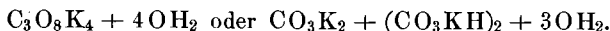


Dasselbe mag von einer hypothetischen Anhydrosäure  $C_3O_8H_4$  abgeleitet werden, die man sich durch Abspaltung von  $OH_2$  aus  $3(CO_3H_2)$  entstehend denken kann, wenn man nicht vorzieht, in dem Salze eine Verbindung von Monokaliumcarbonat mit Dikaliumcarbonat anzunehmen. Im ersteren Falle lässt sich die Zusammensetzung des fraglichen Salzes durch die Formel  $C_3O_8K_4 + 6OH_2$  ausdrücken, im zweiten Falle durch:  $CO_3K_2 + (CO_3KH)_2 + 5OH_2$ . Hiermit stehen meine analytischen Ergebnisse im Einklange:

			Gefunden
$2K_2O$	188	44.03	43.78 pCt.
$3CO_2$	132	30.78	30.46 »
$6OH_2$	108	25.19	25.76 »
	428	100.00	

In der Glühhitze muss dieses Salz  $CO_2 + 6OH_2 = 152 = 35$  pCt. verlieren; dass die zu diesem Versuche benutzten Proben des Carbonates nur 31 pCt. Glühverlust ergaben, dürfte seinen Grund darin haben, dass es unmöglich war, dieselben frei von Glasurstücken zu erhalten.

Diesem von mir beobachteten Salze reiht sich das Rammelsberg'sche an, dessen Formel sich auch folgendermassen ausdrücken lässt:



Auch bei Ammonium und Natrium kann man Salze der Polykohlenensäure oder Pyrokohlenensäure  $C_3O_8H_4$  ungezwungen annehmen.

Die künstliche Darstellung des Carbonates  $C_3O_8K_4 + 6OH_2$  ist mir nicht gelungen.

Strassburg, Pharmaceutisches Institut der Universität.

## 227. Carl Hell und Fr. Urech: Verhalten des Carbotrithiohexabromids beim Erhitzen und Bildung eines eigenthümlichen Farbstoffs.

(Eingegangen am 7. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wird die feste Verbindung  $C_2S_3Br_6$  <sup>1)</sup> von ihrem Schmelzpunkt ( $125^\circ$ ) an weiter erhitzt, so färbt sie sich tief dunkelbraun und gegen  $180^\circ$  hin destillirt ein braunes, etwas freies Brom enthaltendes Liquidum über, während im Rückstand eine dunkelblaue, pulverige Masse hinterbleibt, die beim weiteren Erhitzen zu verkohlen beginnt. Die übergegangene braune Flüssigkeit, welche ausgesprochen den Geruch des

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 273.

Bromschwefels besitzt, und welche beim Behandeln mit Wasser oder mit Aether und Alkohol die charakteristischen Krystalle des Carbo-trithiohexabromids abscheidet, hinterlässt, wenn man sie auf's Neue destillirt, wieder aber viel weniger von dem blauen Körper. Lässt man jedoch das Destillat längere Zeit an der Luft stehen, so wird bei der Destillation wieder etwas mehr von diesem blauen Körper erhalten. Auch die ursprüngliche Verbindung, welche beim Zusammenstehen von Brom und Schwefelkohlenstoff und nachfolgender Destillation im Wasserbade erhalten wird, giebt bei der Destillation die blaue feste Verbindung. Die Menge derselben ist jedoch immer sehr unbedeutend, sie beträgt im günstigsten Falle ca. 3 pCt. des angewandten Carbotrithiohexabromids.

Destillirt man nicht ganz bis zur Trockne, sondern nur soweit, bis der Rückstand eine breiige Consistenz angenommen hat, und zieht dann denselben mit Aether aus, so werden beim Verdunsten der Aetherlösung von einer gelblichen Flüssigkeit durchtränkte Krystalle erhalten, welche beim gelinden Erwärmen rein und farblos an die Wände des Gefässes sublimiren, und welche durch ihren Geruch, Flüchtigkeit, Löslichkeit und besonders durch ihren Schmelzpunkt  $85-90^{\circ}$ , sowie durch die ausgeführte Brombestimmung (93.36 pCt. Br statt 96.38 pCt.) als fast reiner Tetrabromkohlenstoff,  $\text{CBr}_4$ , nachgewiesen werden konnten.

Der im Rückstand hinterbleibende und vom Aether nicht gelöst werdende blaue Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Von Wasser wird er gar nicht gelöst, Alkohol und Aether lösen ihn spurenweise, indem sie sich schwach röthlich oder violett färben, auch Eisessig löst nur Spuren unter Rothfärbung auf. In concentrirter Schwefelsäure, sowie in Phenol löst er sich leicht mit prachtvoll blauer Farbe, welche beim Schütteln mit etwas Zinkstaub in braunroth übergeht. Auch von concentrirter Salpetersäure wird er, jedoch weniger leicht, mit blauer Farbe, die einen Stich in's Röthliche zeigt, gelöst.

In Anilin löst er sich mit brauner Farbe, dabei findet aber eine chemische Einwirkung statt, so dass er sich nicht mehr in unveränderter Form daraus abscheiden lässt. Beim Digeriren mit etwas Natronlauge und Zinkstaub bildet sich eine braune Lösung, aus welcher durch Salzsäure braune Flocken (vielleicht die Hydroverbindung?) ausgefällt werden. Aus der Lösung in Schwefelsäure wird er durch Wasser, aus der Lösung in Phenol durch Aether als blaues Pulver unverändert wieder ausgefällt, und wir haben meistens dieses letztere Verfahren, Lösen in Phenol und Fällung mit Aether zum Zwecke seiner Reinigung angewandt. Es ist jedoch sehr schwierig, ihn durch längeres Stehen im Exsiccator oder Erwärmen auf  $100^{\circ}$  von geringen

Beimengungen durch die angewandten Lösungs- und Fällungsmittel zu befreien.

Bei höherer Temperatur verflüchtigt sich aber von der Substanz selbst, wenigstens nimmt das Gewicht bei 120° und noch rascher bei 130° kontinuierlich ab. So verloren 0.380 g aus ihrer Phenollösung durch gewöhnlichen (feuchten!) Aether ausgeschiedene Substanz, welche längere Zeit im Exsiccator gestanden hatte, bei 100° 3.94 pCt. und eine weitere Abnahme fand bei dieser Temperatur nach nochmaligem einstündigem Erhitzen nicht mehr merklich statt. Beim Erhitzen gegen 120° betrug aber die Gesamtabnahme nach etwa 10 Stunden 12 pCt., und beim darauf folgenden Erhitzen auf 130° stieg dieselbe schon nach wenigen Stunden auf 21.5 pCt. Dabei hatte die zurückbleibende Substanz ihre tiefviolette Farbe nicht eingebüsst und schien auch sonst keine chemische Veränderung erfahren zu haben.

Die Elementaranalysen, welche mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt wurden, ergaben, dass diese gefärbte Verbindung nicht nur aus Kohlenstoff, Schwefel und Brom besteht wie das Ausgangsmaterial, sondern dass auch noch Wasserstoff und Sauerstoff darin enthalten sein muss. Am besten stimmen die analytischen Resultate mit einer der beiden Formeln  $C_9Br_4S_4 \cdot 2H_2O$  oder  $C_9Br_4S_4 \cdot 3H_2O$  überein.

	$C_9Br_4S_4 \cdot 2H_2O$	$C_9Br_4S_4 \cdot 3H_2O$	Gefunden wurde	
	verlangt	verlangt	I.	II.
C	18.24	17.71	18.13	18.92 pCt.
H	0.67	0.98	1.25	0.88 »
S	21.61	20.98	20.08	— »
Br	54.00	52.46	54.28	— »

Der ersteren Formel entsprechen ferner 6.08 pCt., der letzteren 8.85 pCt. Wasser. Es sind dies Procentmengen, welche der zwischen 100 und 120° gefundenen Gewichtsabnahme sehr nahe kommen.

Als Produkte der Zersetzung des Carbotrithiohexabromids beim Erhitzen sind somit folgende nachgewiesen worden: 1) der blaue Farbstoff  $C_9Br_4S_4 \cdot 2H_2O$ ; 2) Tetrabrommethan  $CBr_4$ ; 3) als Hauptprodukt ein flüssiges Destillat, in welchem neben Bromschwefel und etwas freiem Brom (wohl von einer Dissociation des Bromschwefels herrührend) die Verbindung  $CS_2Br_4$  enthalten war. Der Zersetzungs Vorgang lässt sich daher am einfachsten durch die Gleichung:



wiedergeben, und wenn diese Gleichung besonders in Bezug auf den blauen Farbstoff, nicht genau den Mengenverhältnissen entspricht, so dürfte der Grund davon wohl darin zu suchen sein, dass von der ursprünglichen Verbindung  $C_2S_3Br_6$  ein grösserer Theil auch unzeretzt überdestillirt.

Die Bildung eines blaugefärbten, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen, wesentlich nur aus Kohlenstoff, Schwefel und Brom bestehenden Körpers bietet jedenfalls grosses Interesse. Unsere Versuche über die Constitution desselben näheren Aufschluss zu erhalten, sind jedoch bis jetzt an der geringen Menge verfügbarer Substanz, sowie an der Indifferenz derselben gegen die meisten Reagentien gescheitert. Es wird jedoch keinem Zweifel unterliegen, dass dieselbe in das Gebiet der aromatischen Verbindungen gehört, und dass er namentlich die für diese charakteristische stabilere Verkettung der Kohlenstoffatome besitzt. Es ist ferner für uns ziemlich sicher, dass die die Färbung bedingende Ursache in zwei unter sich gebundenen Schwefelatomen zu suchen ist. Für diese Annahme spricht namentlich die entfärbende Wirkung, welche Zinkstaub oder andere Reduktionsmittel hervorzubringen vermögen. Zu den bis jetzt bekannten Chromophoren  $---N = N---$ ,  $---O---O---$ ,  $NO_2$  u. s. w. dürfte somit auch die Gruppe  $---S---S---$  gerechnet werden, und es ist vielleicht die färbende Ursache mancher schwefelhaltender Farbstoffe, wie z. B. des Methylenblaus auf das Vorhandensein dieser oder einer ähnlichen Gruppe zurückzuführen.

Die eigenthümliche Condensation, welche ein aus Brom und Schwefelkohlenstoff entstehendes Produkt beim Erhitzen erleidet, gehört somit, da der blaue Körper seiner ganzen Natur nach als aromatische Verbindung betrachtet werden muss, zu den wenigen Reaktionen, durch welche ein Uebergang aus der Fettreihe in die aromatische Reihe beziehungsweise durch welche die Synthese complicirter organischer Moleküle aus einfachen Verbindungen bewerkstelligt werden kann, und es dürfte das genauere Studium dieses interessanten Körpers zu manchen theoretisch wichtigen Folgerungen Veranlassung geben.

Stuttgart, Chem. Laboratorium der technischen Hochschule,  
April 1883.

---

## 228. Carl Hell und Fr. Urech: Weitere Beobachtungen über das Verhalten der Kohlenstoffthiobromide.

(Eingegangen am 7. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die vorhergehende Mittheilung haben wir noch einige ergänzende Beobachtungen nachzutragen, welche wir in letzter Zeit mit dem Carbotriothiohexabromid und seinem Ausgangsprodukt, der Verbindung  $CS_2Br_4$ , gemacht haben.

Schon früher haben wir die Einwirkung des Broms auf  $C_2S_3Br_6$  bei Gegenwart von Wasser besprochen. Wir konnten