

Eingang des Manuskripts gewährleisten soll. Der Vorstand tritt diesem Antrage der Kommission mit allen Stimmen, bei einer Stimmenthaltung, bei.

Über das Projekt soll in der ordentlichen Generalversammlung vom 15. Dezember d. J. berichtet werden, wobei durch die mündlichen Mitteilungen des Präsidenten in der Generalversammlung und durch das Protokoll derselben den Mitgliedern Kenntnis von den Motiven gegeben wird, welche den Vorstand zur Gründung einer neuen Zeitschrift bestimmen. Zugleich soll bekanntgegeben werden, daß der Abschluß des Verlagsvertrags seitens des Vorstandes erfolgen wird, falls nicht aus dem Mitgliederkreise bis zum 15. Januar 1910 ein Antrag auf Berufung einer außerordentlichen Generalversammlung gemäß § 20 der Statuten eingehen sollte.

Der Vorsitzende:  
Otto N. Witt.

Der Schriftführer:  
W. Will.

---

## Mitteilungen.

### 684. A. Arbusow: Zur Frage über die Verseifung von Diäthylsulfid.

(Eingegangen am 27. November 1909.)

Diäthylsulfid,  $\text{OS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , ist nach den Angaben von Warlitz<sup>1)</sup> und hauptsächlich von Rosenheim und Mitarbeitern sehr schwer verseifbar. So fand z. B. nach den Angaben von Rosenheim und Liebknecht<sup>2)</sup>, auch von Rosenheim und Sarow die Verseifung von 5 g Diäthylsulfid durch 50 g einer 20-prozentigen KalilaugeLösung erst nach Verlauf einiger Monate statt, wobei als Verseifungsprodukt nicht schwefligsaures Kalium, sondern fast ausschließlich äthylsulfonsaures Kalium entstand. Indem ich hauptsächlich Rosenheims und seiner Mitarbeiter Versuche mit großer Sorgfalt wiederholte, erhielt ich Resultate, welche von den seinigen stark abweichen.

Beim Verseifen des Diäthylsulfids mit Lauge verschiedener Konzentration fand ich, daß dieser Ester zu den äußerst leicht verseifbaren gerechnet werden muß, denn z. B. zum Verseifen von 5 g

<sup>1)</sup> Warlitz, Ann. d. Chem. **143**, 72.

<sup>2)</sup> Rosenheim und Liebknecht, diese Berichte **31**, 408 [1898].

Diäthylsulfid durch 50 g einer 20-prozentigen KalilaugeLösung braucht man nicht einige Monate, wie Rosenheim behauptete, sondern bloß einige Minuten!! Ich habe einige Dutzende von Verseifungsversuchen angestellt und konnte kein einziges Mal eine langsame Verseifung unter der Bedingung, daß die Konzentration der Lauge 25—30% nicht überschritt, konstatieren. Vielmehr tritt schroffe Veränderung des zu beobachtenden Bildes ein. Weiter fand ich, daß die Verseifungsprodukte, wenn ihre Untersuchung bald nach dem Verschwinden des Esters vorgenommen wird, ausschließlich schwefligsaures Kalium und Alkohol sind. Wenn man dagegen die Verseifungsprodukte längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen läßt, so zeigt sich unter diesen Bedingungen äthylsulfonsaures Kalium in größeren Mengen. Weiter ergab die genaue Untersuchung des Verseifungsprozesses des Diäthylsulfids durch KalilaugeLösungen von verschiedener Stärke, daß ein Verschwinden der Esterschicht bei schwacher Laugenkonzentration fast augenblicklich eintritt, wenn man dagegen 30-prozentige Kalilauge benutzt und die Esterschicht nach halbstündigem Schütteln auf der Schüttelmaschine beobachtet, so ist von einem Verschwinden derselben nichts zu merken. Dennoch geht die Verseifung auch in diesem Falle vor sich, denn die ölartige Schicht erwies sich bei der Untersuchung nicht als das Ausgangsprodukt  $OS(OC_2H_5)_2$ , sondern als gewöhnlicher Alkohol, welcher in diesem Falle durch die starke Lösung des Kaliumsulfids ausgesalzen wird.

Ich glaube, mit einem großen Grade von Sicherheit behaupten zu dürfen, daß Rosenheim und seine Mitarbeiter nicht das wahre, sondern das falsche Bild des Verseifungsprozesses beobachtet haben und die obenschwimmende Alkoholschicht für unverseiften Ester hielten. Wenn sie die Verseifung mit schwachen Lösungen durchgeführt hätten, so wären sie zweifellos zu ganz entgegengesetzten Resultaten gelangt.

Was die Frage nach der Bildung des äthylsulfonsauren Kaliums beim langen Stehen der Verseifungsprodukte betrifft, so gelang es mir trotz zahlreicher, in dieser Richtung angestellter Versuche bisher nicht, die Ursachen dieser Erscheinung aufzuklären.

Zum Obenstehenden möchte ich hinzufügen, daß ich die Verseifung des Diäthylsulfids auch durch andere Alkalien untersucht habe, z. B. durch Natronlauge, Barythydrat, Kalkhydrat und endlich durch eine wäßrige Ammoniaklösung. Schwache Lösungen von Natronlauge, ebenso Lösungen von Barythydrat und Kalkhydrat verseifen den Ester in wenigen Minuten. Die Verseifung von 5 g Diäthylsulfid durch 40 g Wasser und 10 g starkes Ammoniak fand beim Stehen in drei Wochen statt.

Als Belege für das Obenstehende führe ich die Beschreibung einiger von meinen Versuchen an.

Eine ausführliche Mitteilung ist im Journal der Russ. Phys.-chem. Gesellschaft 41, 429 erschienen.

### Experimenteller Teil.

Versuch Nr. 8. Ein Glas mit eingeschliffenem Stöpsel wurde mit 5 g Diäthylsulfid vom Sdp. 158° und 50 g 20-prozentiger Kalilauge besetzt. Das Glas wurde mit einem Kork verschlossen, in welchem ein den Boden beinahe berührendes Thermometer steckte, und auf die Schüttelmaschine gebracht. Nach 10 Minuten ist sämtlicher Ester in Lösung übergegangen, wobei die Temperatur von 21° auf 31° steigt. Mit Kohlensäure gesättigt, auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahiert. Nach Verdunsten des Alkohols kein Rückstand erhalten. Jodometrisch 5.5 g  $K_2SO_3$  statt 5.7 g gefunden.

Versuch Nr. 16. In eine Röhre 5 g Diäthylsulfid (Sdp. 158°) und 90 g Kalilauge gebracht. Beim Schütteln mit der Hand fand eine schnelle Auflösung des Esters statt, wobei die Temperatur von 22° auf 30° stieg. Dann wurde die Röhre zugeschmolzen und liegen gelassen. Nach 34 Tagen wurde der Inhalt der Röhre mit Kohlensäure gesättigt und nach Verdampfen auf dem Wasserbade durch Alkohol ca. 0.5 g eines Salzes extrahiert, welches mit KJ ein typisches Strecker'sches Salz gab. (Qualitative Reaktion ausgeführt.)

Versuch Nr. 32. In eine Röhre von ca. 1 cm innerem Durchmesser wurden 18 g 30-prozentiger Kalilauge und dann vorsichtig 5 g Diäthylsulfid gebracht. Das Rohr wurde durch einen Kork mit durchgehendem Thermometer fest verschlossen. Die Thermometerkugel tauchte in die Alkalilösung. An der Röhre war von außen eine Skala mit Teilungen von ca. 1 mm befestigt. Die Temperatur betrug im Anfang des Versuchs 22°. Die Dicke der Esterschicht betrug 27 Skalateilungen; das Rohr wurde mit der Hand geschüttelt und alle 5 Minuten die Temperatur  $t$  und die Dicke  $h$  der Esterschicht (in Teilungen der Skala) gemessen:

Nach 5 Minuten	. . .	$t = 33^\circ$	$h = 14$ Skalateile,
» 10	»	$t = 30^\circ$	$h = 3$ »
» 15	»	$t = 24^\circ$	$h = 20$ »
» 20	»	$t = 23^\circ$	$h = 20$ »

Nach 10 Minuten ist also beinahe der ganze Ester in Lösung übergegangen, und nach weiteren 5 Minuten hat sich dann eine Alkohol-Schicht oben angesammelt (Sdp. 79—83°). Dieses temporäre Verschwinden läßt sich meiner Ansicht nach dadurch erklären, daß

zuerst eine Äthoxylgruppe verseift wird und deshalb alle Reaktionsprodukte in die Lösung übergehen können, dann aber die zweite Äthoxylgruppe rasch verseift wird und das gedildete  $K_2SO_3$  den Alkohol aussalzt.

Alles oben Gesagte läßt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

I. Der Äthylester der schwefligen Säure ist sowohl durch schwache, als auch durch starke Laugelösungen leicht verseifbar, wobei normale Verseifungsprodukte unter der Bedingung erhalten werden, daß die Produkte der Reaktion bald nach ihrem Ablauf untersucht werden; wenn dagegen die Verseifungsprodukte nach längerer Zeit (ca. 3 Wochen oder länger) untersucht werden, so zeigt sich in mehr oder weniger großen Mengen ein anomales Produkt — äthylsulfonsaures Kalium. Über die Bildungsmechanik des letzteren läßt sich zurzeit nichts bestimmtes aussagen.

II. Rosenheim und seine Mitarbeiter haben den Äthylester der schwefligen Säure mit Unrecht zur Kategorie der schwer verseifbaren Ester gerechnet, weil sie beim Verseifen mit starker Kalilauge nur das sichtbare, daher falsche Bild beobachteten.

Nowo-Alexandria, Gouv. Lublin, Rußland, 20. November 1909.

### 685. O. Piloty und E. Quitmann: Über die Konstitution des Hämopyrrols und der Hämopyrrolcarbonsäure.

[Aus dem Chem. Laborat. d. Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]  
(Eingeg. am 2. Dezember 1909; mitget. in der Sitz. von Hrn. C. Neuberg.)

Über die Konstitution des von Nencki und Zaleski<sup>1)</sup> entdeckten Hämopyrrols herrscht noch Ungewißheit namentlich deshalb, weil man es bis jetzt nicht im reinen Zustand isolieren konnte. Dies ist uns nun gelungen, indem wir 21 g dieses nach der von dem einen von uns<sup>2)</sup> beschriebenen Methode dargestellten Produktes einer sehr sorgfältigen fraktionierten Destillation unterwarfen. Wir erhielten eine höchste Fraktion, die bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und eine niedrigste Fraktion, die selbst im Chlorcalcium-Eis-Gemisch nicht fest wird. Die erstere ist das Hauptprodukt, die letztere eine Verunreinigung, welche den Kohlenstoffgehalt des Hämopyrrols etwas herab-, den Stickstoffgehalt etwas hinaufsetzt, basische Eigenschaften besitzt und den Schmelzpunkt des Hämopyrrols ganz ungeheuer herabdrückt. Das reine, bei 39° schmelzende Hämopyrrol hat die Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 997 [1901].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **366**, 237.