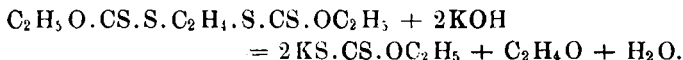


77. P. Frasseti: Zur Kenntniss des Aethylen-xanthogenats und des Aethylen-sulfocarbonats.

(Eingegangen am 17. Januar 1905.)

Welde¹⁾ giebt an, dass er bei Zersetzung von Aethylenxanthogenat in Aetherlösung mit einer Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol ein Salz erhalten hat, das er theils durch eine Kaliumbestimmung, theils durch qualitative Reactionen als Kaliumxanthogenat identificirt haben will. In der von dem Salze abfiltrirten Alkohollösung glaubte Welde Aethylenoxyd durch Fällung mit Eisen- und Kupfer-Lösung nachweisen zu können. Demnach würde die Reaction nach folgender Gleichung stattfinden:



Dieser Verlauf der Zersetzung widerspricht jedoch allem, was über die organischen Schwefelverbindungen bekannt ist, und wird auch in Beilstein's Handbuch als zweifelhaft bezeichnet. Auf Anregung und unter Leitung von Hrn. Prof. Lovén habe ich die Reaction nochmals untersucht.

I. Zu einer Aetherlösung von Aethylenxanthogenat wurde eine concentrirte Kalihydratlösung in absolutem Alkohol gefügt. Nach einigen Minuten fand eine Erwärmung des Gemenges statt, und ein krystallinischer Niederschlag fiel aus, der abfiltrirt und mit einer Mischung von Alkohol und Aether gewaschen wurde. Der Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und daraus wieder mit Aether in weissen, nadelförmigen Krystallen gefällt.

0.2779 g Sbst.: 0.1694 g K_2SO_4 . — 0.3969 g Sbst.: 0.2409 g K_2SO_4 . —
0.4942 g Sbst.: 0.8068 g BaSO_4 . — 0.3253 g Sbst.: 0.5328 g BaSO_4 .

$\text{KS} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Ber. K 24.42, S 40.00.

$\text{KS} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. » » 27.14, » 22.23.

Gef. » 27.37, 27.25, » 22.41, 22.53.

Die Substanz, die Welde als Kaliumxanthogenat identificirt zu haben glaubt, ist offenbar das sogenannte Bender'sche Salz. Um dieses zum Ueberflusse zu constatiren, habe ich das Salz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das entweichende Gas in alkoholischem Ammoniak aufgefangen. Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade wurde als Rückstand Harnstoff erhalten, der in das Nitrat übergeführt wurde.

Bei Titrirung von 0.0735 g des Nitrats wurden 5.65 ccm 0.1061-n NaOH verbraucht.

$\text{HNO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Ber. HNO_3 51.1. Gef. HNO_3 51.4.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 15, 55.

Das sogenannte Bendor'sche Salz zersetzt sich mit Schwefelsäure nach folgender Gleichung:



und COS setzt sich mit Ammoniak auf folgende Weise um:



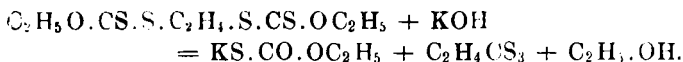
Von der von dem Bendor'schen Salz abfiltrirten, alkoholischen Lösung wurde der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand war ein gelbes, krystallinisch erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisation aus einem Gemenge von Alkohol und Aether wurden hellgelbe, nadelförmig rhombische Krystalle erhalten. Schmp. 39°.

0.10305 g Subst.: 0.5323 g BaSO₄. — 0.1205 g Subst.: 0.6072 g BaSO₄.

C₂H₄CS₃. Ber. S 70.61. Gef. S 70.92, 70.80.

Die Substanz erwies sich als Aethylensulfocarbonat.

Die Reaction dürfte also nach folgender Gleichung stattfinden:



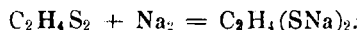
Wenn man nach dieser Gleichung ein Molekül Kalihydrat auf ein Molekül Aethylxanthogenat einwirken lässt, gewinnt man ganz quantitativ die berechnete Menge Aethylensulfocarbonat. Wurden zwei Moleküle Kalihydrat gebraucht, so erhielt man keine quantitative Ausbeute von der Substanz, denn ein Theil zersetzte sich.

Beim Stehen an der Luft schied sich aus der von dem Bendor'schen Salz abfiltrirten Lösung ein weisser, amorpher Niederschlag ab.

0.1181 g Subst.: 0.5763 g BaSO₄.

C₂H₄S₂. Ber. S 69.58. Gef. S 66.96.

Die mangelhafte Uebereinstimmung der Analyse beruht wohl auf der Schwierigkeit, Aethylendisulfid rein zu erhalten, da es unlöslich in allen Lösungsmitteln ist. Die Substanz war nämlich ohne Zweifel Aethylendisulfid. In Alkohol suspendirt und mit Natriumamalgam behandelt, wurde sie zum Natriumsalz des Aethylensulfhydrats reducirt:



Das Natriumamalgam setzte sich sehr langsam, unter sehr schwacher Gasentwicklung, um. Die weisse Substanz zeigte scheinbar keine Veränderung. Bei näherer Untersuchung stellte es sich aber heraus, dass die unlösliche Substanz verschwunden und an ihrer Stelle das lösliche Natriumsalz des Aethylensulfhydrats entstanden war. Die Bildung dieser Substanz wurde durch die Entstehung von Aethylensulfhydrat bei der Zersetzung desselben mit verdünnter Schwefelsäure ermittelt. Das Aethylensulfhydrat wurde durch Bestimmung der Siede-

temperatur und durch qualitative Reactionen identificirt. Das Aethylen-
disulfid galt bisher als nicht reducirbar¹⁾.

II. Bei Zersetzung des Aethylenxanthogenats in Aetherlösung mit
alkoholischem Ammoniak giebt Welde an, Aethylensulphydrat und
Xanthogenamid erhalten zu haben. Auch diese Reaction wurde
nochmals untersucht.

Die Mischung von der ätherischen Aethylenxanthogenatlösung und
der alkoholischen Ammoniaklösung, welche sich nach einer Weile gelb
färbte, wurde für einige Tage sich selbst überlassen. Danach wurde
die Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft. Ein gelb-
liches Oel hinterblieb, das bald erstarrte. Ein Theil von diesem Rück-
stande war in heissem Wasser löslich. Beim Erkalten fiel wieder ein
Oel aus, und durch abwechselndes Umkrystallisiren aus Ligroin und
Wasser wurde daraus eine in weissen Tafeln krystallisirende Substanz
erhalten.

0.3483 g Sbst.: 40.4 ccm N (14°, 746 mm).

$\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Ber. N 13.32. Gef. N 13.40.

Die Substanz erwies sich als Xanthogenamid.

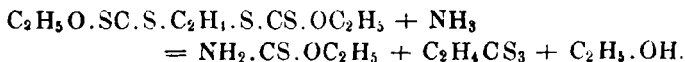
Der in Wasser unlösliche Rest wurde in einem Gemenge von
Alkohol und Aether gelöst. Aus dieser Lösung wurden gelbe nadel-
förmige Krystalle erhalten.

0.1095 g Sbst.: 0.5647 g BaSO_4 .

$\text{C}_2\text{H}_4\text{CS}_3$. Per. S 70.61. Gef. S 70.81.

Die Substanz war Aethylensulfocarbonat.

Die Reaction scheint also nach folgender Gleichung stattzufinden:



Nach Husemann²⁾ wird das Aethylensulfocarbonat durch Am-
moniak in Rhodanammonium und Aethylensulphydrat zersetzt. Der
Umstand, dass sich bei der Zersetzung von Aethylenxanthogenat mit
Kalihydrat und Ammoniak Aethylensulfocarbonat bildet, beweist, dass
die organischen Sulfocarbonate ziemlich beständig sind.

III. Zu einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in absolutem
Alkohol wurde Aethylensulfocarbonat gefügt. Nach einer Weile ent-
stand unter schwacher Wärmeentwicklung ein krystallinischer Nieder-
schlag, welcher abgesaugt wurde.

Ein Theil des Niederschlages wurde in Alkohol gelöst und Aether
hinzugefügt, bis weisse, nadelförmige Krystalle sich auszuschneiden be-
gannen. Diese erwiesen sich als das sogenannte Bender'sche Salz.

¹⁾ Fasbender, diese Berichte 20, 462 [1887].

²⁾ Ann. d. Chem. 123, 83 [1862].

0.3204 g Sbst.: 0.1941 g K_2SO_4 . — 0.2129 g Sbst.: 0.3483 g $BaSO_4$.

$KS.CO.OC_2H_5$. Ber. K 27.14, S 22.23.

Gef. » 27.22, » 22.46.

Bei Titirung des Nitrats, das sich ähnlich wie in Abtheilung I gebildet hatte, wurden für 0.3897 g Sbst. 29.8 cem 0.1061-n. NaOH verbraucht.

$HNO_3.CO(NH_2)_2$. Ber. HNO_3 51.1. Gef. HNO_3 51.1.

Zum anderen Theil des Niederschlages wurde verdünnte Schwefelsäure gefügt, wobei ein gelbliches Oel sich ausschied. Dieses wurde mit Aether extrahirt und rectificirt, bis ein farbloses Oel mit constanter Siedetemperatur vorlag. Durch qualitative Reactionen, durch Bestimmung der Siedetemperatur und durch Analyse des Bleisalzes wurde das Oel als Aethylensulphydrat identificirt.

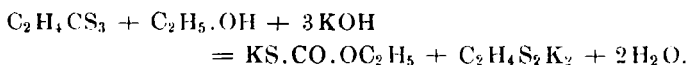
0.345 g Sbst.: 0.3475 g $PbSO_4$.

$PbC_2H_4S_2$. Ber. Pb 69.18. Gef. Pb 68.79.

Das Aethylensulphydrat war als Kaliumsalz mit dem Benderschen Salz gemischt. Das Kaliumsalz wurde von der Schwefelsäure zersetzt.

Die von dem Niederschlag abfiltrirte Alkohollösung enthielt ebenfalls eine Mischung vom Kaliumsalz des Aethylensulphydrats und dem Bender'schen Salz.

Die Zersetzung scheint also nach folgender Gleichung stattzufinden:



Die Darstellung von Aethylensulphydrat hat bisher nicht geringe Schwierigkeiten geboten. Das folgende Verfahren dürfte für die Gewinnung desselben geeignet sein.

Auf ein Molekül Aethylensulfocarbonat werden drei Moleküle Kalihydrat in möglichst concentrirter alkoholischer Lösung genommen. Die Mischung wird unter zeitweiligem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen, wonach der Alkohol vorsichtig abdestillirt wird. Zum Rückstand wird verdünnte Schwefelsäure gefügt. Hierbei scheidet sich ein gelbliches Oel aus, das mit Wasserdampf überdestillirt und aus dem Destillat mit Aether extrahirt wird. Der Aether wird abdestillirt und der Rückstand rectificirt, bis eine klare, farblose Flüssigkeit mit 146° Siedetemperatur vorliegt. Ausbeute ungefähr 70 pCt. der theoretischen. Das Sulfocarbonat wird ohne Schwierigkeit nach Husemann's Methode¹⁾ dargestellt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 123, 83 [1862].

Das Aethylendisulfid (1. Abtheilung) war offenbar durch Oxydation von Aethylensulfhydrat, das sich durch Zersetzung von Aethylensulfocarbonat mit überschüssigem Kalihydrat gebildet hatte, entstanden. Im allgemeinen muss natürlich bei der Darstellung von Aethylensulfhydrat der Luftzutritt möglichst vermieden werden.

Lund, Universitätslaboratorium.

78. W. B. Ellett und B. Tollens: Ueber die Bestimmung der Methyl-Pentosane neben den Pentosanen¹⁾.

(Eingegangen am 17. Januar 1904.)

I. Einleitung und Uebersicht.

Die jetzt zur Bestimmung der Pentosane in den Producten der Natur vielfach angewandte Methode der Destillation dieser Producte mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht, der Ausfällung des so entstandenen Furfurols durch Phloroglucin und der Berechnung des Furfurol-phloroglucides auf Pentosan, besitzt, wie Tollens dies mehrfach hervorgehoben hat²⁾, verschiedene Mängel und Fehlerquellen, sodass die Methode nur als »sogen. conventionelle Methode« bezeichnet werden kann, und man suchen muss, sie zu verbessern.

Eine der Ursachen, welche die Resultate der quantitativen Pentosan-Bestimmungen beeinflussen und unrichtig machen können, ist das, wie Widtsoe, Oshima und Tollens, Sollied³⁾, sowie Votoček nachgewiesen haben, häufige Vorkommen von Methyl-pentosanen in den Substanzen, welche die Pentosane enthalten; denn die Methyl-Pentosane, sowie die hydrolytisch daraus entstehenden Methyl-Pentosen verhalten sich beim Destilliren mit Salzsäure und Fällen der Destillate mit Phloroglucin ganz analog den Pentosanen, indem Methyl-furfurol entsteht, welches als Methyl-furfurol-Phloroglucid gefällt, mit dem Phloroglucid des Furfurols gewogen und auf Pentosan berechnet wird. Man vernachlässigt somit das Methyl-pentosan und findet zu viel Pentosan.

¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Diss. von Dr. W. B. Ellett, Göttingen 1904, und einer ausführlicheren, im *Journal für Landwirthschaft* und in der *Zeitschrift des Vereins der deutschen Zuckerindustrie* erscheinenden Abhandlung.

²⁾ s. z. B. diese Berichte 36, 261 [1903].

³⁾ Chemiker-Zeitung 1901, 1138.