mittelst der Triäthylphosphinreaction noch eben nachgewiesen werden. Vielleicht zerlegen sich nun bei der Darstellung des Senföls unter dem Einflusse des Wasserdampfes kleine Mengen in Allylamin oder Derivate desselben (Diallylsulfobarnstoff) auf der einen und Kohlensäure und Schwefelwasserstoff auf der anderen Seite, welch' letzterer alsdann die Bildung kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff veranlassen könnte.

Das Auftreten von Schwefelkohlenstoff in Senföl ist schon mehrfach beobachtet worden. Man ist aber fast immer geneigt gewesen, in diesen Fällen eine absichtliche Verfälschung des Oeles anzunehmen. Indessen hat auch bereits E. Mylius<sup>1)</sup>, der sich mit der Untersuchung des Senföls auf seine Beimischungen und Verunreinigungen noch jüngst erst sehr eingehend beschäftigt hat, darauf hingewiesen, dass man kaum annehmen könne, dass die erheblichen Mengen von Schwefelkohlenstoff, die er in künstlichem Senföl auffand, demselben absichtlich zugesetzt worden seien. Eine solche Annahme ist für die Senföle, welche Gegenstand der beschriebenen Versuche gewesen sind, ganz und gar ausgeschlossen.

Es braucht schliesslich wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, dass man aus dem Auftreten minimaler Mengen von Schwefelkohlenstoff in unzweifelhaft ächtem Senföl aus *sinapis juncea* nicht etwa schliessen darf, dass auch das von dem Handlungsbaue Schimmel & Co. in Leipzig aus Russland bezogene Product, aus welchem reichliche Mengen von Schwefelkohlenstoff abgeschieden werden konnten, ein unverfälschtes Senföl gewesen sei. Der Verdacht bleibt nach wie vor bestehen, dass der Schwefelkohlenstoff diesem Senföl absichtlich beigemischt worden sei, und nur durch den Experimentalbeweis Seitens der russischen Fabrikanten, dass unter den besonderen Umständen, unter denen sie fabriciren, ein so reichliche Mengen Schwefelkohlenstoff haltendes Senföl entstehe, kann dieser Verdacht entkräftet werden.

Die erneute Beschäftigung mit der schönen Schwefelkohlenstoffverbindung des Triäthylphosphins hat mich veranlasst, auch wieder auf das Verhalten des Monoäthylphosphins zum Schwefelkohlenstoff zurückzukommen. Ich habe schon früher erwähnt, dass in diesem Falle nicht eine krystallinische Verbindung, sondern eine Flüssigkeit entsteht<sup>2)</sup>. Diese bildet sich aber so langsam und schwierig, dass ich eine Untersuchung derselben bisher nicht habe vornehmen können. Vielleicht lässt sich dieselbe leichter mit Hilfe des Phosphorsulfochlorids gewinnen.

<sup>1)</sup> E. Mylius; Reichardt's Archiv f. Pharm. VII, 207.

<sup>2)</sup> Hofmann; diese Berichte, IV, 433.