

## Über Glycerinxanthogenate.

Von **W. F. Loebisch** und **A. Looss**.

(Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie der Universität in Innsbruck.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juni 1881.)

Während der Untersuchungen, die wir über die Einwirkung verschiedener chemischer Agentien auf Natriumglycerat ausführten — deren Resultate wir demnächst schildern werden — prüften wir auch das Verhalten von Natriumglycerat gegenüber Schwefelkohlenstoff, wobei wir als wichtigstes Product der Reaction eine Verbindung erhielten, welche durch die Analyse als das bisher noch nicht dargestellte glycerindisulfocarbon-saure Natriumoxyd, oder Natriumglycerinxanthogenat erkannt wurde.

Das für diese Zwecke benützte Natriumglycerat  $C_3H_7NaO_3$  wurde nach dem von E. A. Letts<sup>1</sup> angegebenen Verfahren dargestellt. Erhitzt man die durch Pressen zwischen Filtrirpapier und über Schwefelsäure getrocknete Verbindung, welche noch ein Molekül  $C_2H_5 \cdot OH$  als Krystallisationsalkohol enthält, bei  $180^\circ C.$  am Ölbad im Wasserstoffstrom, so verliert sie diesen Alkohol. Das Product der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natriumglycerat ist verschieden, je nachdem dieses den Krystallisationsalkohol noch enthält oder nicht.

Nachdem die Vorversuche zeigten, dass man selbst nach tagelangem Digeriren von entalkoholtem pulverigen Natriumglycerat mit Schwefelkohlenstoff beim Siedepunkte dieses letzteren am Rückflusskühler, kein einheitliches Reactionsproduct erhält, indem das Zusammensintern der sich bildenden harzartigen Substanz die weitere Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf die eingeschlossenen Reste der ursprünglichen Verbindung hindert,

<sup>1</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1872, pag. 159.

haben wir schliesslich folgendes Verfahren für die Darstellung des Natriumglycerin-xanthogenates als zweckmässig befunden und angewendet:

Die entalkoholten Stücke von Mononatriumglycerat, welche im umgekehrten mit Wasserstoff gefüllten gut verkorkten Kolben aufbewahrt wurden, haben wir — da für den glatten Verlauf der Reaction jede Spur von Wasser ausgeschlossen werden muss, das Mononatriumglycerat in Pulverform überdies das Wasser mit grosser Begierde anzieht — direct in einen mit der 10—15fachen Gewichtsmenge von Schwefelkohlenstoff gefüllten Literkolben eingetragen, hierauf am Rückflusskühler bei 45° C. einige Stunden lang digerirt, bis sich die Stücke von Mononatriumglycerat von aussen deutlich gelb färbten. Nach dem Abkühlen wurden die Stücke unter Schwefelkohlenstoff in einem Porcellanmörser so gut als möglich verrieben, worauf das Gemenge in der von Hlasiwetz<sup>1</sup> geübten Weise, in Champagnerflaschen eingeschlossen und bei 55—60° C. im Wasserbade 24—48 Stunden lang erhitzt wurde. Die Flaschen zeigen beim Öffnen keinen Druck, am Boden derselben adhärirte eine tief orangegelbe harzartige Schmelze so fest, dass sie sich nur nach dem Zertrümmern der Flasche von der Wand derselben in Fragmenten loslösen lässt, die allsogleich wieder unter Schwefelkohlenstoff gebracht und daselbst aufbewahrt wurden.

Wie wir schon oben angedeutet haben, erfolgte die Neutralisation des Metallalkoholates durch Schwefelkohlenstoff bei den Vorversuchen am Rückflusskühler nur sehr langsam. Nachdem wir Anfangs die Natriumbestimmung der neuen Verbindung zur Prüfung auf deren Zusammensetzung benützt hatten, verliessen wir später dieses zeitraubende Verfahren, indem wir direct die Menge an  $\text{CS}_2$  bestimmten, welche die Verbindung enthielt. Wir erreichten dies durch Anwendung der von Macagno<sup>2</sup> zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes als Xanthogenat, mittelst einer  $\frac{1}{10}$  Normalkupfersulfatlösung angegebenen titrimetrischen Methode, welche darauf beruht, dass die wässerigen Lösungen der Alkali-xanthogenate, nach den Neutralisiren mit Essigsäure, sich mit

<sup>1</sup> Ber. d. kais. Akad. d. Wissensch. II. Abth. LXIV.

<sup>2</sup> Gazzetta chimica. Ital. 1880. X. Chem. News. Vol. XLIII. Nr. 1113.

Kupferoxydsalzen in Lösung sehr rasch und vollständig zu Cuproxanthogenaten umsetzen, wobei zwei Äquivalente  $\text{CS}_2$  durch ein Äquivalent Cu gefällt werden. Es entspricht daher 1 CC. der  $\frac{1}{10}$  Normalkupfersulfatlösung (12·47 Grm. krystallisirtes Kupfersulfat in 1 Liter) 0·0076 Grm.  $\text{CS}_2$ .

Versetzt man Glycerinnatriumxanthogenat in wässriger Lösung, nachdem man mit der berechneten Menge einer verdünnten Essigsäure von bekanntem Gehalt genau neutralisirt hat — ein Überschuss der Essigsäure zersetzt die Verbindung in kurzer Zeit — mit einer Lösung von Kupfersulfat, dann bildet sich ohneweiters ein dunkelrothbrauner sehr voluminöser grossflockiger Niederschlag, der nach der Analyse das Glycerincuproxanthogenat (s. unten) darstellt. Eine Cupriverbindung dieses Xanthogenates ähnlich derjenigen, welche Kupfersulfat in einer Lösung von äthylxanthogensaurem Natron in Form eines braunen Niederschlages erzeugt, der bald darauf unter lebhafter Gelbfärbung in die Cuproverbindung übergeht, haben wir niemals beobachtet. Das Cuproglycerinxanthogenat scheidet sich rasch ab; fällt man es mit der oben beschriebenen  $\frac{1}{10}$  Normalkupfersulfatlösung, dann zeigt der, mit der über dem Niederschlag befindlichen klaren Flüssigkeit auf einer weissen Porcellanplatte mit Blutlaugensalz ausgeführte Tüpfelversuch, den geringsten Überschuss an Kupfer deutlich an.

Das Natriumglycerinxanthogenat zieht an der Luft mit grosser Begierde Feuchtigkeit an, wobei es allmählig zerfliesst und sich zersetzt. Über Chlorcalcium aufbewahrt, kann es bei constantem Gewichte erhalten werden, über Schwefelsäure verliert es stetig an Gewicht.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde dem Schwefelkohlenstoff, unter dem sie aufbewahrt war, entnommen, mit Filterpapier abgepresst und rasch gewogen.

Es ergaben:

- I. 0·3700 Grm. Substanz mit Bleichromat verbrannt 0·3444 Grm. Kohlensäure und 0·1342 Grm. Wasser.
- II. 0·4828 Grm. Substanz, 0·4535 Grm. Kohlensäure und 0·1827 Grm. Wasser.
- III. 0·6950 Grm. Substanz, 0·2639 Grm. Natriumsulfat.
- IV. 0·3517 Grm. Substanz, 0·1290 Grm. Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	Berechnet für $\underline{\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{S}_2\text{Na}}$
C . . . . .	25·4	25·6	—	—	25·26
H . . . . .	4·03	4·2	—	—	3·7
Na . . . . .	—	—	12·3	11·9	12·1

Statt der directen Schwefelbestimmung benützten wir in diesem Falle die Bestimmung desselben in Form von  $\text{CS}_2$ , nach dem oben angeführten Verfahren von Macagno.

Es verbrauchten bis zum Eintritt der Kupferreaction mit Ferrocyankalium, von der Kupfersulfatlösung, deren 1 CC. = 0·0076 Grm. Schwefelkohlenstoff:

- I. 0·1477 Grm, Substanz, 7·9 CC. der  $\frac{1}{10}$  Normalkupfersulfatlösung.
- II. 0·3035 Grm. Substanz, 16·1 CC. derselben Lösung.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $\underline{\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{S}_2\text{Na}}$
$\text{CS}_2$ . . . . .	40·6	40·2	40·0

Das Natriumglycerin-xanthogenat stellt einen harzartigen orangegelben glänzenden Körper dar, welcher schon bei etwa  $30^\circ \text{C}$ . unter Schwefelkohlenstoff schmilzt und im lufthältigen Raum unter Zersetzung sich erweicht, bei  $65^\circ \text{C}$ . bläht sich die Substanz unter Entwicklung sehr übelriechender Dämpfe, welche mit Bleilösung getränktes Papier schwärzen. Bei  $160^\circ$  tritt Bräunung der Substanz ein, welche bei weiterem Erhitzen eine schwer verbrennbare Kohle zurücklässt.

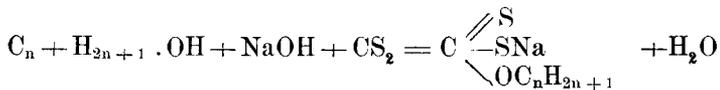
Das Natriumglycerin-xanthogenat löst sich in wenig Wasser vollkommen, nach einigem Stehen trübt sich die Lösung; durch absoluten Alkohol wird dasselbe zunächst entfärbt dann folgt bald Abscheidung eines pulverigen weissen Niederschlages, es ist unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, in Spuren löslich in Schwefelkohlenstoff. Die Lösung des Natriumglycerin-xanthogenates in verdünnten Alkalien hält sich Tage lang unzersetzt.

Durch verdünnte Essigsäure langsamer wie durch verdünnte Mineralsäuren, wird die wässrige Lösung des Glycerin-xantho-

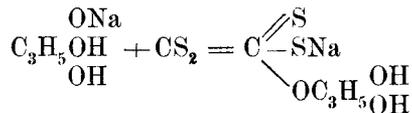
genates unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Schüttelt man die angesäuerte Flüssigkeit mit Äther, so nimmt dieser einen schwach gelb gefärbten Bestandtheil auf — vielleicht eine unzersetzte Glycerin-xanthogensäure. Jedoch scheiterten alle Versuche diese aus der ätherischen Lösung zu isoliren, indem bei jeder Art der Verdunstung in dem Maasse als der Äther sich verflüchtigt, sich Schwefel abscheidet und nach dem gänzlichen Verjagen des Äthers eine braune harzartige Masse zurückbleibt, die wir nicht weiter untersuchten.

Das Natriumglycerin-xanthogenat bietet Interesse nicht nur als das erste Xanthogenat eines mehratomigen Alkohols, welches bis jetzt dargestellt wurde, sondern auch wegen der Art der Bildung desselben.

Während nämlich die bisnun in der Literatur auffindbaren Xanthogenate und zwar Äthyl-xanthogenat<sup>1</sup>, Amyl-xanthogenat<sup>2</sup>, Propyl-xanthogenat<sup>3</sup> unter Wasserabspaltung nach der Gleichung:



entstanden sind, findet bei der Bildung des Natriumglycerin-xanthogenates eine directe Addition von  $CS_2$  und Mononatriumglycerat zu Natriumglycerin-xanthogenat nach der Gleichung:



statt, ja wie uns weitere Versuche lehrten, gelingt die Darstellung dieser Verbindung nur in der von uns geschilderten Weise, weder mit einer gesättigten Lösung von wasserhaltigem Glycerin mit Natrium- oder Kaliumoxydhydrat und Schwefelkohlenstoff, noch durch alkoholhaltiges Mononatriumglycerat (s. weiter) und Schwefelkohlenstoff lässt sich dieselbe erhalten.

<sup>1</sup> W. C. Zeise, Poggendorff's Annalen. XXXV, 487.

<sup>2</sup> Erdmann, Journal f. pr. Chemie. XXXI. 4.

<sup>3</sup> Römer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1873. 785.

Hingegen gelang es uns durch Digestion des vom Krystallalkohol befreiten Natriumäthylats mit Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler bei 45° C. also auch durch Addition des xanthogensauren Natron zu gewinnen. Dasselbe zeigte in allen Eigenschaften die vollste Übereinstimmung mit dem von Zeise (l. c. pag. 5) dargestellten Salze.

Von der nach mehrfachem Abpressen zwischen Fliesspapier (bis zur Farblosigkeit) gewogenen Substanz, ergaben:

- I. 0·7599 Grm. Substanz 0·3744 Grm. Natriumsulfat.  
 II. 0·6383 Grm. Substanz 0·3036 Grm. Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für <u>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OS<sub>2</sub>Na</u>
Na . . . . .	15·9	15·4	15·9

Die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in dieser Verbindung, in der oben angegebenen Weise ausgeführt, ergab folgende Resultate:

- I. 0·1770 Grm. Substanz verbrauchten bis zum Eintritt der Kupferreaction mit Blutlaugensalz in der mit Essigsäure neutralisirten Lösung des Xanthogenates von der  $\frac{1}{10}$  Normalkupfersulfatlösung deren 1 CC. = 0·0076 Schwefelkohlenstoff entspricht 12·4 CC.  
 II. 0·1106 Grm. Substanz verbrauchten von der genannten Kupferlösung 7·8 CC.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für <u>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OS<sub>2</sub>Na</u>
CS <sub>2</sub> . . . . .	53·2	53·3	52·8

Lässt man eine wässrige Lösung von Natriumäthyl-xanthogenat über Chlorcalcium in einer Porzellanschale verdunsten, erhält man bekanntlich einen krystallinischen Rückstand des unveränderten Salzes. Eine in derselben Weise über Chlorcalcium aufgestellte wässrige Lösung von Natriumglycerin-xanthogenat, hinterlässt am Boden der Schale schliesslich eine gelbe, zähe, dehnbare, kautschukähnliche Membran, welche mit einem weissen Pulver bedeckt ist. Wäscht man diesen Rückstand mit Wasser, so

bleibt die gelbe Membran vollkommen ungelöst, und das Filtrat enthält kohlen-saures Natron.

Diese gelbe Membran ist unlöslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, löslich in verdünnter Kalilauge, unlöslich in verdünnten Säuren. Am Platinblech erhitzt, schmilzt die Substanz unter Entwicklung übelriechender Dämpfe, bildet später eine poröse schwer verbrennbare Kohle, und hinterlässt eine Spur von Asche. Die geringe Menge, welche wir von diesem Körper hatten, wurde zu einer Schwefelbestimmung nach Geuther benützt.

Von der über Chlorealcium bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergaben 0.2453 Grm., 0.8592 Grm. schwefelsauren Baryt = 48.07% S.

Unter den Körpern, die für diesen Fall in Betracht kommen können, steht das Glycerinbisulphhydrat mit 51.35% Schwefel noch am nächsten. Doch differiren die Eigenschaften dieses von Carius<sup>1</sup> dargestellten Körpers wesentlich von denen der von uns beobachteten kautschukähnlichen Substanz. Die lange Zeit, welche das Verdunsten der Lösung von Natriumglycerin-xanthogenat über Chlorcalcium beansprucht, verhinderte uns für diesesmal an einer Wiederholung des Versuches, diesen auch wegen seinen physikalischen Eigenschaften interessanten Körper, in grösserer Menge darzustellen und zu analysiren.

---

Bringt man die abgepressten und über Schwefelsäure getrockneten Stücke von Krystallisationsalkohol haltendem Mononatriumglycerat mit Schwefelkohlenstoff im Überschuss in einem Kolben zusammen, und überlässt die beiden Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so findet man nach 3 bis 4 Tagen am Boden des Gefässes eine hellgelbe zähflüssige Substanz, welche man durch Abgiessen des Schwefelkohlenstoffs von dieser trennen kann. Die Masse nimmt sowohl, über Chlorcalcium als über Ätzkalk und über Schwefelsäure aufbewahrt, unter Entwicklung übelriechender Dämpfe, allmählig an Gewicht ab. Dieselbe ist in Wasser löslich, die Lösung reagirt alkalisch und wird durch Zusatz der minimalsten Säuremenge behufs Neutralisation unter Trübung der Flüssigkeit bald zersetzt.

<sup>1</sup> Annal. d. Chemie, Bd. CXXIV. 231.

Die mit dem Glasstabe aus dem Schwefelkohlenstoff hervorgeholte Substanz, wurde im Porcellantiegel 4 bis 6 Stunden lang über Ätzkalk aufbewahrt, gewogen und zur Natriumbestimmung benützt.

Es ergaben:

- I. 0·8060 Grm. Substanz, 0·2406 schwefelsaures Natron.  
 II. 0·2986 Grm. Substanz, 0·0862 schwefelsaures Natron.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_4H_7O_3S_2Na + C_2H_5 \cdot OH$
Na. . . . .	9·66	9·35	$\underbrace{\hspace{10em}}_{9\cdot74}$

Der Procentgehalt an Natrium entspricht also einem Natrium-glycerin-xanthogenat mehr ein Molekül Krystallisationsalkohol, welcher demnach mit dem Natriumglycerat in die Bildung des entsprechenden Xanthogenates eingegangen ist.

Das so entstandene Xanthogenat ist, wie schon oben angedeutet, viel mehr zersetzlich, als das mit dem von Krystallisationsalkohol befreiten Natriumglycerat dargestellte harzartige Xanthogenat, es löst sich sehr leicht im Wasser, wird aber selbst nach Zusatz nur der für das Neutralisiren berechneten Menge von verdünnter Essigsäure sehr bald trübe. Es verläuft daher auch die Bildung des Cuproglycerin-xanthogenates in diesem Falle nicht so glatt wie bei dem alkoholfreien Xanthogenate.

0·2080 Grm. Substanz verbrauchten von der  $\frac{1}{10}$  Normalkupferlösung (s. oben), deren 1 CC. = 0·0076 Schwefelkohlenstoff 9·0 CC.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_7O_3S_2Na + C_2H_5 \cdot OH$
CS <sub>2</sub> . . . . .	$\underbrace{\hspace{10em}}_{32\cdot2}$

Fügt man zur wässrigen Lösung des harzartigen Natrium-glycerin-xanthogenates Salzlösungen der schweren Metalle, dann entstehen je nach der Verschiedenheit der Metalle verschieden gefärbte Niederschläge. Nach Zusatz von neutralem Bleiacetat erhielten wir einen prachtvoll purpurrothen Niederschlag, der bald darauf in braunroth überging, mit Silbernitrat einen schwarzbraunen, mit Quecksilberchlorid einen schön licht-

gelben, in seiner Farbe für mehrere Stunden lang beständigen Niederschlag. Nach eintägigem Stehen haben sich sämtliche Niederschläge geschwärzt.

Wie schon oben erwähnt, haben wir zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Natriumsalz der Glycerinanthogensäure, die Bildung des Cuprosalzes derselben auf Zusatz von Kupfersulfat benützt. Die Beständigkeit des Glycerincuproxanthogenates liess uns dieses Salz besonders geeignet erscheinen, um auch die Zusammensetzung dieses Metallxanthogenates durch Analyse festzustellen.

Es wurde zu dem Behufe die Lösung des Natriumsalzes mit der berechneten Menge einer Essigsäure, deren 1 CC. = 0.01 Grm. Na, neutralisirt, und die oben genannte Lösung von Kupfersulfat so lange zufließen gelassen, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Ferrocyankalium den Überschuss an Kupfer anzeigte. Der rothbraune Niederschlag wurde auf dem Bunsen'schen Filter abgesaugt, zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und über Chlorcalcium im Exsiccator getrocknet. Wie wir später erfuhren, entsteht dasselbe Salz, wenn man zur wässerigen Lösung des Natriumglycerinanthogenates, Kupferlösung im Überschuss zusetzt.

Da das Cuproxanthogenat beim langen Waschen mit Alkohol sich theilweise zersetzt, haben wir schliesslich nur mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die so dargestellte Substanz stellt ein braunes glänzendes, nicht hygroskopisches Pulver dar. Von der über Chlorcalcium auch über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergaben:

- I. 0.2775 Grm. Substanz mit Bleichromat verbrannt, 0.2064 Grm. Kohlensäure und 0.0770 Grm. Wasser.
- II. 0.2085 Grm. Substanz, 0.1558 Grm. Kohlensäure und 0.0576 Grm. Wasser.
- III. 0.2076 Grm. Substanz, 0.0725 Grm. Kupferoxyd.
- IV. 0.5226 Grm. Substanz, 0.1793 Grm. Kupferoxyd.
- V. 0.2148 Grm. Substanz nach Pearson<sup>1</sup> mit Salpetersäure und Kaliumchlorat behandelt, 0.4312 schwefelsauren Baryt.

---

<sup>1</sup> Ztsch. f. analyt. Chemie. IX. 271.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	Berechnet für $C_8H_{14}O_6Cu_2S_4$
C . . . . .	20·3	20·4	—	—	—	20·8
H . . . . .	3·06	3·07	—	—	—	3·04
Cu . . . . .	—	—	27·9	27·4	—	27·95
S . . . . .	—	—	—	—	27·6	27·8

Das Cuproglycerin-xanthogenat ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, in verdünnten Säuren und Alkalien. Nach längerem Waschen mit Alkohol wird es allmählig zersetzt, durch concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure erst beim Erhitzen angegriffen, durch concentrirte Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Auch das krystallisationsalkoholhaltige zähflüssige Natrium-glycerin-xanthogenat gibt mit den Lösungen der schweren Metallsalze versetzt, Niederschläge von der gleichen Färbung wie das zuerst beschriebene Xanthogenat.

---

Bisnun ist noch kein Xanthogenat eines Alkohols der aromatischen Reihe dargestellt. Der in der Literatur als Phenyl-xanthogenamid bezeichnete Körper enthält nur ein S im Molekül und ist nach seiner Constitution Phenylsulfuraethan. Während des Schlusses dieser Arbeit, machten wir einen Versuch mit trockenem Natriumphenylat, welches am Rückflusskühler mehrere Tage lang mit Schwefelkohlenstoff bei 45° C. digerirt wurde. Wir erhielten ein krystallinisches, gelb gefärbtes, in Wasser lösliches Product, welches sich jedoch gegen Kupfersulfatlösung in quantitativer Beziehung in anderer Weise verhielt wie die bisnun bekannten Xanthogenate.

Wir haben die weitere Untersuchung dieser Verbindung begonnen und behalten uns vor, über die Resultate derselben in einer späteren Abhandlung zu berichten.

---