

**282. Paul J. Meyer: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf gechlorte Essigsäuren, und über Dichlor- und Monochlorthiacetsäureäther.**

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLIX.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

Veranlasst durch die grosse Reactionsfähigkeit der halogenisirten Essigsäuren, hatte ich Dichlor- und Monochloressigsäure der Einwirkung des Schwefelphosphors ausgesetzt, um auf diese Weise vielleicht zur Thioglyoxylsäure und zu einer neuen Darstellungsmethode der Thiodiglycolsäure zu gelangen.

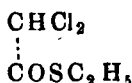
Zu dem Zwecke wurden beide Säuren mit Fünffachschwefelphosphor sowohl in offenen Gefässen über freiem Feuer, als auch in zugeschmolzenen Röhren bei 120 resp. 100° erhitzt: der Effect war in beiden Fällen derselbe. Während in der Kälte eine Einwirkung überhaupt nicht stattfand, trat beim Erwärmen eine ziemlich heftige Reaction ein, in deren Verlauf reichlich gasförmige Producte, Salzsäure, Schwefelwasserstoff u. s. w., entwichen, — aber das Destillat enthielt fast nur unverändertes Ausgangsmaterial neben sehr geringen Mengen niedriger siedender, schwefelhaltiger Substanzen. Sie wurden nicht näher untersucht, sind aber vielleicht die der Thiacetsäure entsprechenden Derivate der Chloressigsäuren, da die Ergebnisse der weiter unten beschriebenen Versuche die Substituierbarkeit der Halogene der gechlorten Essigsäuren durch den Schwefel des Schwefelphosphors überhaupt unwahrscheinlich machen.

Befriedigendere Resultate, wenn auch in anderer als der erhofften Richtung, wurden bei Anwendung der Aether an Stelle der freien Säuren erhalten.

**Dichlorthiacetsäureaether.**

Dichloressigäther, auf die gewöhnliche Weise durch Einleiten von Salzsäure in alkoholische Dichloressigsäure gewonnen, wurde mit der berechneten Menge, gelegentlich auch, jedoch mit gleichem Erfolge, mit überschüssigem Schwefelphosphor in zugeschmolzenen Röhren drei bis vier Stunden lang bei 160—180° digerirt. Beim Oeffnen war kein Druck vorhanden, während beim Ueberschreiten dieser Temperatur grosse Mengen gasförmiger Producte auftraten, — aber auch aus den nicht höher erhitzten Röhren entwickelten sich bei der Destillation reichlich Schwefeläthyl und Salzsäure. Durch Fractioniren, bei dem eine weitere Zersetzung nicht mehr stattfand, wurden die niedriger siedenden Portionen (unveränderter Dichloressigäther) getrennt und abermals mit Schwefelphosphor behandelt und fractionirt, und so schliesslich ein gelbgefärbtes, bei 177—178° siedendes Oel

erhalten, welches, der Analyse unterworfen, sich als Dichlorthiacetsäureäther



erwies.

Es ergaben:

0.286 g Substanz 0.093 g Wasser, entsprechend 3.61 pCt. Wasserstoff, und 0.2875 g Kohlensäure, entsprechend 27.415 pCt. Kohlenstoff;

0.1605 g Substanz 0.2679 g Chlorsilber, entsprechend 41.16 pCt. Chlor, und

0.2161 g Substanz 0.2969 g Baryumsulfat, entsprechend 18.86 pCt. Schwefel.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_8$	Gefunden		
C	27.75	27.415	—	— pCt.
H	3.46	3.61	—	—
Cl	41.04	—	41.16	—
S	18.49	—	—	18.86
O	9.24	—	—	—
	<u>99.98</u>			

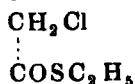
Der Körper besitzt nur einen schwachen, an Schwefeläthyl und Dichloressigäther erinnernden Geruch, ist schwerer als Wasser, mit dem er sich erst nach längerer Berührung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt, und schwärzt sich mit wässrigem Ammoniak unter Abscheidung schmieriger Producte, während er mit alkoholischem Ammoniak ein in farblosen Prismen krystallisirendes Salz liefert, das sich beim Erhitzen bräunt.

#### Monochlorthiacetsäureäther.

Der Monochlorthiacetsäureäther wurde analog dem vorigen dargestellt, nur dass die Temperatur auf circa 120—140° gehalten werden musste, wenn nicht ausschliesslich gasförmige, den oben erwähnten ähnliche Producte entstehen sollten. Der Siedepunkt des etwas dunkler gefärbten Körpers liegt bei 166—167°, und sein Geruch ist schärfer als derjenige des Dichlorthiacetsäureäthers, — in seinem Verhalten gegen Wasser und Ammoniak gleicht er ihm vollkommen.

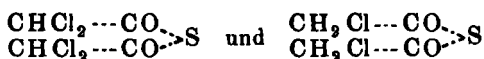
Die Analyse ergab aus 0.3004 g Substanz 0.1406 g Wasser und 0.3778 g Kohlensäure, entsprechend 5.2 pCt. Wasserstoff und 34.29 pCt. Kohlenstoff.

Der Chlorthiacetsäureäther



verlangt 5.05 pCt. Wasserstoff und 34.6 pCt. Kohlenstoff.

Die in beiden Fällen mit nur verhältnissmässig geringer Siedepunktdifferenz vor den Thiacetsäureäthern übergehenden Destillationsproducte zeigen eine so wesentliche Abnahme des Kohlenstoffgehaltes, — der durch die Anwesenheit unzersetzter Chloressigäther im Gegentheil erhöht sein müsste, — dass die Annahme vielleicht nicht ungerechtfertigt erscheint, in den Einwirkungsproducten seien neben den beschriebenen Aethern auch anhydridartige Körper von der Zusammensetzung



enthalten; auch das reichliche Auftreten von Aethylsulfid scheint darauf hinzuweisen.

**283. Edmund O. v. Lippmann: Ueber das Lävulan, eine neue, in der Melasse der Rübenzuckerfabriken vorkommende Gummiart.**

(Eingegangen am 17. Juni.)

In einem Reservoir, welches, mit Abfalllauge vom Steffen'schen Verfahren der Melassen-Entzuckerung gefällt, längere Zeit bei heftiger Kälte im Freien gestanden war, fand sich beim Entleeren der sonst klaren Lauge am Boden und in den Ecken des Gefässes ein eigenthümlicher, gelatinöser Niederschlag vor, der bedeutende Konsistenz besass und nur schwierig von den Wandungen losgelöst werden konnte. Derselbe erwies sich in Wasser, Zuckerwasser, Kalkwasser und Alkohol in der Kälte vollständig unlöslich und wurde daher zunächst durch andauerndes Waschen und Auskneten mit kaltem Alkohol und Wasser so lange gereinigt, bis das Waschwasser ungefärbt abliief. Der so erhaltene Körper erscheint als eine hell weingelbe, sehr wasserreiche, aber trotzdem ziemlich konsistente Masse, besitzt keinerlei sichtbare Struktur und zeigt in Aussehen und Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem von Scheibler entdeckten und in der Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1874, Seite 309 beschriebenen Dextran, welches bekanntlich ebenfalls in Melassen vorkommt und mit dem Gährungsgummi der schleimigen- und der Milchsäuregährung identisch ist.

Wie zu erwarten, ging die Gallerte beim Kochen mit Kalkmilch vollständig in Lösung; die so gewonnene Flüssigkeit wurde am Wasserbade eingedampft<sup>1)</sup> und gleichzeitig Kohlensäure eingeleitet, um den vorhandenen Aetzkalk zu fällen; sodann brachte man sie in einen

<sup>1)</sup> Die hier benutzten Vorschriften sind von Scheibler für die Reinigung des Dextrans angegeben worden.